

УДК 544.77:622.33+622.693

Водоугольное топливо на основе органосодержащих сточных вод

Исследованы электрокинетические свойства и седиментационная устойчивость водоугольного топлива на основе углей марок А и Т. В качестве дисперсионной среды служили органосодержащие сточные воды. Исследовано влияние добавок углеродсодержащих наноматериалов – электроокисленного графита и шунгита на электроповерхностные свойства и стабильность полученных образцов ВУТ. Установлено, что введение электроокисленного графита и шунгита способствует возрастанию ξ -потенциала поверхности углей, что должно усилить диспергирование частиц дисперсной фазы в ВУТ. Седиментационная устойчивость ВУТ в присутствии углеродсодержащих наноматериалов увеличивается с 0,25 до 3–3,5 сут.

Ключевые слова: водоугольное топливо, антрацит, уголь, шунгит, ξ -потенциал, электроокисленный графит.

Контактная информация: talatala@i.ua

Топливо на основе водоугольной суспензии (ВУТ) в настоящее время – один из наиболее многообещающих энергоносителей, особенно в условиях острого энергетического кризиса в Украине. Для успешного использования ВУТ должно иметь характеристики, определяющие его применение в существующих тепло- и энергогенерирующих установках. Наряду с такими важнейшими характеристиками, как теплотворная способность, экономическая эффективность и экологическая безопасность весьма существенное значение приобретает стабильность ВУТ в течение определенного времени. Отличительной особенностью водоугольных суспензий топливного назначения является определенный набор реологических свойств (текучесть, пластичность, напряжение сдвига и т. п.), нежелательное изменение которых отрицательно сказывается на эксплуатационных свойствах ВУТ.

Перспективная сырьевая база для приготовления ВУТ – отработанные смазочные, охлаждающие суспензии, отходы пищевой, спиртовой и целлюлозно-бумажной промышленности и другие жидкие отходы, содержащие органические компоненты. Их очистка требует применения дорогостоящих адсорбционных, каталитических или мембранных технологий, в результате которой образуются значительные объемы трудноутилизируемых вторичных техногенных отходов [1, 2]. Альтернативный вариант, позволяющий эффективно решить проблему их утилизации, – использовать в качестве дисперсионной среды для водоугольного топлива. При этом органические вещества, содержащиеся в дисперсионной среде, во время сжигания ВУТ выделяют дополнительную теплоту, улучшая энергетические характеристики получаемого топлива [3, 4].

Водоугольное топливо на основе органосодержащих сточных вод представляет собой сложную коллоидную систему, регулирование свойств которой связано с целенаправленным влиянием на электроповерхностные свойства, определяемые взаимодействиями на грани-



А. С. МАКАРОВ,
доктор техн. наук
(ИКХХВ им. А. В. Думанского
НАН Украины)



Р. Е. КЛИЩЕНКО,
канд. хим. наук
(ИКХХВ им. А. В. Думанского
НАН Украины)



А. И. ЕГУРНОВ,
канд. техн. наук
(ЗАТ «АНА-темс»)



Т. А. ПАХАРЬ,
инж.
(ИКХХВ им. А. В. Думанского
НАН Украины)

це раздела фаз жидкость–твердое тело. Агрегативная и седиментационная устойчивость ВУТ зависит от электрического состояния поверхности, формирования поверхностного заряда и распределения потенциала в двойном электрическом слое, что, однако, не до конца исследовано и в настоящее время не поддается исчерпывающему коллоидно-химическому описанию из-за сложного взаимовлияния различных факторов на поверхностные явления в гетерогенных системах с анизотропной поверхностью. Установлено, что устойчивость водоугольной суспензии (ВУС) регулируется как зарядом поверхности, количественным и качественным отражением которого является ξ -потенциал, так и пространственно-структурными факторами [3].

Поверхностный заряд частиц угля возникает вследствие диссоциации активных групп поверхности или адсорбции активных компонентов из дисперсионной среды. Высококалорийные энергетические угли марок Т и А (тощие и антрациты) наряду с марками Д и Г представляют наибольший интерес как компоненты ВУТ. Однако получение стабильного высококонцентрированного (более 60 %) ВУТ на основе этих углей осложнено из-за гидрофобности и достаточно низкой зольности [2]. Один из способов гидрофилизации поверхности угля – введение добавок реагентов – модификаторов поверхности. Недостаток их применения состоит в необходимости в каждом случае эмпирически устанавливать оптимальные параметры (рН, температура, концентрация). Для углей с малоактивной гидрофобной поверхностью (антрациты, полуантрациты), слабоадсорбирующей полярные компоненты раствора, это не всегда эффективно. Кроме того, реагенты токсичны и удорожают конечный продукт.

Существует и другой подход, основанный на активации угольных частиц для повышения числа активных центров поверхности [4]. Путем активации различными способами можно увеличить как удельную поверхность углей, так и число активных центров поверхности. Особенно обещающе выглядят материалы на основе оксида графита, окисленных антрацита и шунгита с наноразмерными структурами, обладающими высокой удельной поверхностью и большим количеством активных поверхностных функциональных групп (ОН, С=О, СООН, СОН). Введение материалов такого рода должно усилить формирование устойчивой пространственной структуры ВУС и стабилизировать ее свойства во времени.

Целью работы было изучение влияния наноматериалов такого рода на электроповерхностные свойства ВУС с органосодержащими дисперсионными средами различного состава, а также на их седиментационную устойчивость.

Информацию о поверхностном заряде суспензий можно получить при изучении электрокинетических свойств водоугольной суспензии, на основе которых определить абсолютное значение и знак ξ -потенциала, а также их изменение под воздействием различных физико-химических факторов.

В качестве объекта исследования использовали ВУТ на основе углей месторождений Донбасса марок Т и А с массовой долей твердой фазы 60–70 %. Зольность исходных образцов угля марки А составила 0,7 % (образец № 1) и 5 % (№ 2), угля марки Т (№ 3) – 21 %. Кроме того, изучали водоспиртоугольные суспензии на основе сточных вод с массовой долей твердой фазы 60–62 % на основе антрацита зольностью 10 %, шунгита Зажогинского месторождения (Россия) с содержанием углерода 35 %, каменного угля марки Т зольностью 19,5 % из месторождений Украины (табл. 1). В качестве дисперсионной среды использовали сточные воды спиртзавода (см. табл. 1), содержащие сивушные масла, сточные воды после промывки автомобильных стекол (табл. 2) и модельные растворы, содержащие изопропанол и изобутанол, – алифатические спирты, широко применяемые в бытовой и промышленной химии. В состав ВУС вводили наноконпозиционные добавки – оксид графита и шунгит [5].

Электрокинетические эксперименты выполняли на установке и по методикам, приведенным в статье [6]. Оксид графита и окислительное модифицирование шунгита получали в электролизере. Электролитом служил раствор $4M\ H_2SO_4 + 1M\ Na_2SO_4$. При получении оксида графита в качестве катода и анода использовали кристаллический графит марки ГЭ-3 (ГОСТ 17022–81), при окислении шунгита – анод на шунгитовой основе. Анодное окисление проводили в диапазоне плотностей тока 30–40 А/м², ИК-спектроскопические исследования – на ИК-Фурье спектрометре Nicolet Avatar 360 FT-IR в диапазоне частот волн от 400 до 4000 см⁻¹.

Кривые изменения ξ -потенциала для исходных образцов антрацита (рис. 1) и угля марки Т (рис. 2) показали схожесть их электроповерхностных свойств. Свойства поверхности углей, характеризующихся высокой степенью метаморфизма, определяют поликонденсированные ароматические

Таблица 1

Концентрация компонента, мг/дм ³	Образцы составов дисперсионных сред для приготовления ВУС			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
-SO ₄ ²⁻	3,5	-	2,8	2,7
-Cl ⁻	1,8	-	4,5	4,8
-CO ₃ ²⁻	-	490	-	-
Пентанол-2	11340	-	-	-
Пропанол-2	350	8280	12460	-
Бутанол-2	980	-	-	10860
Уксусная кислота	550	-	-	-
Этанол	320	-	-	-
Морфолин	-	79	-	-
pH	4,84	8,71	6,88	6,83

структуры с небольшим по сравнению с менее метаморфизированными углями количеством функциональных групп [3]. В данной работе рассмотрены образцы углей высокой зольности (>10 %), поэтому существенный вклад в заряд их поверхности вносит неорганическая составляющая. Основными потенциалопределяющими ионами для этих углей являются Н⁺- и ОН⁻-ионы, локализованные как в угольной матрице, так и в неорганической составляющей угольной структуры.

В сильноокислой области заряд исследованных углей положительный в основном вследствие адсорбции Н⁺-ионов из дисперсионной среды. Изоэлектрическая точка для всех изучаемых образцов – в диапазоне рН 3,5...4,5. При возрастании рН заряд поверхности становится отрицательным из-за роста диссоциации поверхностных функциональных групп – доноров Н⁺-ионов, достигая абсолютных значений 40–60 мВ при рН = 10 (см. рис. 1, 2).

В образцах ВУТ, приготовленных на сточных водах, характер кривых принципиально не изменяется, однако абсолютные значения ξ-потенциала заметно смещаются как в сильноокислой, так и в сильнощелочной областях. Это связано с наличием органических компонентов (алифатические спирты) в дисперсионной фазе ВУС на основе составов № 1–4. Присутствие органических компонентов в дисперсионной среде способствует уменьшению диссоциации поверхностных активных групп и адсорбции ионов из растворов, что приводит к уменьшению поверхностного заряда. Кроме того, крупные молекулы органических соединений экранируют активные центры поверхности углей.

Седиментационная устойчивость ВУС, приготовленных из антрацита и угля марки Т с использованием дисперсионной среды образцов № 1–4, составляет всего от 0,5 до 1,5 сут, что мало для приготовления ВУТ (табл. 2). Выпавшие осадки углей трудно поддаются повторному диспергированию. Очевидно,

Таблица 2

Состав ВУС		рН	Седиментационная устойчивость, сут
Дисперсная фаза	Дисперсионная среда		
Антрацит	1	5,56	0,25
Уголь марки Т	1	5,81	0,20
Антрацит	2	8,35	0,25
Уголь марки Т	2	8,18	0,35
Антрацит + шунгит	1	5,62	3,25
Антрацит + шунгит	2	8,29	3,5
Антрацит + шунгит	4	6,78	3,5
Уголь марки Т+электроокисленный графит	1	5,51	3,0
Уголь марки Т+электроокисленный графит	2	8,42	3,0
Уголь марки Т+электроокисленный графит	3	7,25	3,5

Примечания: 1. В графе «Дисперсионная среда» приведены номера образцов из табл. 1. 2. Массовая доля твердого вещества (концентрация) суспензии 60 %.

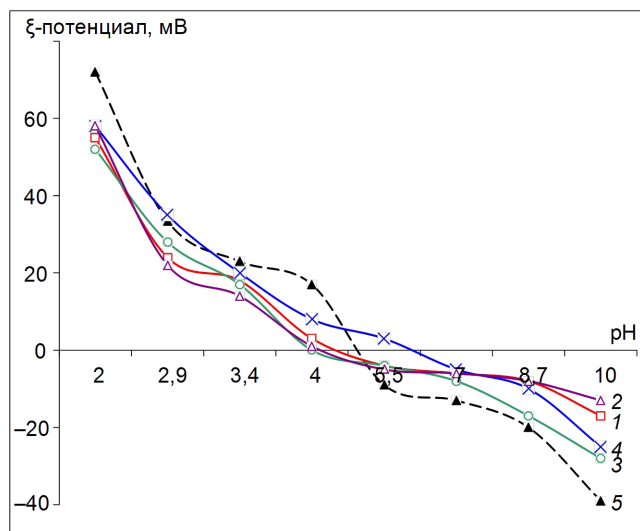


Рис. 1. Изменения ξ -потенциала частиц антрацита в дисперсионных средах, состав которых указан в табл. 1 (кривые 1–4), и воде (кривая 5), в зависимости от pH дисперсионной среды.

но, агрегативная и седиментационная устойчивость частиц ВУС, определяемая в основном электростатическим взаимодействием и структурно-механическим фактором (ионно-сольватный механизм) недостаточна [4]. Как видно из рис. 1 и 2 ξ -потенциал частиц антрацита и угля марки Т в диапазоне pH 3...9 не превышает 20 мВ по абсолютному значению и недостаточен для электростатиче-

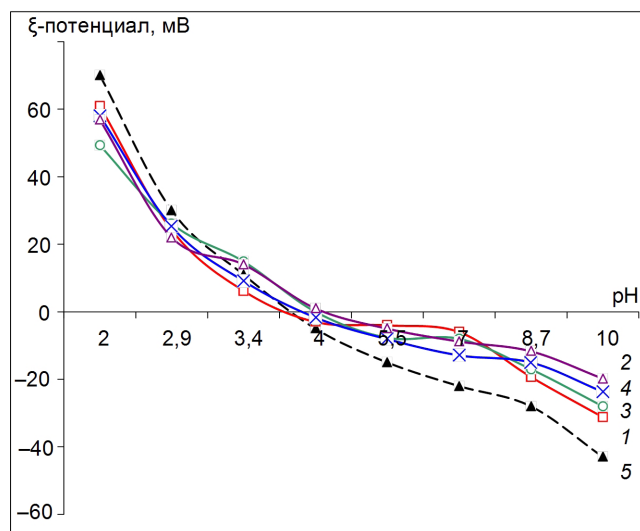


Рис. 2. Изменения ξ -потенциала частиц угля марки Т в дисперсионных средах, состав которых указан в табл. 1 (кривые 1–4) и воде (кривая 5), в зависимости от pH дисперсионной среды.

ской стабилизации сравнительно крупных (40–300 мкм) частиц ВУС. Увеличение поверхностного и ξ -потенциала возможно только при введении хорошо адсорбируемых добавок, при этом ξ -потенциал будет способствовать стабилизации высокодисперсной фракции угля.

Исследовано также электрокинетическое поведение ВУС, дисперсная фаза которых включала смеси антрацит–шунгит, антрацит–электроокисленный графит, уголь марки Т–шунгит и уголь марки Т–электроокисленный графит. Компоненты смешивали в соотношении 20 : 1. Шунгит имеет структуру, состоящую из каркаса, образованного частицами силикатных минералов размерами от 0,1 до 10 мкм (наиболее вероятный размер менее 1 мкм) довольно равномерно распределенными среди углеродного вещества. При электроокислении происходит диспергирование графита и шунгита и образуются наноразмерные частицы с хорошо развитыми активными центрами и удельной поверхностью порядка сотен $\text{м}^2/\text{г}$.

При анодном окислении графита и шунгита атомы кислорода внедряются в кристаллическую структуру минералов, межплоскостные расстояния графитовых слоев расширяются и увеличивается способность адсорбировать воду и полярные органические вещества (спирты и т. п). Кроме того, при анодном окислении углеродных материалов формируются дополнительные активные центры в виде полярных функциональных групп (фенольных, карбоксильных, гидроксильных и т. п).

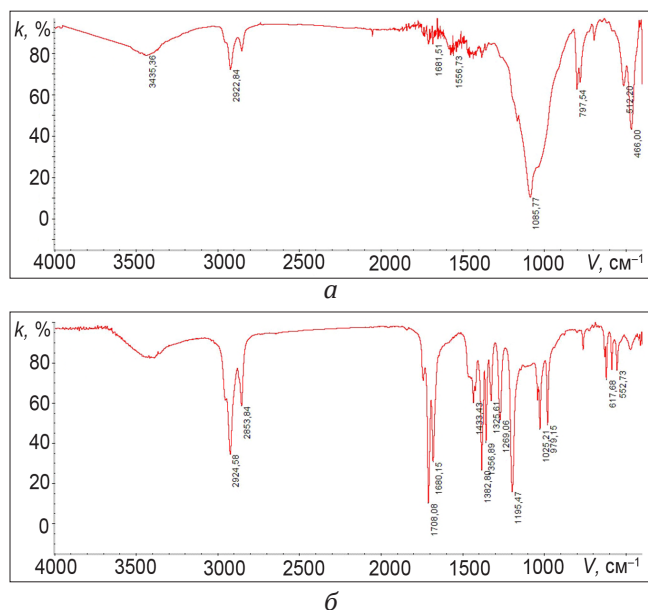


Рис. 3. Зависимость пропускания k от волнового числа V : а и б – ИК-спектры антрацита и смеси антрацит–шунгит (1:1).

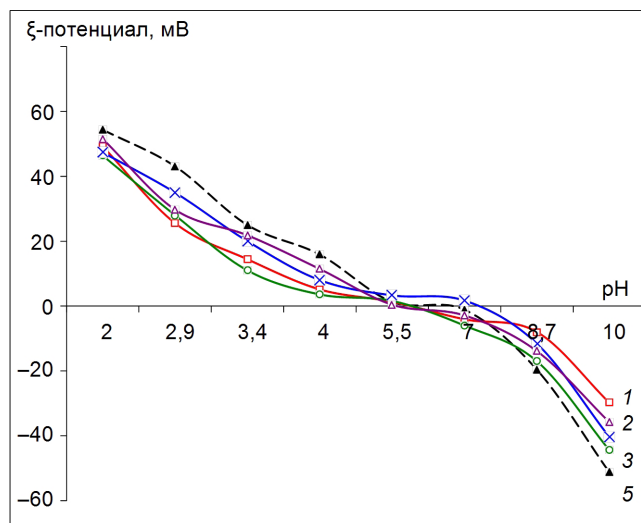


Рис. 4. Изменения ξ -потенциала частиц смеси антрацит-электроокисленный графит в дисперсионных средах, состав которых указан в табл. 1 (кривые 1–4) и воде (кривая 5), в зависимости от pH дисперсионной среды.

Наличие большого количества поверхностных функциональных групп подтверждается и данными ИК-спектроскопии. На ИК-спектре образца № 1 (рис. 3, а) присутствуют полосы поглощения, характерные для алифатических углеводородов $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ группы (2922 , 2852 см^{-1}), гидроксильных групп (3435 см^{-1}), а также для неорганических соединений (1085 , 797 , 778 , 694 , 512 , 466 см^{-1}), в частности, оксида кремния (1085 см^{-1}).

На ИК-спектре образца № 2 (см. рис. 5, б) наблюдаются полосы поглощения, характерные для алифатических углеводородов $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ группы (2924 , 1433 , 2853 , 1356 см^{-1}), гидроксильных групп (3435 , 1382 , 1325 , 1269 , 1039 и 1025 см^{-1}), карбоксильных групп (1740 , 1708 , 1680 см^{-1}), а также для неорганических соединений (617 , 552 , 470 см^{-1}). Наличие неорганических соединений связано с включением шунгита в состав смеси, что дает дополнительные активные группы на поверхности. Неорганические вещества (шунгитовая составляющая) имеют большую поглощающую способность в ИК-спектре. В то же время не исключена агрегация наночастичек шунгита на поверхности антрацита.

Кривые изменения ξ -потенциала для смесей (рис. 4, 5) антрацит-электроокисленный графит (рис. 4) и уголь марки Т-шунгит (дисперсионная фаза-вода, пунктирные линии) и составы № 1–4 (см. табл. 1) демонстрируют изменения заряда поверхности при введении углеродистых наноматериалов.

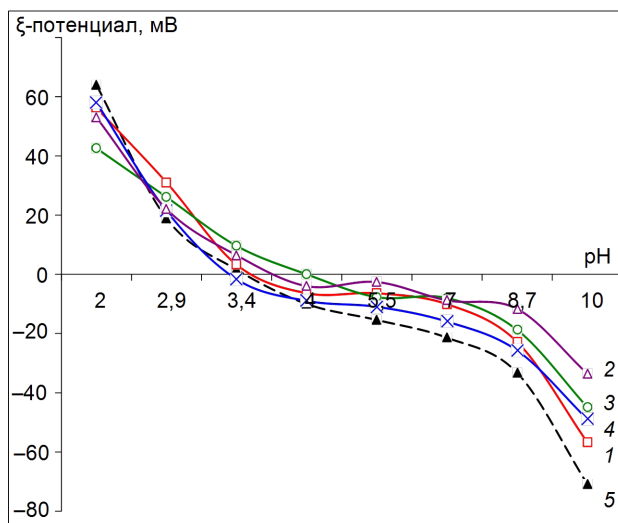


Рис. 5. Изменения ξ -потенциала частиц смеси уголь марки Т – шунгит в дисперсионных средах, состав которых указан в табл. 1 (кривые 1–4) и воде (кривая 5), в зависимости от pH дисперсионной среды.

В щелочной области наблюдается существенное возрастание ξ -потенциала, абсолютные значения достигают 40 – 60 мВ. Это объясняется тем, что в углеродсодержащих наноматериалах количество функциональных поверхностных групп, способных генерировать протоны в дисперсионную среду и обеспечивать отрицательный заряд поверхности в углеродсодержащих наноматериалах, существенно больше, чем в чистых антраците и угле. Это должно способствовать седиментационной устойчивости ВУС.

Выводы. Разветвленная наноструктура с большим числом функциональных групп и активных центров повышает реологические свойства ВУТ на их основе. Седиментационная устойчивость таких водоспиртуугольных суспензий значительно улучшается по сравнению с обычными суспензиями углей в органоминеральных сточных водах. Применение в составах, приготовленных на основе антрацита с добавлением сивушного масла, высокодисперсных органических нанокомпонентов (шунгит и электроокисленный графит) позволило решить проблему использования сточных вод. Кроме того, углеродсодержащие наноматериалы при сгорании ВУТ дают дополнительную теплоту (калорийность увеличивается на 15%), они способны вследствие разветвленной наноструктуры формировать в суспензии устойчивые пространственные структуры и служить катализаторами горения. При этом увеличивается степень сжигания и уменьшаются выбросы токсичных продуктов неполного сгорания углей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Макаров А. С.* Колоїдно-хімічні методи отримання палива на основі відходів вуглезбагачення / А. С. Макаров, О. М. Кобітович, Д. П. Савіцький, О. І. Єгурнов // Вісник НАН України. – 2009. – № 1. – С. 56 – 67.
2. *Makarov A. S.* The impact of the water salt content on the properties of coal-aqueous suspensions / A. S. Makarov, R. E. Klishchenko, V. A. Zavgorodnii (and others) // Journal of Water Chemistry and Technology. – December 2011. – Vol. 33. – № 6. – P. 357–362.
3. *Makarov A. S.* Utilization of industrial wastewater in production of coal-water fuel / A. S. Makarov, S. D. Boruk,

- A. I. Egurnov (and others) // Journal of Water Chemistry and Technology. – July 2014. – Vol. 36. – №. 4. – P. 180–183.
4. *Макаров А. С.* Вплив складу водноспиртових дисперсійних середовищ на електрокінетичні і реологічні властивості композиційних водовугільних суспензій / А. С. Макаров, Р. Є. Клищенко, О. А. Коновал // Наукові вісті НТУУ КПІ. – 2013.– № 3 (89). – С. 127–132.
5. *Клинин Ю. К.* Структура углеродов шунгита и возможности существования в нем фуллеренов // Химия твердого топлива. – 2002. – № 1. – С. 20–28.
6. *Макаров А. С.* Влияние поверхностной модификации силосаном на электрокинетические свойства ВУТ на основе углей марок А и Т / А. С. Макаров, А. И. Егурнов, Р. Е. Клищенко // Уголь Украины. – 2014. – № 7. – С. 41–45.

Петр Тимофеевич Скляр

14 января 2015 г. на 86 году жизни скончался крупный специалист, кандидат технических наук, начальник отдела института «УкрНИИУглеобогащение», всемирно признанный ученый, один из основателей Международной теории и практики опробования углей и угольной продукции, талантливый исследователь Петр Тимофеевич Скляр.

П. Т. Скляр родился 20 июня 1929 г. в с. Поповка Каневского района Черкасской области. Трудовую деятельность начал уборщиком породы на шахтах г. Донецка – «Смолянка» и № 14–15 «Пески». В 1950 г. окончил Донецкий горнообогатительный техникум, работал младшим, затем старшим научным сотрудником, руководителем группы в институте «ДонУГИ» и одновременно учился в Донецком промышленном институте.

В институте «УкрНИИУглеобогащение» Петр Тимофеевич – с 1958 г., возглавлял структурные подразделения по вопросам механизации опробования, исследования и стандартизации углей, был руководителем и непосредственным исполнителем устройств для механизации, автоматизации, опробования и контроля качества угля.

С 1994 г. П. Т. Скляр назначен председателем Технического комитета Украины по стандартизации ТК-92 «Уголь и продукты его переработки», руководил разработкой общесоюзных, международных и стандартов Украины по исследованию углей. Как член Международного комитета по стандартизации ТК-27 он при-



нимал участие в создании более 100 международных стандартов ISO, был почетным энергетиком Украины, членом Американского института инженеров-химиков.

За весомый личный вклад в обеспечение развития угольной промышленности его деятельность отмечена наградами, среди которых ордена «За заслуги» III степени и «Знак Почета», медали «За доблестный труд», «За успехи в развитии народного хозяйства ВДНХ СССР», «Ветеран труда», знаки «Шахтерская слава» трех степеней и «Шахтерская доблесть» III степени, «За заслуги в стандартизации», а также удостоен звания «Почетный

энергетик Украины».

П. Т. Скляр награжден призом ЮНЕСКО «За мир во всем мире», золотой медалью Кембриджского университета, орденом Международного биографического центра «Международный посланник», ему присвоено звание академика Американского биографического института.

Редакционная коллегия и редакция журнала «Уголь Украины», товарищи, друзья выражают глубокое соболезнование семье, родным и близким Петра Тимофеевича.

Светлая память о Петре Тимофеевиче Скляре навсегда сохранится в сердцах коллег и всех людей, знавших этого целеустремленного, опытнейшего специалиста, профессионала, мудрого руководителя, всегда открытого для общения человека и всеми уважаемого учителя в широком значении этого слова.