

Свойства водоугольного топлива на основе сточных вод, содержащих органические примеси с добавками электроокисленных углей

Изучено влияние добавок электроокисленных антрацита и тощего угля на физико-химические и технологические свойства водоугольных суспензий. Установлено, что применение таких добавок позволяет увеличить седиментационную устойчивость суспензий. Использование промышленных и бытовых сточных вод, загрязненных преимущественно органическими соединениями, дает возможность получать высокоэффективные водоугольные суспензии. Одновременно повышается калорийность суспензий, снижаются выбросы вредных веществ в окружающую среду и решается проблема утилизации сточных вод.

Ключевые слова: водоугольные суспензии, каменный уголь, электроокисленный уголь, антрацит, сточные воды, электрокинетический потенциал.

Контактная информация: talatala@i.ua

Постановка проблемы. Один из способов повышения энергетической эффективности водоугольного топлива – использование в качестве дисперсионной среды жидких отходов, содержащих органические примеси. В состав сточных вод обычно входят минеральные масла, растворители, спирты, жиры и другие органические соединения [1]. Их очистка с использованием дорогостоящих адсорбционных, мембранных или каталитических технологий приводит к формированию вторичных техногенных отходов [1] и часто не дает необходимых результатов. Альтернативой является термическая утилизация сточных вод, содержащих органические примеси (далее – сточные воды), путем их сжигания в печах, горелках и разных установках. Суть ее заключается в том, что сточные воды распыляются до мелкодисперсного состояния и впрыскиваются в факел, образуемый при сжигании газообразного или жидкого топлива. В такой технологии используются печи термического разложения или форсунки-распылители (огневой метод) [2]. Недостатки – дороговизна производства и эксплуатации печей термического разложения, высокие затраты энергоресурсов при использовании огневого метода.

Возможен также вариант комплексного использования сточных вод в качестве дисперсионной среды для водоугольного топлива. Органические вещества, содержащиеся в дисперсионной среде, повышают калорийность этого вида топлива [3]. В отличие от технологий термического разложения и сжигания в факеле, в которых большая часть энергии рас-



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)

ходуется на испарение воды, при сгорании водоугольного топлива вода катализирует горение. При этом выбросы в окружающую среду токсичных продуктов сгорания снижаются, экономический эффект от использования топлива увеличивается.

Водоугольное топливо на основе сточных вод представляет собой сложную коллоидную систему, свойства которой определяются как свойствами поверхности угля, так и компонентным составом и концентрацией веществ в вводной фазе. Агрегативная и седиментационная устойчивость этого топлива зависят от электрического состояния поверхности, определяемого формированием поверхностного заряда, а также от распределения потенциала в двойном электрическом слое вследствие адсорбционно-сольватных взаимодействий ионов из раствора и активных центров поверхности. Эти процессы недостаточно исследованы и в настоящее время не поддаются исчерпывающему коллоидно-химическому описанию из-за сложного взаимовлияния разных факторов на поверхностные явления в гетерогенных системах с анизотропной поверхностью. Регулирование свойств водоугольной суспензии связано с целенаправленным воздействием на электроповерхностные свойства, определяемые взаимодействиями на границе раздела фаз жидкость–твёрдое тело. Установлено, что устойчивость водо-

угольной суспензии регулируется не только зарядом поверхности, количественным и качественным отражением которого является ζ -потенциал, но и пространственно-структурными факторами [3].

Поверхностный заряд частиц угля возникает вследствие диссоциации активных групп поверхности и адсорбции активных компонентов из дисперсионной среды. Добавляя реагенты – модификаторы поверхности, можно достичь требуемых свойств водоугольного топлива. Недостаток такого подхода – необходимость в каждом случае эмпирически устанавливать оптимальные параметры их использования (рН, температура, концентрация). Для углей с малоактивной гидрофобной поверхностью, слабо адсорбирующей добавки, этот метод недостаточно эффективен.

Существует и другой подход, основанный на активации угольных частиц для увеличения количества активных центров поверхности [4, 5]. Так, авторы работы [6] в состав водоугольной суспензии вводили добавки углеродсодержащих наноматериалов, вследствие чего седиментационная устойчивость суспензий существенно повышалась. Однако такие добавки достаточно дорогие, поэтому интерес представляет электрохимическое модифицирование поверхности собственно угля, например путем анодного окисления.

Цель исследования – изучение влияния добавок электрохимически окисленных углей на электроповерхностные свойства водоугольной суспензии с дисперсионными средами разного состава, а также на их седиментационную устойчивость.

Объектом исследования были водоспиртоугольные суспензии на основе сточных вод, состав которых приведен в табл. 1, с массовой долей твёрдой фазы 65 %. Твёрдой фазой служили антрацит зольностью 10 % и каменный уголь марки Т зольностью 19,5 % из месторождений Украины. В качестве дисперсионной среды использовали сточные воды спиртзавода, содержащие сивушные масла (образец № 1); сточные воды после промывки автомобильных стекол (образец № 2) и модельные растворы, содержащие алифатические спирты – изопропанол (образец № 3) и изобутанол (образец № 4), широко используемые в составах бытовой и промышленной химии.

Таблица 1

Компонент; рН	Концентрация, мг/дм ³ , компонентов в дисперсионной среде состава			
	№ 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	–	–
рН	4,84	8,71	6,88	6,83

Методика исследования. Электрокинетические эксперименты проводили на установке и по методикам, приведенным в статьях [7, 8]. Образцы изготавливали полусухим прессованием из порошков исходного угля и графита, взятых в соотношении 2:1. Графит вводили для увеличения электропроводности угольного анода. Электрохимически модифицированные антрацит и уголь марки Т подготавливали анодным окислением образцов. Окисление сопровождалось разрушением анода с образованием тонкодисперсного углеродсодержащего осадка, который отфильтровывали и вводили как добавку в водоугольную суспензию. Электролитом служил раствор H_2SO_4 концентрацией 250 г/л. При получении оксида графита в качестве катода и анода использовали кристаллический графит марки ГЭ-3 (ГОСТ 17022-81). Анодное окисление проводили в диапазоне плотностей тока 40–45 A/m^2 . Расход электроэнергии составил 3,8–4,1 кВт·ч на килограмм угля.

Результаты исследования и их обсуждение. Установлено, что электрокинетические свойства исходных образцов антрацита (рис. 1, а) и угля марки Т (рис. 1, б) в дисперсионных средах, состав которых указан в табл. 1 (кривые 1–4), и воде (кривая 5) не показывают существенных различий. Высокая степень метаморфизма углей выражается в относительно однородной поверхности, состоящей из поликонденсированных ароматических струк-

тур с небольшим, по сравнению с менее метаморфизированными углями, количеством функциональных групп [3]. В сильноокислой области заряд поверхности исследованных углей является положительным вследствие адсорбции H^+ -ионов из дисперсионной среды. При возрастании pH увеличивается диссоциация поверхностных функциональных групп – доноров H^+ -ионов; в диапазоне pH 3,5–4,5 заряд поверхности становится отрицательным, достигая абсолютных значений 40–60 мВ при pH 10 (см. рис. 1).

В образцах водоугольного топлива, приготовленных на сточных водах, абсолютные значения ξ -потенциала несколько уменьшаются как в сильноокислой, так и в сильнощелочной областях. Характер кривых принципиально не изменяется, что связано с наличием органических компонентов (алифатические спирты) в дисперсионной среде водоугольных суспензий на основе составов № 1–4. С одной стороны, органические компоненты в дисперсионной среде снижают ее диэлектрическую проницаемость и вызывают ослабление диссоциации поверхностных активных групп и адсорбцию ионов из растворов, что приводит к уменьшению поверхностного заряда. С другой стороны, крупные органические молекулы экранируют активные центры поверхности углей.

Как показали исследования, водоугольные суспензии, приготовленные из антрацита и угля

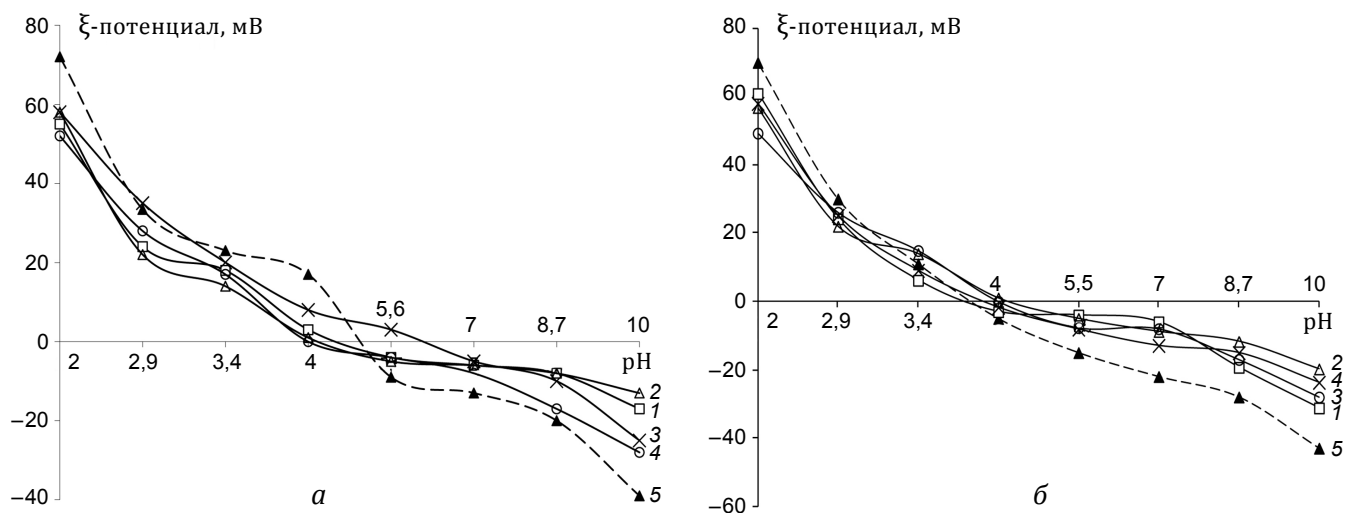


Рис. 1. Изменения ξ -потенциала частиц антрацита (а) и угля марки Т (б) в дисперсионных средах № 1–4, состав которых приведен в табл. 1 (кривые 1–4), и воде (кривая 5) в зависимости от pH дисперсионной среды.

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ВИДЫ ТОПЛИВА

Таблица 2

Состав водоугольной суспензии		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 + электроокисленный антрацит	1	5,37	4,0
Антрацит + электроокисленный антрацит	2	7,98	5,0
Антрацит + электроокисленный антрацит	3	6,89	4,0
Уголь марки Т + электроокисленный уголь	1	5,51	5,0
Уголь марки Т + электроокисленный уголь	2	8,42	5,0
Уголь марки Т + электроокисленный уголь	3	7,25	6,0

Примечания: 1. В графе «Дисперсионная среда» приведены номера образцов из табл. 1. 2. Массовая доля твердого вещества (концентрация) суспензии составляет 65 %.

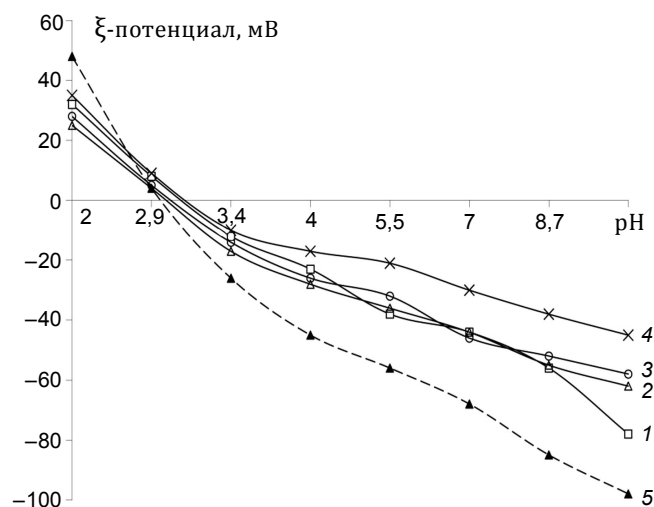


Рис. 2. Изменения ξ -потенциала частиц смеси антрацит-электроокисленный антрацит в дисперсионных средах, состав которых приведен в табл. 1 (кривые 1–4), и воде (кривая 5) в зависимости от рН дисперсионной среды.

марки Т с использованием дисперсионных сред из образцов № 1–4, седиментационно неустойчивы (табл. 2). Их стабильность составляет от 0,5 до 1,5 сут, а этого совершенно недостаточно для приготовления водоугольного топлива. Как видно из рис. 1, а, б, абсолютное значение ξ -потенциала частиц антрацита и угля марки Т в диапазоне рН 4,8–8,7 не превышает 20 мВ. Этого недостаточно для электростатической стабилизации сравнительно крупных (40–300 мкм) частиц водоугольной суспензии. Повысить ее агрегативную и седиментационную устойчивость можно введением в дисперсионную среду добавок стабилизаторов. Хорошо зарекомендовали себя такие стабилизаторы водоугольных суспензий, как лигносульфонаты натрия, кальция и магния, сульфированные производные нафталина и меламин С-3, НФ, Дофен и MELMENT [3, 4]. Однако эти стабилизаторы чувствительны к изменениям рН, ионного состава раствора и типа угля.

Исследовано также электрокинетическое поведение водоугольных суспензий, дисперсная фаза которых состояла из смесей антрацит-электроокисленный антрацит (рис. 2) и уголь марки Т-электроокисленный уголь марки Т (рис. 3). Компоненты смешивались в соотношении 5:1. Анодное окисление углей по аналогии с анодным окислением графита должно приводить к формированию боль-

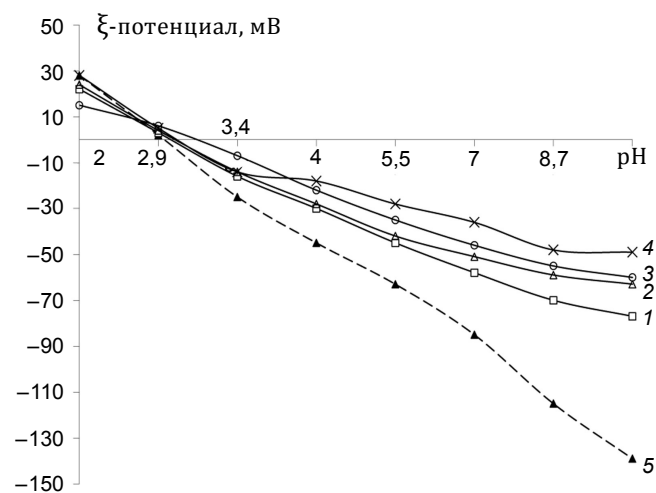


Рис. 3. Изменения ξ -потенциала частиц смеси уголь марки Т-электроокисленный уголь марки Т в дисперсионных средах, состав которых приведен в табл. 1 (кривые 1–4), и воде (кривая 5) в зависимости от рН дисперсионной среды.

шого количества дополнительных активных центров в виде полярных функциональных групп (фенольных, карбоксильных, гидроксильных и т. п.).

Кроме того, возможно внедрение атомов кислорода в кристаллическую структуру минералов, вызывающее расширение межплоскостных расстояний слоев угля, что обуславливает увеличение его удельной поверхности. При этом возрастает адсорбция компонентов из раствора. Разветвленная поверхность частиц угля повышает его реакционную способность во время горения водоугольной суспензии, положительно влияющую на калорийность и полноту сжигания суспензионного топлива.

Кривые изменения ξ -потенциала для смесей антрацит-электроокисленный антрацит (см. рис. 2) и уголь марки Т-электроокисленный уголь (см. рис. 3) в дисперсионных средах, состав которых указан в табл. 1 (кривые 1–4), и воде (кривая 5) значительно отличаются от кривых исходных образцов (см. рис. 1) прежде всего сдвигом ξ -потенциала в отрицательную область, что больше характерно для изменений ξ -потенциала менее метаморфизированных углей. Это связано с тем, что в процессе электроокисления значительно возросло количество дополнительных активных центров в виде полярных функциональных групп (фенольных, карбоксильных, гидроксильных и т. п.).

Наблюдается также и существенный рост абсолютных значений ξ -потенциала, достигающих в щелочной области 80–100 мВ для антрацита и 130–150 мВ для угля марки Т для суспензий, приготовленных на воде. В суспензиях, содержащих органические компоненты, ξ -потенциал также возрастает, хотя и не так существенно, по указанным причинам. Соответственно увеличивается электростатическое отталкивание частиц угля и растет седиментационная устойчивость суспензии (см. табл. 2). Суспензии, приготовленные на основе смеси антрацита с электроокисленным антрацитом, стабильны в зависимости

от состава в течение 4–5 сут, устойчивость суспензий на угле марки Т достигает 5–6 сут.

Выводы. Введение в водоугольное топливо порошков электроокисленных антрацита и тощего угля увеличивает абсолютные значения ξ -потенциала водоугольных суспензий на их основе. Седиментационная устойчивость таких водоспиртоугольных суспензий значительно улучшается по сравнению с обычными суспензиями углей в сточных водах, содержащих органические примеси, и достигает 5–6 сут без добавления стабилизаторов. Кроме того, высокодисперсные добавки повышают реакционную способность суспензий, их калорийность и полноту сжигания суспензионного топлива.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гончарук В. В. Наука о воде / В. В. Гончарук. – К.: Наук. думка, 2010. – 512 с.
2. Созонов Н. А. Горизонтальные факельные установки ООО «ТюменНИИгипрогаз» / Н. А. Созонов, А. В. Белобородов, Д. В. Теньковский // Экспозиция Нефть Газ. – 2012. – № 4. – С. 32–33.
3. Макаров А. С. Влияние солевого состава воды на свойства водоугольных суспензий / А. С. Макаров, Р. Е. Клищенко, В. А. Завгородний, Е. В. Макарова // Химия и технология воды. – 2011. – Т. 33, № 6. – С. 601–611.
4. Получение и характеристики водоугольного топлива на основе кислых и щелочных сточных вод / А. С. Макаров, А. А. Борук, А. И. Егурнов [и др.] // Химия и технология воды. – 2014. – Т. 36, № 4. – С. 333–340.
5. Макаров А. С. Влияние поверхностной модификации на электроповерхностные свойства водоугольных суспензий на основе антрацита / А. С. Макаров, Р. Е. Клищенко, Е. В. Макарова, И. И. Токарев // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2012. – № 1. – С. 10–15.
6. Макаров А. С. Водоугольное топливо на основе органосодержащих сточных вод / А. С. Макаров, Р. Е. Клищенко, А. И. Егурнов, Т. А. Пахарь // Уголь Украины. – 2015. – № 1–2. – С. 73–78.
7. Mishchuk N. pH regulation as a method of intensification soil electroremediation / N. Mishchuk, B. Kornilovich, R. Klishchenko // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2007. – № 306. – P. 171–179.
8. Электрохимическая дезактивация радиоактивно загрязненных глиносодержащих шламов / К. Абрюзесе, Б. Ю. Корнилович, Н. А. Мишук [и др.] // Химия и технология воды. – 2004. – Т. 26, № 3. – С. 247–259.