

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ КОАГУЛЯЦИОННЫХ СТРУКТУР В ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЯХ

В статье с использованием статистической теории прочности рассмотрено влияние компонентов твердой фазы на прочностные характеристики водоугольных суспензий. Полученные данные дают возможность оценить вклад отдельных составляющих минеральной части угля в процесс формирования коагуляционной структуры водоугольных суспензий.

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами. Рост цен на нефть и нефтепродукты, ограниченность запасов этого сырья вызывают повышенный интерес к использованию новых видов топлива, в частности – водоугольного топлива (ВУТ), получаемого на базе высококонцентрированных водоугольных суспензий (ВВУС) с добавками разжижающих и стабилизирующих ПАВ [1,2]. Обладая свойствами жидкого топлива, ВУТ может эффективно транспортироваться на большие расстояния по трубопроводам, сохранять стабильность во время длительного хранения, сжигаться в топках котлов без предварительного обезвоживания. Кроме того, особенности горения ВУТ дают основание относить их к разряду экологически чистых видов топлива.

Особенностью водоугольного топлива является высокая концентрация твердой фазы, что предопределяет существенное влияние прочности образованной частицами коагуляционной структуры на реологические параметры и седиментационную устойчивость водоугольных суспензий. Изложенное выше позволяет считать изучение закономерностей структурообразования в ВВУС актуальной задачей.

Анализ исследований и публикаций. Смеси воды и угля исследуются в различных странах мира, что связано с возможностью замены такими продуктами пылевидного топлива, являющегося одним из традиционных видов энергоносителей. Наряду с многочисленными экспериментальными работами, связанными с изучением процесса получения водоугольных суспензий проводились и теоретические исследования физико-химических основ процессов диспергирования, образования дисперсных систем на основе суспензий угля [3-5]. Эти исследования касались в основном общих вопросов получения дисперсных систем, в них не рассматривалось влияние отдельных компонентов твердой фазы водоугольной суспензии на процессы образования её коагуляционной структуры.

Постановка задачи. В связи с приведенным выше, особый интерес представляет теоретическая оценка вклада различных компонентов твердой фазы в процесс структурообразования высококонцентрированной водоугольной суспензии.

Изложение материала и результаты. Высоконцентрированные водоугольные суспензии относятся к микрогетерогенным и коллоидным видам дисперсных систем. Характерные для них сильно развитая межфазная поверхность и высокая концентрация дисперсной фазы в воде приводит к тому, что в таких системах самопроизвольно возникают пространственные коагуляционные структуры. Их образование сопровождается уменьшением межфазной энергии Гиббса и соответствующим ростом энтропии системы. Этот процесс завершается формированием термодинамически устойчивых структур.

Коагуляционные структуры характеризуются сравнительно слабыми по силе взаимодействия контактами между частицами. Прочность этих контактов определяется вандер-ваальсовыми силами сцепления по лиофобным участкам макромозаичной поверхности частиц через тончайшие водные прослойки, фиксированная толщина которых соответствует минимальному значению поверхностной энергии Гиббса [6]. В зависимости от толщины водных прослоек, частицы в коагуляционной структуре могут фиксироваться на расстояниях ближней ($H_1 = 10^{-9}$ м) или дальней ($H_2 = 10^{-7}$ м) коагуляции, что и определяет разницу почти на два порядка в энергии и силе связи между ними.

Необходимым условием возникновения коагуляционной структуры является наличие в твердой фазе частиц коллоидных размеров ($10^{-9} - 10^{-6}$ м), способных совершать броуновское движение. Распределяясь в объёме суспензии, они образуют в совокупности с более крупными частицами пространственный трёхмерный каркас, состоящий из цепочек

или агрегатов [4,7]. Вероятность и скорость образования структур тем больше, чем выше дисперсность частиц и, следовательно, способность участвовать в тепловом броуновском движении, и чем сильнее выражена анизотричность или лиофобно-лиофильная мозаичность поверхности. Верхний предел крупности частиц, способных участвовать в структурообразовательных процессах в ВВУС, ограничивается размером на 2-3 порядка большим размера частиц коллоидной крупности [4].

Концентрация дисперсной фазы является одним из основных факторов, определяющих свойства высокодисперсных систем. По мере увеличения концентрации твердого в жидкой среде достигается определенный критический уровень (первая критическая концентрация структурообразования φ_{c1}), который соответствует началу образования пространственной структурной сетки. Появление пространственной структуры сопровождается возникновением слабых коагуляционных контактов с фиксацией частиц преимущественно в положении дальнего энергетического минимума с энергией взаимодействия порядка нескольких КТ [7] и силой сцепления в контакте F_c порядка 10^{-11} Н. Такого рода малопрочные коагуляционные структуры характеризуются наличием тиксотропных свойств. Причем тиксотропное восстановление разрушенной механическими воздействиями структуры сопровождается возобновлением слабых коагуляционных контактов.

По мере повышения концентрации дисперсной фазы структурная вязкость и прочность дисперсной системы возрастает вследствие увеличения числа контактов между частицами в единице объёма. В связи с этим повышается структурная устойчивость дисперсных систем, увеличивается скорость тиксотропного восстановления разрушенной структуры.

Полная тиксотропная обратимость сохраняется в коагуляционных структурах лишь до определенного в каждом конкретном случае сочетания значений объёмного содержания φ_{c2} и дисперсности частиц твердой фазы $S_{кр}$ в жидкой среде. При увеличении φ и S выше этих значений вначале исчезает способность к тиксотропному восстановлению во всем объёме деформируемой системы, а по мере последующего относительного снижения содержания жидкой среды в дисперсной системе она теряет высокоэластические, а затем и пластические свойства [6].

Характерное для таких систем весьма резкое увеличение прочности и вязкости в узком диапазоне возрастания концентрации объясняется не только увеличением числа контактов в единице объёма системы. В таких системах при $\varphi \geq \varphi_{c2}$ наиболее вероятной становится фиксация частиц на расстоянии ближней коагуляции и поэтому прочность таких коагуляционных контактов возрастает до $10^{-8} - 10^{-9}$ Н. Вместе с тем высокое объёмное содержание твердой фазы приводит к тому, что непрерывная сдвиговая деформация таких систем вообще не может осуществляться без изменения их объёма.

Экстремальная зависимость между содержанием твердого и прочностью структуры высококонцентрированных дисперсных систем требует детального исследования процессов структурообразования в ВВУС, оценки её прочностных характеристик.

Наиболее точно зависимость между объёмной концентрацией φ и прочностью коагуляционной структуры P_m (предельное напряжение сдвига) может быть оценена на основе статистической теории прочности пористых тел [8], которая предполагает пропорциональность P_m произведению числа контактов между частицами на прочность каждого контакта. В соответствии с этим предельное напряжение сдвига суспензии выражается следующей формулой:

$$P_m = \alpha \cdot F_c \cdot f(\varphi) / d^2, \quad (1)$$

где α – коэффициент, учитывающий геометрию упаковки частиц;
 F_c – среднее значение силы сцепления в контакте;
 $f(\varphi)$ – функция концентрации;
 d – средний характерный размер частиц.

Наличие в составе ВВУС частиц различной природы и дисперсности предопределяет их неравноценный вклад в упрочнение структуры по мере роста концентрации твердой фазы. Исходя из принципов аддитивности теории прочности [8] и того факта, что в состав твердой фазы ВВУС наряду с угольными частицами входят преимущественно глинистые и

кварцевые минералы [9], выражение для определения предельного напряжения сдвига можно записать в следующем виде:

$$P_m = P_m^y + P_m^r + P_m^{KB}, \quad (2)$$

где P_m^y , P_m^r , P_m^{KB} – прочность структуры, образованной соответственно угольными, глинистыми и кварцевыми частицами.

Проанализируем более подробно вклад каждой из составляющих выражения (2) в создание коагуляционной дисперсной структуры ВВУС.

Прочность структуры, образованной в высококонцентрированной дисперсной системе, определяется прочностью единичных контактов, которые, в свою очередь, зависят от баланса сил, возникающих при взаимодействии частиц [10]. В соответствии с современной трактовкой теории ДЛФО в тонкой прослойке жидкости между сближающимися частицами возникает расклинивающее давление, препятствующее или способствующее образованию коагуляционного контакта между этими частицами. В отсутствие химических реагентов в дисперсной системе величина расклинивающего давления определяется следующим выражением [10]:

$$P(h) = P_e(h) + P_m(h) + P_s(h), \quad (3)$$

где $P_e(h)$ – электростатическая сила отталкивания, обусловленная взаимным перекрыванием ДЭС; она дает положительный вклад при сближении одноименно заряженных частиц;

$P_m(h)$ – молекулярная составляющая, определяющаяся ван-дер-ваальсовыми силами притяжения и вносящая, как правило, отрицательный вклад в $P(h)$;

$P_s(h)$ – структурная составляющая, связанная с образованием граничных слоёв растворителя с особой структурой.

Рассмотрим вклад каждой составляющей в величину расклинивающего давления с точки зрения особенностей строения и свойств поверхности компонентов, входящих в состав твердой фазы ВВУС.

Для угольных частиц характерна лиофобно-лиофильная мозаичность поверхности. Наряду с конденсированными ароматическими ядрами, алифатическими группами на поверхности углей, особенно марок Д и Г, присутствуют кислородсодержащие функциональные группы: карбоксильные, гидроксильные, которые диссоциируют в водной среде с образованием ионов водорода [11]. Образующиеся отрицательно заряженные радикалы являются гидрофильными центрами, активно взаимодействующими с молекулами воды. Чередование гидрофильных и гидрофобных участков на поверхности угольных частиц, по-видимому, исключает проявление структурной составляющей расклинивающего давления [12]. Толщина остаточной водной прослойки между частицами в данном случае определяется балансом молекулярных и электростатических сил. Взаимодействуя по гидрофобным участкам, угольные частицы фиксируются преимущественно в положении ближнего потенциального минимума, что соответствует силе сцепления в единичном контакте $F_c = 10^{-8} - 10^{-9}$ Н [6].

Однако, высокая прочность связи в единичных контактах, как видно из выражения (1), ещё не указывает однозначно на повышенную прочность всей коагуляционной структуры. Наличие в составе угольной фракции ВВУС частиц крупностью более 5 мкм в количестве 65 – 75% существенно влияет на величину $f(\varphi)/d^2 = n_v$, характеризующую число контактов между частицами в единице объёма. Так как это число обратно пропорционально квадрату среднего характерного размера частиц, то можно предположить, что по сравнению с более дисперсными составляющими твердой фазы ВВУС (глинистыми минералами), прочность структуры угольных дисперсий не является максимальной.

Дисперсии кварца относятся к типичным гидрофильным системам. Наличие прочного граничного слоя у поверхности кварцевых частиц связано с ориентацией диполей воды под действием сильного электрического поля поверхности частиц SiO_2 ($\sim 10^5$ В/см). В области значений $\text{pH} = 6 - 8$, характерных для промышленных ВВУС, протяженность граничного слоя изменяется в пределах 6 -16 нм [12].

Высокий отрицательный заряд поверхности кварца, наличие прочного гидратного слоя повышает величину расклинивающего давления (3), что препятствует фиксации кварцевых частиц в положении ближнего потенциального минимума ($H_1 = 10^{-9}$ м). Кроме того, при отсутствии в жидкой фазе суспензии ПАВ или электролитов, способных понижать ионно-электростатическую составляющую энергии взаимодействия, частицы кварца сохраняют агрегативную устойчивость. Коагуляционная структура даже за счет фиксации частиц в дальней коагуляционной яме не образуется.

Следовательно, вклад составляющей P_m^{KB} в увеличение суммарной прочности структуры ВВУС (2) незначителен. Кварцевые частицы из-за слабой коагуляционной активности не могут существенно повышать прочность связей в суспензии. Для них характерен даже обратный эффект. Перемещаясь под действием гравитационных сил, частицы кварца, особенно крупные (> 10 мкм), способствуют разрыву существующих коагуляционных контактов, ослаблению структурного каркаса и дестабилизации суспензии.

Для глинистых минералов баланс сил, определяющий положение частиц при их взаимодействии, носит более сложный характер. На их поверхности имеется как минимум пять типов активных центров, с которыми взаимодействуют молекулы воды [13]: обменные катионы; гидроксильные группы кислого (SiOH) и основного (AlOH и MgOH) характера; координационные насыщенные катионы Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{3+} ; поверхностные атомы кислорода. Наличие этих центров способствует образованию вокруг глинистых частиц прочных гидратных слоёв, толщина которых изменяется в пределах от 8 -10 нм для монтмориллонита до 2,5-3 нм для каолинитов [13]. Появление положительной структурной составляющей расклинивающего давления при перекрытии граничных слоёв вызвано не только аномальными свойствами воды в этих слоях, но и процессами дегидратации катионов на поверхности глинистых минералов, что также связано с затратами энергии [12].

Методами радиоспектроскопии, ЯМР, электрокинетическими и спектральными исследованиями [14] показано, что граничные слои у поверхности глинистых частиц характеризуются отличной от объёмной воды сеткой водородных связей, оказывающих существенное влияние на близлежащие слои воды. Это предопределяет резкое увеличение вклада электростатических эффектов (ионной и дипольной компонент) в суммарную энергию взаимодействия частиц и образование сопряжений пространственной коагуляционной структуры с участием межмолекулярных водородных связей между глинистыми частицами. Наряду с ван-дер-ваальсовыми силами водородные связи способствуют сближению дисперсных частиц.

Таким образом, наряду с составляющими расклинивающего давления, рассматриваемыми обобщенной теорией ДЛФО, при определении энергии взаимодействия между глинистыми частицами необходимо учитывать также энергию притяжения водородных связей и ионно-электростатического притяжения. Поскольку расчетным путём определить прочность контактов между глинистыми частицами практически невозможно, то представление о силе сцепления в контактах можно получить на основании эмпирических данных.

Типичными представителями глинистых минералов, входящих в состав неорганической фазы ископаемых углей, являются гидрослюда, монтмориллонит, каолинит. Каолинит характеризует глинистые минералы первого типа, элементарная ячейка которых состоит из соединения слоёв кремнекислородных тетраэдров и алюмокислородных октаэдров в соотношении 1:1. Монтмориллонит и гидрослюда относятся к минералам с кристаллической структурой второго типа, у которых соотношение между этими слоями составляет 2:1 [15].

Исследование прочности коагуляционных структур, образованных глинистыми минералами, определение их влияния на свойства ВВУС проводилось при помощи конического пластомера по методике, разработанной П. А. Ребиндером [16]. В качестве жидкой фазы использовалась дистиллированная вода.

На рис.1 представлены зависимости пластической прочности дисперсных систем от концентрации твердой фазы. Различный характер полученных кривых объясняется особенностями кристаллической структуры глинистых минералов, неодинаковой степенью гидратированности и дисперсности частиц.

Слоистые силикаты группы монтмориллонита характеризуются способностью к внутрикристаллическому набуханию, самопроизвольному диспергированию в водной среде,

повышенной, по сравнению с другими глинистыми минералами, гидратированностью поверхности. Обладая высокой дисперсностью (0,03-0,3 мкм), изометрической формой, развитой гидратной оболочкой, частицы монтмориллонита фиксируются в положении дальнего энергетического минимума. Способность к значительному увеличению межплоскостных расстояний при контакте с водой определяет участие всей поверхности минерала в образовании коагуляционной структуры. Это, наряду с высокой дисперсностью определяет преобладающее влияние величины $f(\varphi)/d^2$ в выражении (1) и способствует достижению максимальной прочности структуры при сравнительно невысоких концентрациях твердой фазы: величина второй критической концентрации для дисперсии монтмориллонита $\varphi_{c2} = 16 \%$. Дальнейшее увеличение содержания твердого в суспензии сопровождается резким ростом прочности структуры, что может быть объяснено переходом частиц в положение ближнего взаимодействия.

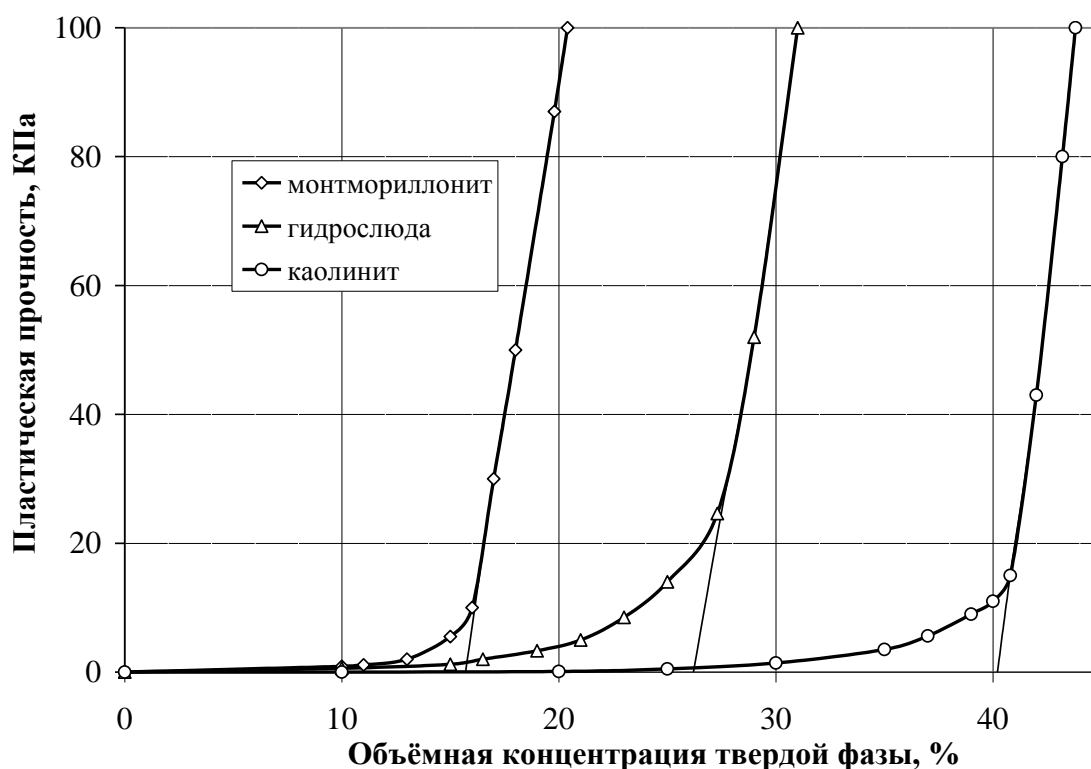


Рис. 1. Зависимость пластической прочности минеральных суспензий от концентрации твердой фазы

Менее гидратированные частицы гидрослюда, имеющие чешуйчатую форму с четкой огранкой [7, 15], образуют контакты по углам и рёбрам. По таким участкам наибольшей кривизны гидратные пленки легче всего вытесняются из зазора между частицами, а силы молекулярного взаимодействия соответствуют контактам в положении ближнего энергетического минимума. Долее низкая дисперсность минералов группы гидрослюда по сравнению с монтмориллонитом определяет для них более высокую вторую критическую концентрацию структурообразования ($\varphi_{c2} = 26,2\%$).

Каолинит характеризуется совершенством кристаллической структуры. Он представляет собой кристаллы псевдогексагональной формы с хорошей огранкой и размерами в среднем 1-2 мкм [15]. Минимальная степень гидратированности поверхности каолинита по сравнению с другими глинистыми минералами обусловлена хорошей окристаллизованностью частиц, небольшим числом нарушенных связей, прочным сочленением базальных поверхностей смежных структурных пакетов кристаллов, исключая возможность проникновения воды в межслоевое пространство. Для коагуляционных структур каолинита характерна ориентация частиц по плоскостям, определяющая преимущественное образование менее прочных контактов в положении дальнего энергетического минимума [7]. Недостаточно развитая гидратная оболочка,

относительно высокая крупность частиц каолинита, их контактирование по плоскостям объясняет максимальное значение величины $\varphi_{c2} = 40,5 \%$. Резкий рост прочности структурообразования при превышении данной концентрации вызван, по-видимому, фиксацией частиц каолинита по углам и рёбрам в положении ближней коагуляции.

Специфическая зависимость прочности структуры от концентрации твердого в дисперсиях глинистых минералов обуславливает различное влияние содержания минеральных примесей на структурообразование в угольных суспензиях. Эксперименты, проведенные с высококонцентрированными водоугольными суспензиями (массовая концентрация твердой фазы $C_{ТВ} = 60 \%$, объёмная $\varphi = 53 \%$), подтверждают это (рис. 2). Добавки монтмориллонита к дисперсии низкозольного угля существенно повышают прочность коагуляционной структуры. Гидрослюда также способствует росту пластической прочности. Однако, её действие выражено слабее, что хорошо согласуется с ранее полученными данными (рис. 1). Обратное влияние оказывает введение в твердую фазу водоугольной суспензии каолинита. При увеличении его содержания прочность структуры снижается. Это, по-видимому, объясняется высокой подвижностью частиц каолинита, обладающих таблитчатой формой и слабой поверхностной активностью. Свободно перемещаясь в объеме суспензии, они способствуют ослаблению коагуляционных контактов между угольными частицами. Уменьшение пластической прочности не сопровождается дестабилизацией суспензии, как в случае с кварцевыми частицами. Образованные каолинитом совместно с угольными частицами коагуляционные структуры характеризуются гомогенностью и устойчивостью.

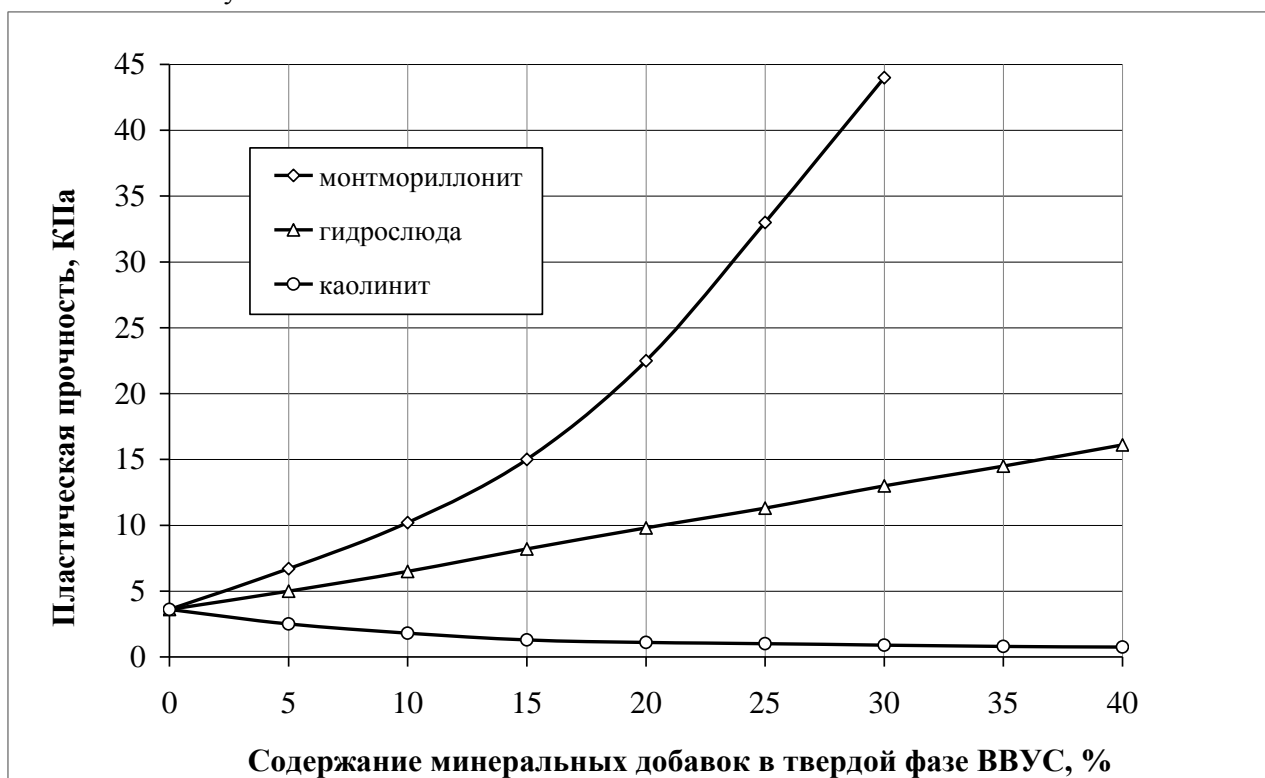


Рис. 2. Зависимость прочности коагуляционной структуры ВВУС от содержания различных минеральных добавок

Линейная аппроксимация кривых (рис. 2) на интервале содержания минеральных добавок 0 – 15 % позволила оценить степень влияния отдельных минералов на прочность коагуляционной структуры ВВУС:

$$\begin{aligned}
 P_m^{MM} &= 3,6 + 0,71 n_{MM}, \\
 P_m^{ГС} &= 3,6 + 0,30 n_{ГС}, \\
 P_m^{КЛ} &= 3,6 - 0,18 n_{КЛ},
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

где P_m^{MM} , $P_m^{ГС}$, $P_m^{КЛ}$ – прочность структуры ВВУС в присутствии добавок, соответственно, монтмориллонита, гидрослюда и каолинита; n_{MM} , $n_{ГС}$, $n_{КЛ}$ – содержание в

твёрдой фазе ВВУС добавок, соответственно, монтмориллонита, гидрослюды и каолинита, доли единицы; 3,6 – прочность структуры ВВУС без добавок минералов, $\cdot 10^2$ Па.

Максимальный коэффициент увеличения пластической прочности ($a_{\text{мм}} = 0,71$) соответствует введению в ВВУС добавок монтмориллонита, для гидрослюды $a_{\text{гс}} = 0,3$. Каждый процент повышения содержания в суспензии каолинита снижает прочность структуры на $0,18 \cdot 10^2$ Па.

Основываясь на принципе аддитивности статистической теории прочности [8], выражение для определения прочности коагуляционной структуры ВВУС (2) можно записать в следующем виде:

$$P_m = P_m^y + 0,71 n_{\text{мм}} + 0,30 n_{\text{гс}} - 0,18 n_{\text{кл}}, \quad (5)$$

при $\sum n_i \leq 15\%$.

Выводы и направление дальнейших исследований. Следовательно, свойства коагуляционной структуры водоугольного топлива зависят от состава твёрдой фазы. При преимущественном содержании в минеральной части углей глинистых компонентов со структурой типа 2:1 следует ожидать увеличения прочности структурного каркаса ВВУС с ростом суммарной зольности топлива. В то же время, наличие в твёрдой фазе водоугольного каолинита может способствовать снижению прочности дисперсной системы.

На основании выражения (5) можно дать ориентировочную оценку влияния состава твёрдой фазы на реологические характеристики водоугольных суспензий. Однако, определение конкретной зависимости, пригодной для прогнозирования текучести, седиментационной устойчивости водоугольного топлива при изменении содержания в угле различных минеральных примесей, возможно только на основании результатов комплексных реологических исследований ВВУС в присутствии реагентов-пластификаторов.

Список литературы

1. Ходаков Г. С. Водоугольные суспензии в энергетике // Теплоэнергетика. — 2007. — № 1. — С. 35-45.
2. Мурко В. И. Водоугольное топливо — реальная альтернатива жидким и газообразным природным горючим ископаемым // ТЭК и ресурсы Кузбасса. — 2001. — № 4. — С. 30-33.
3. 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.
4. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. - М: Химия, - 1980 - 360 с.
5. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. - М: Химия, - 1988 - 256 с.
6. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика дисперсных структур. – М., Наука, 1966. – С. 3-16.
7. Физико-химическая механика дисперсных минералов/Под ред. Н. Н. Круглицкого. – Киев: Наукова думка, 1974. – 246 с.
8. Ребиндер П. А., Шукин Е. Д., Марголис Л. Я.// ДАН СССР. – 1964. – 154, № 3. – С. 695.
9. Исследование влияния содержания минеральных примесей на реологические свойства водоугольных суспензий/ А. Т. Елишевич, Н. Г. Корженевская, В. Г. Самойлик, С. Л. Хилько //Химия твёрдого топлива. – 1988. - № 5. – С. 16-19.
10. Дерягин Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких плёнок. – М.: Наука, 1986. – 206 с.
11. Родин Д. П., Зубова Н. И., Зубкова Ю. Н. Исследование электроповерхностных свойств водных суспензий каменных углей Донбасса// Химия твёрдого топлива. – 1976. - № 4. – С. 134-138.
12. Вода в дисперсных системах/ Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, Ф. Д. Овчаренко. – М.: Химия, 1989. – 288 с.
13. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Наукова думка, 1981. – 207 с.
14. Морару В. Н., Маркова С. А., Овчаренко Ф. Д. Изучение роли воды в структурообразовании углеводородных дисперсий органотфильного монтмориллонита// Коллоидный журнал. – 1980. – 42, № 1. – С. 54-58.
15. Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961. – 292 с.
16. Круглицкий Н. Н. Основы физико-химической механики. – Киев: Вища школа, 1975. – 268 с.

Рукопись поступила в редакцию _____ 2013 г.

V. G. Samoylik

In the article with the use of statistical theory of durability influence of components of hard phase is considered on descriptions of coal-water slurries. The obtained data give an opportunity to estimate the contribution of separate constituents of mineral part of coal to the process of forming of coagulative structure of CWS.