

В.Г. САМОЙЛИК, канд. техн. наук, **Е.И. НАЗИМКО**, д-р техн. наук
(Украина, Донецк, Донецкий Национальный Технический Университет)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ АПОЛЯРНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ТЕКУЧЕСТЬ ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами. В последнее время возник интерес к поведению водоугольных суспензий в связи с поиском альтернативных видов энергоресурсов [1-4]. Повышенный интерес к водоугольному топливу вызван ростом цен на нефть и нефтепродукты и ограниченностью запасов этого сырья. Водоугольные смеси широко изучаются в различных странах мира, так как они могут заменить и традиционное пылевидное топливо, перед которым имеют ряд существенных преимуществ. Особенности горения водоугольного топлива позволяют относить его к разряду экологически чистых видов топлива. При сжигании угля в виде водоугольной суспензии увеличивается скорость выгорания углерода, снижаются выбросы вредных веществ в атмосферу и образование оксидов азота.

Для обеспечения конкурентоспособности водоугольного топлива с жидким топливом и сухим углем его характеристики должны удовлетворять следующим основным требованиям. Топливо должно иметь высокую концентрацию угля в дисперсионной среде (не менее 63-65%). Суспензия должна иметь агрегативную устойчивость при низкой эффективной вязкости и напряжении сдвига (менее 1Па*с при градиенте скорости сдвига 9с^{-1} и менее $5\text{-}10\text{Н/м}^2$, соответственно). Система должна быть седиментационно устойчивой при наличии частиц твердой фазы с максимальным размером до 0,25-0,3мм.

Высокая дисперсность и концентрация твердой фазы дают основание относить водоугольное топливо к классу высоко концентрированных дисперсных систем (ВКДС). Свойства таких систем в значительной степени определяются прочностью их коагуляционных структур.

В связи с этим актуальной является проблема создания такого топлива и изучения его свойств как заменителя нефти и мазута.

Анализ исследований и публикаций. В ходе исследований установлено, что прочность структуры в высоко концентрированной дисперсной системе определяется прочностью единичных контактов, зависящих от баланса сил, которые возникают при взаимодействии частиц [5, 6]. Современная теория ДЛФО рассматривает расклинивающее давление, возникающее в тонкой прослойке жидкости между сближающимися частицами, как препятствующее или способствующее коагуляционному контакту между ними. При отсутствии химических реагентов в дисперсной системе величина расклинивающего давления определяется известной зависимостью:

$$P(h) = P_e(h) + P_m(h) + P_s(h), \quad (1)$$

где $P_e(h)$ – электростатическая сила отталкивания, обусловленная взаимным перекрытием жвойных электрических слоев; $P_m(h)$ – молекулярная составляющая, определяющаяся силами притяжения Ван-дер-Ваальса, $P_s(h)$ – структурная составляющая, связанная с образованием граничных слоев растворителя с особой структурой.

При введении химических реагентов в высоко концентрированную дисперсную систему баланс сил между взаимодействующими частицами изменяется в связи с появлением в уравнении (1) новой составляющей – адсорбционной $P_a(h)$. Эта составляющая характеризует силы, возникающие при перекрытии адсорбционных слоев, и может значительно влиять на агрегативную устойчивость частиц твердой фазы.

Закрепление на угле аполярного реагента экранирует поверхность частиц, препятствуя их коагуляции в положении ближнего и дальнего энергетического минимумов. Однако, высокая поверхностная энергия аполярных реагентов на границе с водой ($\sigma > 35-50$ мДж/м²) не исключает возможности слипания частиц за счет взаимодействия самих адсорбционных слоев реагента.

В связи с тем, что поверхность капель аполярных реагентов практически электронейтральна, то величина расклинивающего давления, возникающего между сближающимися омасленными частицами, будет определяться в основном молекулярной и структурной составляющими.

Экспериментально установлено, что в прослойках, ограниченных гидрофобными поверхностями, возникает ориентация молекул воды параллельно поверхности [7]. Такое расположение молекул воды приводит к снижению плотности вблизи поверхности фаз и повышает подвижность молекул в тангенциальном направлении. Последнее можно интерпретировать как снижение вязкости граничных слоев.

В связи с тем, что вблизи гидрофобной поверхности плотность воды понижена, давление на эту поверхность P будет меньше давления P_o в объеме воды. В результате структурная составляющая расклинивающего давления будет иметь отрицательный знак, т.к. $P_s(h) = P - P_o$. Таким образом, при взаимодействии омасленных частиц расклинивающее давление отрицательно, что определяет возможность их сцепления через прослойку аполярного реагента по коалесцентному механизму.

Из приведенных данных следует, что омасливание поверхности угольных частиц флотационными реагентами-собирателями способствует агрегативной неустойчивости дисперсий угля в воде. Это будет сказываться на реологических свойствах суспензий, особенно в области концентраций твердой фазы, близких к значениям второй критической концентрации структурообразования, характерных для водоугольного топлива. При этом уменьшение свободной поверхности частиц в результате образования углемасляных агрегатов будет отрицательно сказываться на эффективности действия реагентов-пластификаторов.

Постановка задачи. Цель работы – экспериментальные исследования реологических характеристик высоко концентрированных водоугольных суспензий в присутствии аполярных реагентов.

Изложение материала и результаты. Водугольные суспензии представляют собой неньютоновские псевдопластические жидкости, вязкость которых не постоянна и является функцией напряжения сдвига. Для определения влияния аполярных реагентов на текучесть ВУС определялась связь между реологическими характеристиками дисперсных систем и интенсивностью механического воздействия на них путем построения полной реологической кривой течения. Реологические исследования проводились на ротационном вискозиметре «Реотест-2» в диапазоне скоростей сдвига $0,5-437,4\text{c}^{-1}$ при 25°C [8, 9]. Твердая фаза (чистый уголь марки ДГ) имеет крупность менее $0,25\text{мм}$ и зольность 2%, гранулометрический состав бимодальный.

На рис. 1 представлены реологические кривые течения 60%-ных водугольных суспензий с добавками различных количеств керосина.

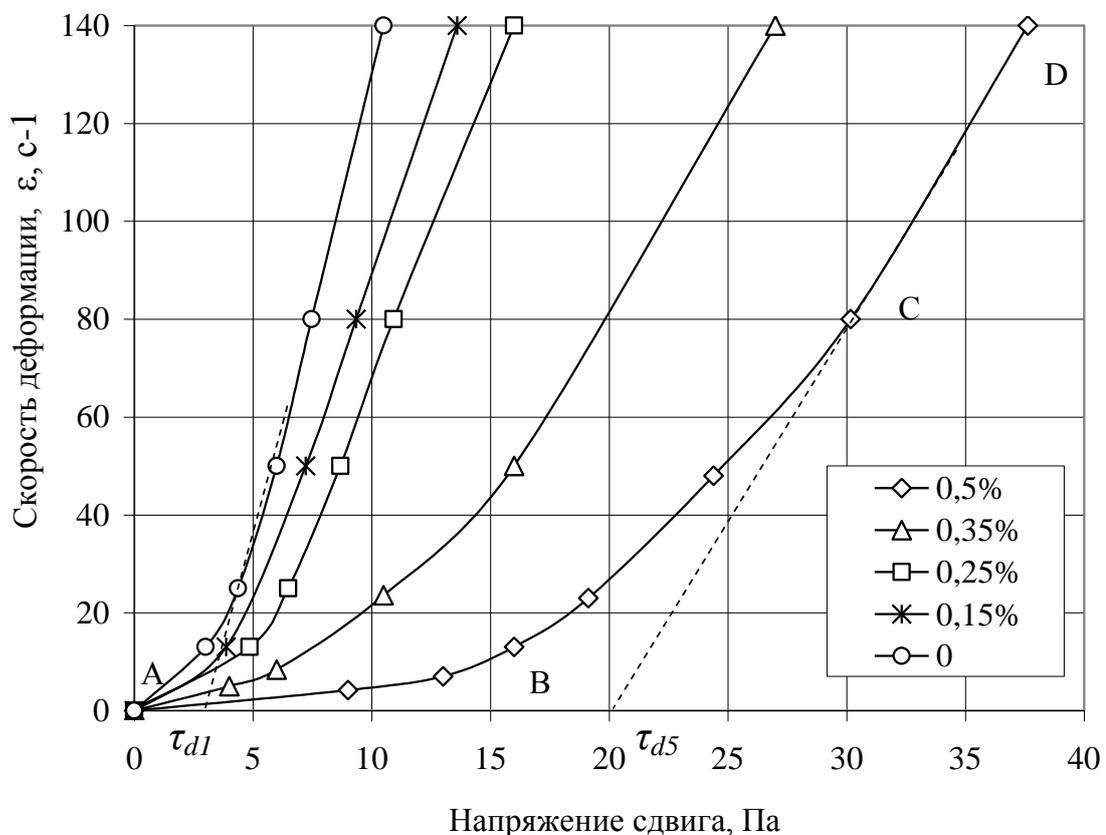


Рис. 1. Реологические кривые течения водугольных суспензий с добавками керосина в различных количествах

Из данных следует, что реологические кривые для суспензий, обработанных 0,15 и 0,25 мас.% керосина несущественно отличаются от кривой, полученной на чистой суспензии без добавок аполярного реагента. При увеличении массового содержания керосина до 0,5% характер кривой изменяется. При малых давлениях течение медленное с практически линейной зависимостью скорости деформации ϵ от напряжения сдвига τ и малым наклоном, соответствующим высоким значениям вязкости ($\eta = \tau / \epsilon$). На этом участке, обозначенном как АВ, течение суспензии происходит при практически неразрушенной структуре, что свидетельствует о прочности

коагуляционных контактов.

Затем с ростом τ начинается постепенное разрушение временных контактов между элементами структуры и образование других. Возникает динамическое равновесие, характеризуемое линейным участком CD. В области разрушения структуры закон течения описывается уравнением Шведова-Бингама:

$$\tau = \tau_d + \eta_{nl} \varepsilon,$$

где τ_d – предельное динамическое напряжение сдвига, η_{nl} – пластическая вязкость.

Величина τ_d характеризует сдвиговую прочность структуры дисперсной системы и определяется экстраполяцией прямой CD на ось τ . Максимальная прочность структуры ВУС с добавкой керосина в количестве 0,5мас.% ($\tau_d = 21\text{Па}$) свидетельствует о том, что аполярный реагент отрицательно влияет на текучесть и подвижность суспензии. Флокуляция угольных частиц через прослойку аполярного реагента увеличивает силу сопротивления сдвигу, возникающую при относительном смещении смежных слоев. Для разрушения флокул требуются большие напряжения, что выражается в высоком значении пластической вязкости $\eta_{nl} = 0,115\text{Па}\cdot\text{с}$. Без добавки керосина эта величина для водоугольной суспензии не превышает значения $0,057\text{Па}\cdot\text{с}$.

Можно предположить, что энергия, необходимая для разрушения коагуляционных контактов между сфлокулированными частицами, определяется не только расходом аполярного реагента, но и прочностью его закрепления на угольной поверхности, а также энергией межмолекулярного взаимодействия внутри самого реагента. В связи с этим выполнено исследование влияния состава наиболее широко применяемых аполярных реагентов на реологические параметры водоугольной суспензии, результаты которых представлены на рис. 2.

Для исследования были приняты аполярные реагенты: керосин, аполярный ароматизированный реагент ААР-2, топливо печное бытовое ТПБ и термогазойль. В ходе исследований градиент скорости сдвига был постоянным и составлял 9с^{-1} .

Данные позволяют заключить, что наибольшее влияние на снижение текучести водоугольной суспензии оказывают добавки термогазойля. При введении его в количестве 0,5% от массы твердого, суспензия практически теряет свои вязко-текучие свойства. Более слабое отрицательное воздействие имеют реагенты ТПБ и ААР. Однако и эти собиратели при расходах более 0,25-0,3% способствуют росту эффективной вязкости выше $1\text{Па}\cdot\text{с}$. При этом использование керосина высокие значения вязкости достигаются только при его массовой концентрации более 0,4%.

С целью выявления факторов, определяющих различный характер воздействия аполярных реагентов на текучесть водоугольных суспензий, был исследован их состав методом ИК-спектроскопии и вязкостные характеристики.

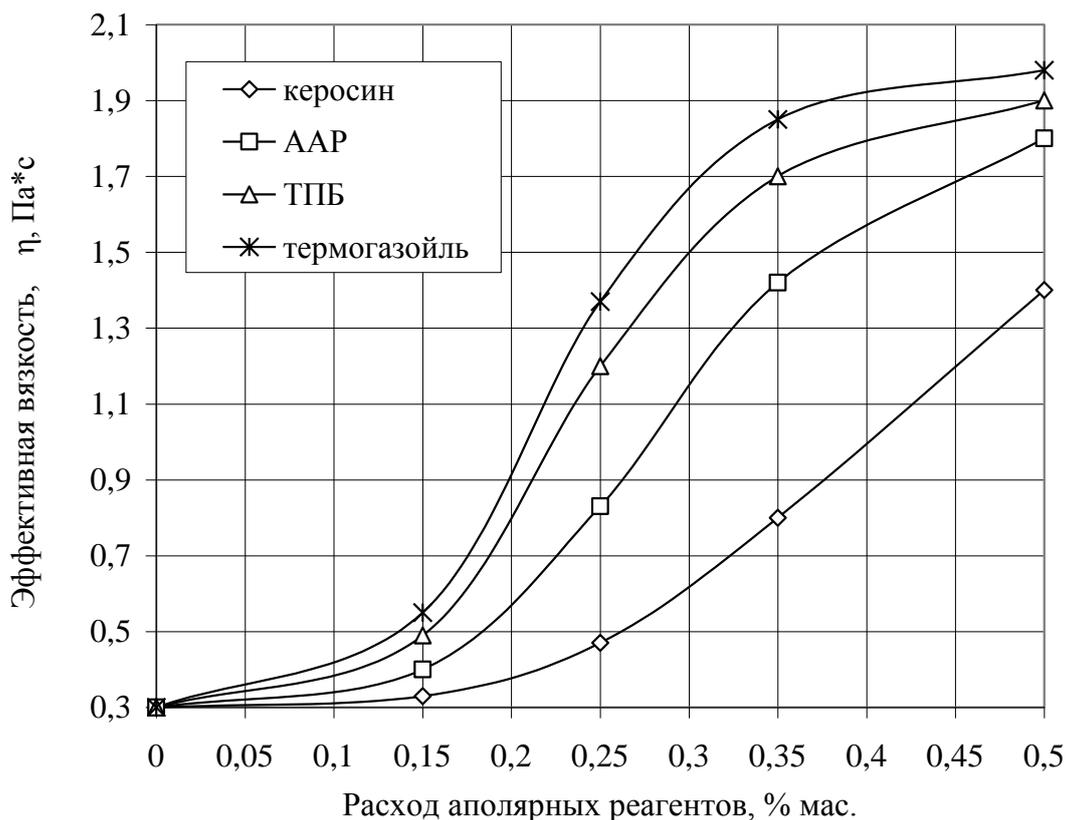


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости от расхода реагентов

Результаты этих исследований позволили прийти к выводу, что наименьшей реакционной способностью из всех исследованных реагентов обладает керосин. Незначительное содержание полярных групп, большой удельный вес алифатических соединений обуславливают возможность взаимодействия керосина с гидрофобной поверхностью угля только за счет межмолекулярных дисперсионных сил, что не способствует образованию прочных связей флокулированных угольных частиц.

Особенности строения ароматических соединений, входящих в состав ААР-2 и термогазойля определяют высокую активность этих реагентов при взаимодействии с угольной поверхностью. Ароматические соединения могут закрепляться на поверхности угольных частиц в наиболее выгодном с энергетической точки зрения параллельном положении за счет дисперсионной и индукционной составляющих сил Ван-дер-Ваальса. Наличие различных полярных групп в составе ААР-2, термогазойля и ТПБ повышает вероятность возникновения водородных и диполь-дипольных связей с полярными функциональными группами на угольной поверхности. Это также должно способствовать упрочнению контакта «аполярный реагент – твердая фаза» в различной степени.

Известно, что важной характеристикой аполярного реагента как собирателя при флотационном обогащении является его вязкость. Это связано с тем, что чем выше энергия взаимодействия молекул углеводородов между собой, тем выше должна быть и энергия их взаимодействия с поверхностью твердой фазы. В исследованиях процесса флотации показано увеличение

работы адгезии и повышение прочности закрепления флотирующих частиц на поверхности воздушных пузырьков при росте вязкости реагента-собираателя. Однако, рост вязкости отрицательно влияет на эффективность адгезионного диспергирования аполярных реагентов поверхностью угольных частиц.

Для оценки вязкостных характеристик аполярных реагентов использована величина кинематической вязкости, которая определялась как отношение эффективной вязкости к плотности реагента. Этот параметр для исследуемых реагентов при 20°C имеет следующие значения, м²/с: керосин $1,8 \cdot 10^{-6}$, ААР-2 $2,2 \cdot 10^{-6}$, ТПБ $2,6 \cdot 10^{-6}$, термогазойль $5,1 \cdot 10^{-6}$.

Полученные данные по измерению вязкости реагентов хорошо коррелируют с их влиянием на текучесть водоугольных суспензий (см. рис. 2). При равном расходе реагентов эффективная вязкость высококонцентрированных водоугольных суспензий увеличивается в этом же ряду.

Выводы и направления дальнейших исследований. Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить, что для снижения отрицательного воздействия аполярных реагентов на текучесть водоугольных суспензий при флотационном обогащении шламовых продуктов целесообразно использовать собиратели с минимальной вязкостью.

Дальнейшие исследования могут быть направлены на определение влияния омасливания угольной поверхности на эффективность действия реагентов-пластификаторов.

Список литературы

1. **И.Д. Дроздник и др.** Рынок угля и перспективные направления его использования: информационно-аналитический обзор. / Дроздник И.Д., Орлов А.В., Черкасов В.В. / – Харьков, 2004. – 188 с.
2. **Макаров А.С.** Проблемы использования высококонцентрированного водоугольного топлива на основе углей Украины / А.С. макаров, С.В. Янко / Уголь Украины. – 1992. – С. 3-5.
3. **Макаров А.С. и др.** Получение высококонцентрированного угольного топлива на основе отходов углеобогащения для использования в энергетическом комплексе Украины. / А.С. Макаров, О.М. Кобитович, А.И. Егурнов, С.Д. Борук, Д.П. Савицкий // 33(74) 2007
4. **Макаров А.С.** Физико-химические основы получения высококонцентрированных водоугольных суспензий / А.С. Макаров, Е.П. Олофинский, Т.Д. Дегтяренко // Вестник АН УССР – 1989. – №2. – С.65-75.
5. **Дерягин Б.В.** Поверхностные силы и их роль в дисперсных системах / Б.В. Дерягин, Н.К. Чураев // ЖВХО им. Д.И.Менделеева. – 1989. – Т.34. – №2. – С.151-158.
6. **Урьев Н.Б.** Высококонцентрированные дисперсные системы.- М: Химия, - 1980 - 360 с.
7. **Б.В. Дерягин и др.** Вода в дисперсных системах. – М.: Химия. – 1989. – 288 с.
8. **Елишевич А.Т.** Исследование влияния содержания минеральных примесей на реологические свойства водоугольных суспензий / А.Т. Елишевич, Н.Г. Корженевская, В.Г. Самойлик, С.Л. Хилько // Химия твердого топлива. - 1988 - №5 - С. 130-133.
9. **Макаров А.С.** Структурообразующая способность высокодисперсного углерода в водной среде. / А.С. Макаров, И.А. Андреева, А.Г. Жигоцкий // УХЖ. – 2001. – Т.67, №2. – С.101-106.

*Рукопись поступила в редколлегию 17.04.12
Рекомендована к опубликованию д.т.н. Белецкий В.С.*