

ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНА ВОДОВУГІЛЬНА СУСПЕНЗІЯ З ПОЗИЦІЇ ТЕОРІЇ АГРЕГАТИВНОЇ СТІЙКОСТІ ЛІОФОБНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Білецький В.С.¹, Круть О.А.², Сергєєв П.В.¹

*Донецький національний технічний університет, м. Донецьк, Україна
Інститут вугільних енерготехнологій НАН України, м. Київ, Україна,*

АНОТАЦІЯ

Показано, що застосування теорії агрегативної стійкості ліофобних дисперсних систем (ДЛФО) для аналізу енергетичного стану твердої фази висококонцентрованих водовугільних суспензій (ВВВС) є перспективним інструментом вивчення цього об'єкту і може бути покладено в основу теорії ВВВС. Подано аналіз енергетичного стану твердої фази висококонцентрованих водовугільних суспензій, що дозволяє пояснити природу явищ, які мають

місце при зміні крупності і поверхневого потенціалу вугільних і мінеральних частинок, гідрофільно-гідрофобного балансу їх поверхні.

Ключові слова:

Теорія агрегативної стійкості ліофобних дисперсних систем (теорія ДЛФО), висококонцентрована водовугільна суспензія (ВВВС), водо-вугільне паливо (ВВП).

ВСТУП

Постановка проблеми та стан її дослідження. В умовах дефіциту паливних ресурсів і зміни цінової політики щодо нафти та газу в Україні все актуальнішим стає збільшення частки вугілля у паливно-енергетичному балансі. Однією з перспективних технологій є використання в якості палива висококонцентрованих водовугільних суспензій (ВВВС). Вона, по-перше, дозволяє одержувати стійке транспортне водо-вугільне паливо (ВВП), яке може спалюватись в топках котлів без попереднього зневоднення. По-друге, ця технологія відрізняється суттєво більшою екологічною чистотою [1, 2].

Разом з тим сама висококонцентрована водовугільна суспензія являє собою складний об'єкт, який характеризується багатьма фізико-хімічними факторами, що визначають її агрегативну і седиментаційну стійкість та реологічні властивості.

Високу стабільність і текучість суспензій обумовлюють їх тиксотропні властивості. Зокрема, в умовах турбулентних потоків обернена тиксотропія відновлюваність забезпечується, згідно теорії ДЛФО, коагуляцією дисперсної твердої фази суспензії у положенні так званої "другої потенційної ями" на кривих "сумарна енергія взаємодії (E_c) – відстань між частинками (h)" [3-5].

Теоретичні основи тиксотропних рідинних систем базуються на основних положеннях колоїдної хімії, розроблених в роботах [3,4,6,7]. Теорія водовугільних суспензій наразі знаходиться на стадії накопичення емпіричного матеріалу і опрацювання робочих гіпотез.

Метою цієї роботи є оцінка базисних властивостей ВВВС і тенденцій їх зміни з позицій сучасної теорії стійкості ліофобних дисперсних систем (теорії ДЛФО).

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Виклад основного матеріалу.

1. Загальні міркування. Основними факторами, які визначають поведінку вугільної частинки у коагульованій структурі є: крупність частинки, гідрофільно-гідрофобний баланс поверхні частинок, загальний та електрокінетичний потенціал цієї поверхні.

Характеристики коагульованої тиксотропної водовугільної системи в цілому визначаються "глибиною" E_{m2} та координатою h_{m2} другої енергетичної ями (рис. 1) [4].

Сумарна енергія E_c взаємодії двох сферичних частинок у рідині, згідно теорії ДЛФО, має дві складові – йонно-електростатичну E_c та молекулярну дисперсійну (Ван-дер-Ваальсову) E_d :

$$E_c(h) = 2\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r \cdot \varphi^2 \cdot \ln[1 + \exp(-\chi \cdot h)] - \frac{A_r}{12h}, \quad (1)$$

де ϵ_0 – абсолютна діелектрична проникність води ($\epsilon_0 = 7,26 \times 10^{-10}$ Ф/м); r – радіус сферичних вугільних частинок, м; φ – потенціал дифузної частини подвійного електричного шару (ПЕШ) на поверхні вугільних частинок, В; χ – зворотний дебаївський радіус, $\chi = 1/\lambda$, де λ – протяжність (довжина) дифузного шару ПЕШ (для більшості випадків $\lambda = 1 \times 10^{-8}$ м⁻¹); h – відстань між частинками твердої фази у суспензії; A_r – константа Гамакера, Дж.

Існування другої енергетичної ями кривої $E_c(h)$ обумовлюється тим, що крива $E_d(h)$ убуває за степеним законом, а $E_c(h)$ – за експоненціальним,

тобто остання убуває швидше ніж $E_d(h)$ (див. рис. 1).

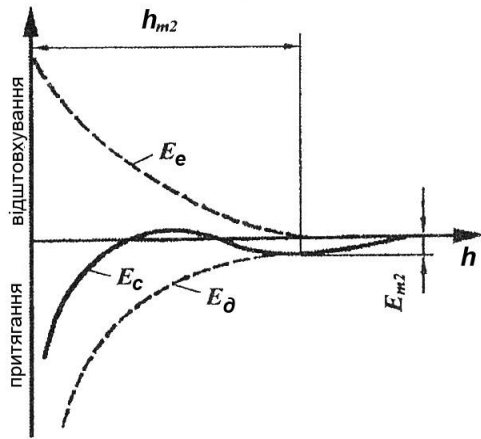


Рис.1 Криві потенційної енергії взаємодії двох частинок в залежності від відстані між ними

Розглянемо вплив зазначених вище факторів на характер кривої $E_c(h)$. Для цього задамося вихідними параметрами рівняння (1).

Область варіювання крупності (d) вугільних частинок прийнята 10-100 мкм, що відповідає основному раціональному діапазону крупності твердої фази ВВВС [1,2] і згідно [5] відповідає крупності грубодисперсних об'єктів колоїдної хімії. Зазначимо, що така позиція не бездоганна, але без сумніву має місце принаймні для частини тонких зерен вказаного діапазону крупності.

Область зміни загального потенціалу поверхні вугільних частинок за [8, 9] прийнято 20-100 мВ. Константа Гамакера (A_r) для гетерогенної вугільної поверхні, у зв'язку з різним гідрофільно-гідрофобним балансом, змінюється в межах $(0,5-3,5) \cdot 10^{-19}$ Дж [4].

На рис.2 подані криві $E_c(h)$ для різних

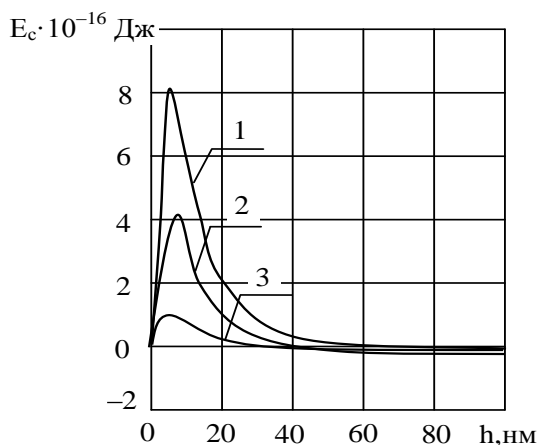


Рис.2 Аналітичні залежності $E_c(h)$ для частинок крупністю: 1 - 100 мкм; 2 - 50 мкм; 3 - 10 мкм.

крупностей вугільних частинок, одержані за допомогою програми MathCAD при потенціалі $\phi = 100$ мВ і константі Гамакера $A_r = 3,5 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Як видно, зі збільшенням крупності вугільних зерен збільшується енергетичний бар'єр відштовхування і одночасно зростає глибина "другої потенціальної ями". Перше відмічене явище – збільшення енергетичного бар'єру відштовхування – обумовлює зростання агрегативної стійкості, так як цей бар'єр перешкоджає потраплянню і незворотній коагуляції частинок в "першій потенціальної ямі".

Друге явище – збільшення глибини "другої потенціальної ями" – сприяє зростанню стабільності тиксотропної структури. Чим більша "глибина" цієї потенціальної ями, тим більша енергія взаємодії між частинками в обернених коагуляційних структурах і тим більша стійкість ВВВС.

На рис. 3 подані криві $E_c(h)$ при зміні сумарного потенціалу поверхні вугільних частинок в межах 20-100 мВ при крупності зерен вугілля $d_3 = 100$ мкм і константі Гамакера $A_r = 3,5 \cdot 10^{-19}$ Дж.

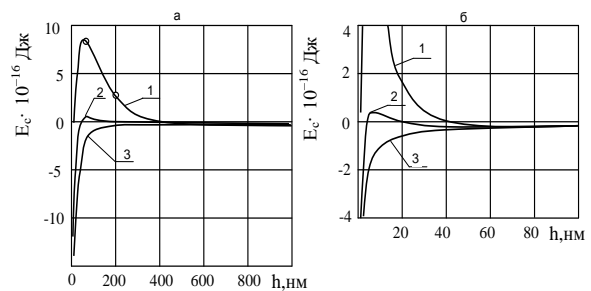


Рис.3 Аналітичні залежності $E_c(h)$ при зміні потенціалу поверхні вугільних частинок в межах 20-100 мВ. 1 - 100 мВ; 2 - 50 мВ; 3 - 20 мВ. а – загально-оглядовий масштаб кривих; б - деталізований відносно осі E_c .

Аналіз одержаних кривих показує, що збільшення потенціалу вугільної поверхні приводить до появи і збільшення енергетичного бар'єру відштовхування. Цей бар'єр з'являється при $\phi \approx 50$ мВ. При $\phi < 50$ мВ водовугільна суспензія агрегативно нестійка. Її зерна під дією дисперсійних Ван-дер-Ваальсових взаємодій незворотно коагулюють між собою і суспензія розшаровується. При $\phi > 50$ мВ спостерігається два характерних ефекти. По-перше, суттєво зростає висота енергетичного бар'єру відштовхування, що відповідно збільшує агрегативну стійкість ВВВС. По-друге, координата другої енергетичної ями h_{m2} зміщується вправо. Це призводить до збільшення відстані між вугільними частинками, які фіксуються у другій потенційній ямі тиксотропної структури. Наслідком цього є збільшення для вугілля з відносно великим поверхневим потенціалом частки води в складі ВВВС (і відповідно зменшення концентрації в ній твердої фази).

Розглянемо тепер вплив на енергетичний стан частинок ВВВС фактора гетерогенності вугільної поверхні. Ця гетерогенність (гідрофільно-гідрофобний баланс поверхні) в теорії ДЛФО оцінюється константою Гамакера (див. рівняння (1)).

Як відомо [4] чим сильніше взаємодіє вугільна фаза з водою, тим менше константа Гамакера A_r . Це означає, що сили притягання між частинками дещо

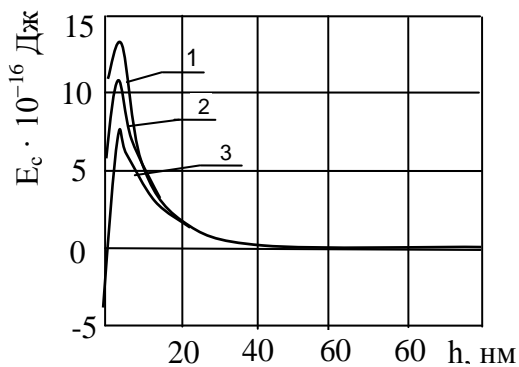


Рис. 4. Аналітичні залежності $E_c(h)$ при зміні гідрофільно-гідрофобного балансу поверхні вугільних частинок, константа Гамакера: 1 - $A_r = 0,5 \cdot 10^{-19}$ Дж; 2 - $A_r = 1,5 \cdot 10^{-19}$ Дж; 3 - $A_r = 3,5 \cdot 10^{-19}$ Дж.

зменшуються. Тобто зростання значення константи A_r відповідає збільшенню гідрофобних властивостей вугільної поверхні.

Одержані нами аналітичні криві $E_c(h) | A_r = \text{var}$, а також $d_3 = 100$ мкм, $\phi = 100$ мВ підтверджують цю тезу і показують (рис.4), що збільшення гідрофобних властивостей вугільних частинок приводить до деякого зменшення висоти енергетичного бар'єру відштовхування і, відповідно, зменшення агрегативної стійкості ВВВС.

2. Вплив на тиксотропні властивості ВВВС мінеральної складової

Проаналізуємо вплив на тиксотропні властивості висококонцентрованих водних суспензій мінеральної складової твердої фази.

За даними [10] мінеральна складова енергетичного вугілля Донбасу, що може бути використане для приготування ВВВС, в основному представлена монтморилонітом, каолінітом, гідролюдою та кварцом.

Зауважимо, що у ВВВС як тиксотропної структури, можна виділити декілька видів контактних взаємодій: „вугільне зерно – вугільне зерно”, „мінеральне зерно – мінеральне зерно”, „вугільне зерно – мінеральне зерно”. Відповідні ланцюжки і просторові структури цих зерен можуть утворювати локальні характерні зони в тиксотропній структурі ВВВС. Зони представлені тільки контактними взаємодіями типу „вугільне зерно – вугільне зерно” розглянуті нами вище. Розглянемо тепер випадок контактних взаємодій типу „мінеральне зерно – мінеральне зерно”.

Для цього задамося вихідними параметрами рівняння (1). Область варіювання крупності (d) мінеральних частинок прийнята 1-10 мкм, що відповідає реальному діапазону крупності мінеральної компоненти ВВВС і одночасно відповідає крупності грубодисперсних об'єктів колоїдної хімії [5]. Область зміни загального потенціалу поверхні мінеральних частинок за [11, 12] прийнято 40-200 мВ. Значення константи Гамакера (A_r) для гідрофільної мінеральної поверхні за [12] можна прийняти в межах $(0,2-2,0) \cdot 10^{-19}$ Дж.

Зворотний дебаївський радіус χ (обернете значення товщини дифузного шару δ) згідно [12] не залежить від густини поверхневого заряду і потенціалу поверхні зерна, а є лише функцією заряду йонів ПЕШ і їх концентрації. Товщина дифузного шару ПЕШ для мінеральних зерен у воді за даними [12] знаходиться в межах $\delta = 1-1000$ нм. Відповідно зворотний дебаївський радіус χ варіює в межах $109-106$ м⁻¹.

На рис. 5 подані криві $E_c(h)$ для різних крупностей частинок, одержані за допомогою програми MathCAD при потенціалі $\phi = 100$ мВ і константі Гамакера $A_r = 1 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Як видно, зі збільшенням крупності мінеральних зерен збільшується енергетичний бар'єр відштовхування і одночасно зростає глибина “другої потенціальної ями”. Перше відмічене явище – збільшення енергетичного бар'єру відштовхування – обумовлює зростання агрегативної стійкості, так як цей бар'єр перешкоджає потраплянню і незворотній коагуляції частинок в “першій потенціальній ямі”. Друге явище – збільшення глибини “другої

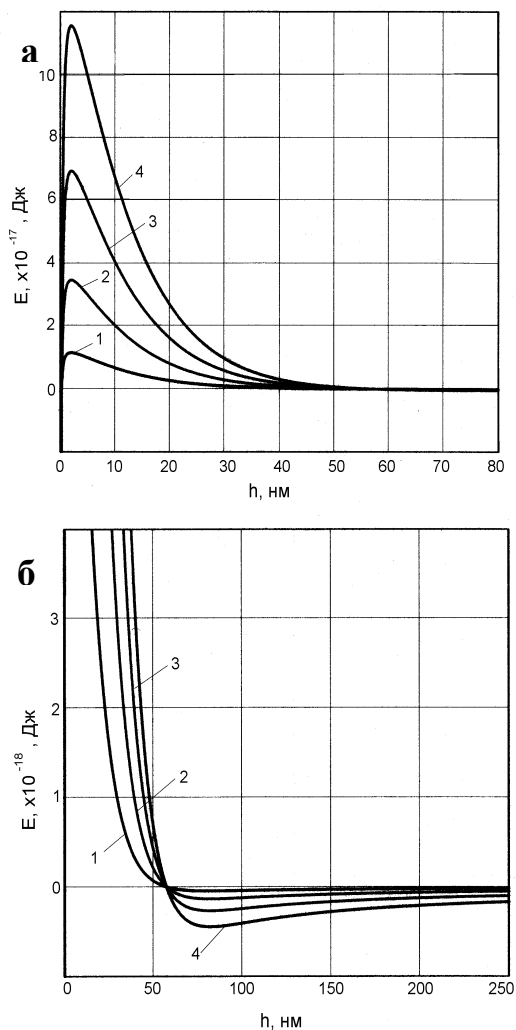


Рис.5. Аналітичні залежності $E_c(h)$ при крупності мінеральних частинок:

1 – 1 мкм; 2 – 3 мкм; 3 – 6 мкм; 4 – 10 мкм; а – загально-оглядовий масштаб кривих; б – деталізований відносно осі E_c .

потенціальної ями” – сприяє зростанню стабільності тиксотропної структури мінеральної суспензії. Чим більша “глибина” цієї потенціальної ями, тим більша енергія взаємодії між частинками в обернених коагуляційних структурах і тим більша стійкість суспензії мінеральних частинок. Відмічені закономірності аналогічні встановленим нами для вугільних частинок, тобто вони мають універсальний характер для всієї твердої фази ВВВС. Разом з тим, в реальних умовах, внаслідок меншої крупності мінеральних зерен і меншого значення константи Гамакера, яка віддзеркалює фізико-хімічні властивості твердої поверхні речовини, висота енергетичного бар’єру відштовхування мінеральних частинок суттєво менша, ніж для вугільних зерен ВВВС (від декількох разів до 10). Це обумовлює їх більшу схильність до незворотної коагуляції у першому енергетичному мінімумі.

На рис. 6 подані криві $E_c(h)$ при зміні сумарного потенціалу поверхні мінеральних частинок в межах 50-200 мВ при крупності зерен $d_3 = 5$ мкм і константі Гамакера $A_g = 1 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Аналіз одержаних кривих показує, що збільшення потенціалу мінеральної поверхні приводить до появи і збільшення енергетичного бар’єру відштовхування. Цей бар’єр, так само як і для вугільних зерен, з’являється при $\phi \approx 50$ мВ. При $\phi < 50$ мВ мінеральна суспензія агрегативно нестійка. Її зерна під дією дисперсійних Ван-дер-Ваальсових взаємодій незворотно коагулюють між собою і мінеральна суспензія розшаровується. При $\phi > 50$ мВ спостерігається два характерних ефекти. По-перше, суттєво зростає висота енергетичного бар’єру відштовхування, що відповідно збільшує агрегативну стійкість мінеральної суспензії. По-друге, координата другої енергетичної ями h_{m2} зміщується вправо. Це призводить до збільшення відстані між мінеральними частинками, які фіксуються у другій потенційній ямі тиксотропної структури. Наслідком цього є збільшення для мінеральної компоненти з відносно великим поверхневим потенціалом частки води в складі суспензії (і відповідно зменшення концентрації в ній твердої фази).

Одержані дані показують, що тенденції поведінки кривих $E_c(h)$ при зміні сумарного потенціалу поверхні мінеральних і вугільних частинок однакові. Для прийнятих реальних умов ВВВС у випадку мінеральних частинок висота енергетичного бар’єру відштовхування у порівнянні з вугільними зернами при рівних значеннях потенціалу поверхні зменшується приблизно на порядок. Тобто, ще раз підтверджується, що мінеральна суспензія більш схильна до незворотної коагуляції в першому енергетичному мінімумі.

Корисним є аналіз впливу на енергетичний стан мінеральної суспензії природи частинок, які її складають. Відмінність у речовинному складі мінеральної компоненти суспензії у теорії ДЛФО оцінюється константою Гамакера.

Як відомо [4] чим сильніше взаємодіє мінеральна фаза з водою, тим менше константа Гамакера A_g , тобто сили притягання між частинками суспензії зменшуються. Зростання значення константи A_g

відповідає збільшенню гідрофобних властивостей мінеральної поверхні. Одержані нами аналітичні

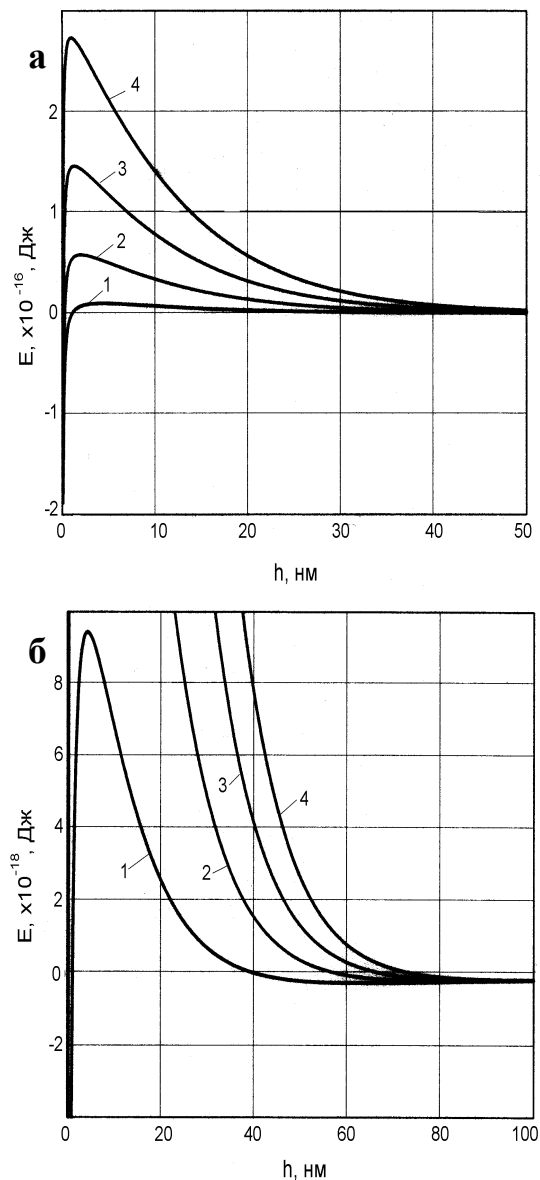


Рис. 6. Аналітичні залежності $E_c(h)$ при зміні потенціалу поверхні мінеральних частинок в межах 50-200 мВ: 1 – 50 мВ; 2 – 100 мВ; 3 – 150 мВ; 4 – 200 мВ. а – загальнооглядовий масштаб кривих; б – деталізований відносно осі E_c .

криві $E_c(h)$ при зміні A_g у діапазоні $(0,2-2,0) \cdot 10^{-19}$ Дж а також $d_3 = 5$ мкм, $\phi = 100$ мВ підтверджують цю тезу і показують, що збільшення гідрофобних властивостей мінеральних частинок приводить до деякого зменшення висоти енергетичного бар’єру відштовхування і, відповідно, зменшення агрегативної стійкості мінеральної суспензії.

Як видно з рис. 7 б, збільшення константи Гамакера супроводжується зростанням глибини другого енергетичного мінімуму, тобто зростання імовірності та міцності фіксації мінеральних частинок суспензії у другому потенційному мінімумі.

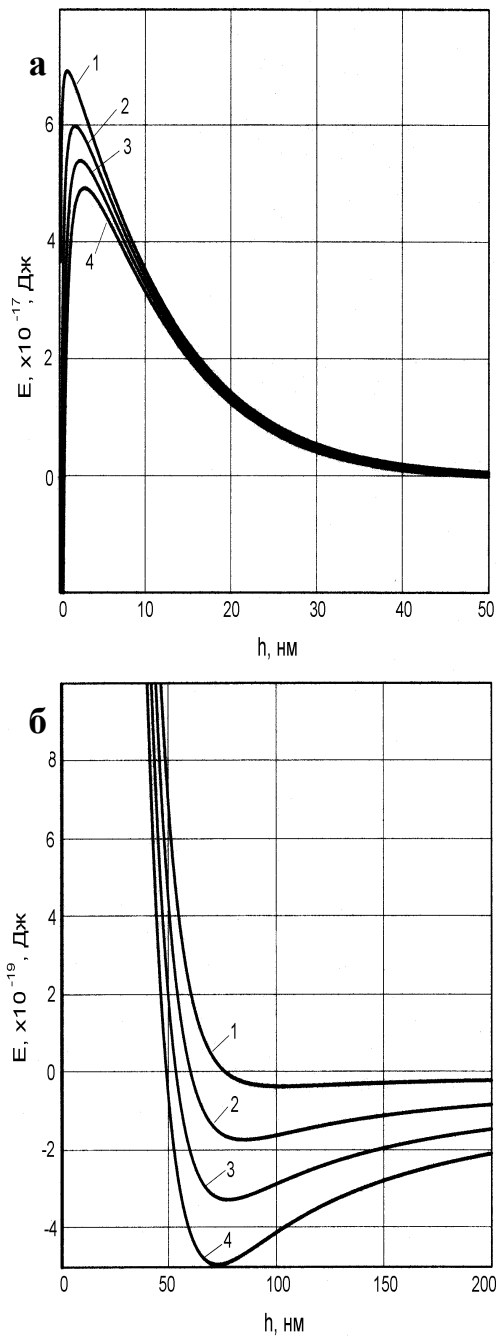


Рис. 7. Аналітичні залежності $E_c(h)$ при зміні константи Гамакера для мінеральних частинок: 1 - $A_r = 0,2 \cdot 10^{-19}$ Дж; 2 - $A_r = 0,8 \cdot 10^{-19}$ Дж; 3 - $A_r = 1,4 \cdot 10^{-19}$ Дж; 4 - $A_r = 2,0 \cdot 10^{-19}$ Дж. а – загально-оглядовий масштаб кривих; б – деталізований відносно осі E_c .

характеристики суспензії. З одного боку при зростанні A_r знижується агрегативної стійкість суспензії до незворотної коагуляції, а з іншого – зростають тиксотропні властивості мінеральної суспензії

(утворення просторової „сітки” мінеральних зерен, фіксованих у другій потенційній ямі).

Зауважимо, що друга тенденція переважає над першою, а саме при одних і тих же умовах збільшення глибини другої потенційної ями складає близько 10 раз, а зменшення висоти потенційного бар'єру відштовхування – тільки 1,5 рази.

Відмічена суттєва різниця у поведінці мінеральних зерен різної природи у другій потенційній ямі підтверджується даними емпіричних досліджень [10]. Тобто речовинний склад мінеральної компоненти ВВВС є окремим фактором впливу на тиксотропні характеристики водовугільної суспензії.

ВИСНОВКИ

1. Застосування теорії ДЛФО для аналізу енергетичного стану твердої фази висококонцентрованих водовугільних суспензій є перспективним інструментом вивчення цього об'єкту і може бути покладено в основу теорії ВВВС. Зокрема, застосування теорії ДЛФО дозволяє пояснити природу явищ, які мають місце при зміні крупності і поверхневого потенціалу вугільних і мінеральних частинок, гідрофільно-гідрофобного балансу їх поверхні.

2. Як показує виконаний аналіз одержаних нами енергетичних кривих $E_s(h)$, при відносно малих поверхневих потенціалах вугільних частинок ($\varphi < 50$ мВ) водовугільна суспензія агрегативно нестійка.

3. Збільшення потенціалу частинок грубодисперсних колоїдних систем в області $\varphi > 50$ мВ приводить до збільшення агрегативної стійкості водовугільних суспензій. Разом з тим, для вугілля з поверхневим потенціалом $\varphi > 50$ мВ спостерігається збільшення відстані між вугільними частинками при їх фіксації у "другій потенціальній ямі" енергетич-

них кривих $E_s(h)$, що обумовлює збільшення частки води в складі ВВВС.

4. Зростання гідрофобності вугільної поверхні приводить до деякого зменшення агрегативної стійкості ВВВС.

5. Речовинний склад мінеральної компоненти ВВВС є окремим фактором впливу на тиксотропні характеристики водовугільної суспензії.

НАПРЯМКИ ПОДАЛЬШИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Залишаються нерозвинутими ряд аспектів теорії агрегативної стійкості висококонцентрованих водовугільних суспензій у динамічних умовах.

Крім того, перспективним видається і напрямок дослідження впливу на властивості ВВВС чинників механо-хімічної деструкції твердої фази, а також розкриття пор.

ЛІТЕРАТУРА

1. Деягин Г.Н. Водугольные суспензии – новый вид энергетического топлива // Строительство трубопроводов. – 1989. – № 8. – С.9-12.
2. Круть О.А. Водовугільне паливо. – К.: Наукова думка, 2002. – 172 с.
3. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1988. – 256 с.
4. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. Санкт-Петербург: НПО "Профессионал", 2006. – 900 с.
5. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980. – 320 с.
6. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. Ленинград: Химия, 1971. – 192 с.
7. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. – М.: Наука, 1986. – 206 с.
8. Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. – К.: Наукова думка, 1988. – 192 с.
9. Зубкова Ю.Н., Родин Д.П., Кучер Р.В. Исследование электрокинетических свойств ископаемых углей // Химия твердого топлива. – 1973. № 4, С. 16-19.
10. Исследование влияния содержания минеральных примесей на реологические свойства водугольных суспензий / А.Т. Елишевич, Н.Г. Корженевская, В.Г. Самойлик, С.Л. Хилько // Химия твердого топлива. – 1988. - №5. – с. 130-133.
11. Байченко А.А. Научные основы и интенсивная технология очистки шламовых вод углеобогащения. Дис. на поиск. уч. степ. докт. техн. наук. Кемерово. – 1987. – 478 с.
12. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Ленинград: Химия. – 1984. – 368 с.