

В. Г. Самойлик, А. Т. Елишевич, А. С. Макаров

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МИНЕРАЛЬНЫХ ПРИМЕСЕЙ
НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ**

С помощью петрографического анализа определены основные составляющие неорганических компонентов твердой фазы водоугольных суспензий.

Проведено исследование их реологических характеристик. Установлено влияние различных минералов на свойства водоугольных суспензий.

Эффективность нового вида жидкого топлива — высококонцентрированных водоугольных суспензий (ВВУС) — во многом определяется стабильностью их реологических параметров в процессе транспортирования и хранения. Получение ВВУС с необходимыми реологическими характеристиками обеспечивается поддержанием на заданном уровне концентрации специальных химических добавок, твердой фазы, а также гранулометрического и минерального состава последней.

Наиболее эффективно эта задача решается при использовании в качестве твердой фазы суспензии угля одного шахтопласта, свойства органической и минеральной массы которого практически постоянны. Стабилизация параметров ВВУС осложняется, когда в состав сырьевой базы

Таблица 1

Петрографический состав вмещающих пород

Месторождение, разрез, пласт	Точка отбора пробы	Содержание, %				
		глинистое вещество	кварц	полевые шпаты	детрит	прочие
Разрез Талдинский-Северный, пласт 86-84	Почва	65-70	14-15	8-10	2-3	5-7
	Прослоек	65-70	10-15	5	-	15
Уч. ш. Красноярская, пл. Байкаимский	Прослоек	90-92	3	2	5	-
	Кровля	92-95	2	1	3-5	-
Караганское месторождение, разрез Колмогоровский-2, пласт К-2	Прослоек	80	5-10	5-10	3	5
	Почва	70-72	14-15	5-7	5	3-7
	Кровля	70	15-20	5-7	5	1-2
Урупское месторождение, разрез Колмогоровский, пласт 4	Кровля	65-70	10-15	5-10	-	5-10
	Прослоек	75-80	1-2	-	20	-

Таблица 2

Характеристика минералов

Минералы	Размер частиц, мкм	Плотность, кг/м ³	Теплота смачивания, кДж/кг	Форма частиц
Монтмориллонит	0,03-0,3	2700	98,3	Изометрическая
Гидрослюда	0,01-1,0	2800	55,9	Чешуйчатая
Каолинит	1-3	2640	8,2	Пластинчатая
Кварц	1-40	2650	64,3	Угловато-окатанная

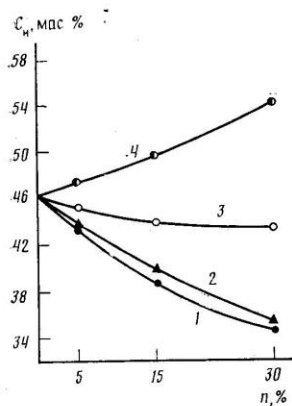


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость значений начальной концентрации структурообразования водоугольных суспензий (C_n) от содержания (n) в твердой фазе минеральных добавок: 1 — монтмориллонит, 2 — гидрослюда, 3 — каолинит, 4 — кварц

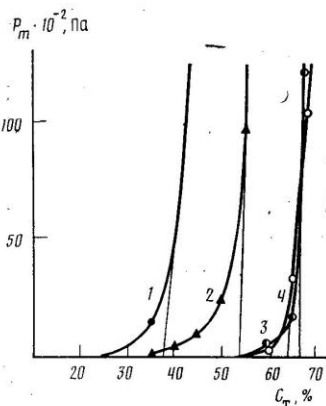


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость пластической прочности (P_m) от концентрации твердой фазы (C_r) в суспензии: 1 — монтмориллонита, 2 — гидрослюда, 3 — каолинита, 4 — угля

гидротранспортных систем входят угли различных шахт и разрезов, порой существенно отличающиеся не только содержанием, но и составом сопутствующих пород.

В публикуемой работе исследуется влияние различных минеральных примесей на реологические свойства ВВУС и определяются границы допустимого содержания этих примесей в твердой фазе водоугольной суспензии.

Объектом исследования являются угли Кузбасса, составляющие основу сырьевой базы углепровода Кузбасс — Урал — Европейская часть СССР. По отдельным месторождениям зольность углей изменяется в пределах 9,0—29,0%, высшая теплота сгорания 7160—8000 ккал/кг. Петрографический анализ вмещающих пород (табл. 1) показал, что их основная масса (50—95%) глинистая, полиминеральная, гидрослюдисто-каолинитовая со смешанослойными образованиями гидрослюдисто-монтмориллонитового состава. Мелкоалевритовый обломочный материал крупностью 0,01—0,04 мм представлен угловато-окатанными зернами кварца и полевых шпатов, карбонатами, обломками глинистых и кремнистых пород.

Для моделирования реальных дисперсных систем были отобраны минералы, составляющие основу неорганической фазы исследуемых углей (табл. 2).

В качестве органической части использовали уголь марки Г6 пласта Байкаимского с зольностью 2,0% и крупностью зерен 0—75 мкм. Эксперименты проводили с дистиллированной водой; для определения структурообразующей способности и прочностных характеристик исследуемых дисперсных систем применяли конический пластометр [1].

Структурообразующая способность дисперсной фазы характеризуется величиной начальной концентрации структурообразования C_n , определяющей возникновение во всем объеме суспензии пространственной коагуляционной сетки [2, 3]. Величина начальной концентрации структурообразования минимальна в суспензии монтмориллонита: $C_n=18,8$ мас.%. Для гидрослюда, каолинита, угля и кварца она, соответственно, равна: 26,9; 35,0; 46,2 и 68,5 мас.%.

Минимальное значение C_n в суспензии монтмориллонита объясняется его высокой гидрофильностью и дисперсностью. Благодаря способности самопроизвольно диспергироваться в водной среде данный минерал имеет наиболее развитую поверхность. Покрытые толстыми гидратными обо-

лочками мельчайшие частицы монтмориллонита при взаимодействии фиксируются в положении дальнего энергетического минимума, образуя коагуляционную структуру уже при небольшом содержании твердой фазы в суспензии [4].

В структурообразовании угольной суспензии наряду с тонкодисперсными частицами принимают участие зерна крупностью до 50–75 мкм, что снижает количество единичных контактов, а следовательно, повышает минимальную концентрацию твердой фазы в суспензии, необходимую для образования коагуляционной пространственной структуры.

Кроме того, при взаимодействии угольных частиц по гидрофобным участкам, занимающим значительную часть их поверхности, образуются сравнительно компактные агрегаты, быстро оседающие и формирующие рыхлые осадки с высоким содержанием дисперсной фазы.

Для дисперсий гидрослюда и каолинита характерны промежуточные значения C_n .

Максимальная плотность упаковки частиц кварца ($C_n=68,5$ мас.%) объясняется их низкой дисперсностью. Обладая высокой гидрофильностью,

кварцевые частицы практически не образуют прочных коагуляционных связей и оседа стремятся занять положение с минимальной потенциальной энергией.

Введение минеральных добавок в состав водоугольных дисперсий существенно изменяет их структурообразующую способность (рис. 1). С ростом содержания глинистых минералов в твердой фазе снижается величина C_n . Благодаря специфическим особенностям (высокой дисперсности, анизометричности, гидрофильности) глинистые частицы способствуют образованию в угольных суспензиях пространственной структурной сетки при концентрациях твердой фазы, меньших, чем в чистых водоугольных дисперсиях. В этом случае глинистые минералы выступают в качестве стабилизаторов по отношению к угольным частицам. В наибольшей степени стабилизирующий эффект характерен для добавок монтмориллонита и гидрослюда.

Присутствие в угольной суспензии добавок кварца приводит к росту минимальной концентрации твердой фазы, необходимой для образования пространственной структуры.

Поскольку силы взаимодействия между частицами кварца и угля значительно меньше, чем между угольными частицами, то под действием силы тяжести происходит самопроизвольное выпадение зерен кварца в осадок. Перемещение их в вертикальном направлении сопровождается местными разрушениями коагуляционной структуры и образованием более компактных агрегатов из угольных частиц. Можно предположить, что кварц выступает в роли дестабилизатора водоугольных суспензий.

Начальная концентрация структурообразования характеризует дисперсную систему со слабыми коагуляционными контактами, возникающими в результате фиксации частиц преимущественно в положении дальнего энергетического минимума. По мере повышения концентрации твердой фазы возрастает прочность P_m дисперсной системы за счет увеличения числа контактов между частицами и в результате повышения вероятности фиксации частиц в положении ближнего потенциального минимума с соответствующим ростом прочности контактов [3]. Характер изменения прочности в зависимости от концентрации твердой фазы обуславливается дисперсностью и физико-химическими особенностями поверхности частиц, а следовательно, должен быть неоднозначен для дисперсных систем с различным минералогическим составом.

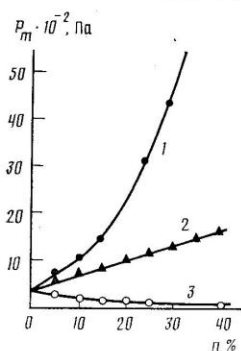


Рис. 3. Зависимость пластической прочности (P_m) 60%-ной ВВУС от содержания (n) в твердой фазе минеральных добавок: 1 — монтмориллонит, 2 — гидрослюда, 3 — каолинит

Исследования влияния концентрации твердой фазы на пластическую прочность структуры суспензий угля и отдельных минералов показали (рис. 2), что при концентрации дисперсной фазы больше 38 мас. % прочность структуры суспензии монтмориллонита резко возрастает. Величина 38 мас. % соответствует значению критической концентрации структурообразования ($C_{кр}$), характеризующей завершение построения коагуляционной объемной структуры [2, 3]. Для угля и каолинита значения $C_{кр}$ существенно больше и равны 64,0 и 66,5 мас. % соответственно. В суспензии гидрослюда построение коагуляционной структуры завершается при концентрации твердой фазы 54 мас. %.

Несовершенство кристаллической структуры монтмориллонита, обуславливающее его способность к диспергированию пакетов и значительному увеличению межплоскостных расстояний при контакте с водой, определяет участие всей поверхности минерала в образовании коагуляционной структуры. Развитая поверхность и большое число контактов в единице объема способствуют достижению максимальной прочности структуры при сравнительно невысоких концентрациях твердой фазы в суспензии. Более крупные частицы каолинита с четкой огранкой и малой эффективной удельной поверхностью образуют в водных дисперсиях контакты преимущественно по плоскостям [5]. Вследствие этого завершение построения коагуляционных структур в суспензиях каолинита происходит при сравнительно больших концентрациях.

Как показали исследования, наличие в составе твердой фазы ВВУС различных минеральных добавок неоднозначно сказывается на ее реологических свойствах (рис. 3). Добавки монтмориллонита существенно повышают прочность коагуляционной структуры ВВУС. Гидрослюда также способствует росту пластической прочности, однако ее действие выражено слабее. Обратное влияние оказывает введение в твердую фазу водоугольной суспензии каолинита.

При увеличении его содержания прочность структуры снижается. Образующиеся суспензии характеризуются хорошей текучестью и гомогенностью состава, что, по-видимому, объясняется высокой подвижностью частиц каолинита, имеющих пластинчатую форму и слабую поверхностную активность. Равномерно распределяясь в объеме суспензии, они образуют структуру с малопрочными коагуляционными контактами по плоскостям, определяющими значительное развитие пластических деформаций. Добавка к твердой фазе ВВУС кварца также снижает прочность структуры, однако это снижение сопровождается расслоением суспензии с образованием плотного осадка и чистого слоя дисперсионной среды.

Определение совместного воздействия различных минералов на прочность структуры ВВУС проводили на основании D -оптимального симплекса-решетчатого плана типа (4.3) [6], позволяющего найти математическую зависимость между составом твердой фазы и пластической прочностью. Полученные неполные кубические модели, адекватно описывающие экспериментальные данные, были использованы при построении контурных кривых для пластической прочности.

Поскольку графическое изображение диаграммы состав — свойство для 4-компонентной смеси затруднено, на рис. 4 в качестве примера представлены диаграммы для трех компонентов: монтмориллонита, гидрослюда и каолинита, составляющих 5 и 15% от массы твердой фазы ВВУС. По характеру расположения кривых можно заключить, что наибольшее влияние монтмориллонита на пластическую прочность наблюдается при его содержании в смеси более 40–50%. При меньшем содержании определяющую роль играет каолинит, который не только сглаживает рост прочности структуры, вызванный добавками других глинистых минералов, но и при определенном соотношении компонентов, например 70% каолинита, 30% гидрослюда, может понизить пластическую прочность до величины, соответствующей прочности чистой водоугольной суспензии ($P_m = 3,8 \cdot 10^2$ Па при $C_{тв} = 60\%$). При наложении на диаграмму (рис. 4, а) контурных кривых для начальной концентрации структурообразования видно, что в области с $P_m < 4 \cdot 10^2$ Па величина C_n изменяется в пределах

45,2–44,3%. Эти значения меньше величины начальной концентрации чистой водоугольной суспензии, что свидетельствует об участии глинистых минералов в построении коагуляционной структуры.

Основные параметры, характеризующие ВВУС,— стабильность и текучесть. Добавки глинистых минералов в твердую фазу угольной суспензии повышают ее устойчивость и одновременно способствуют упрочнению структуры, что отрицательно влияет на текучесть. При малых содержаниях глинистых минералов (рис. 4, а) наблюдаются области, в которых их участие в структурообразовании не сопровождается заметным ростом пластической прочности. Увеличение доли минеральных компонентов в твердой фазе ВВУС практически при любом их соотношении сопровождается существенным упрочнением структуры суспензии (рис. 4, б).

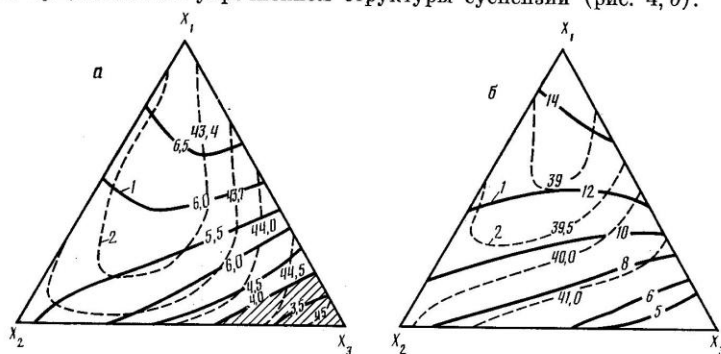


Рис. 4. Зависимость пластической прочности (1) и начальной концентрации структурообразования (2) водоугольной суспензии от состава минеральной добавки: x_1 — монтмориллонит, x_2 — гидрослюда, x_3 — каолинит: а, б — содержание минеральной добавки (%) в твердой фазе 5 и 15 соответственно

Следовательно, для получения ВВУС с хорошими реологическими характеристиками необходимо снижать содержание минералов в твердой фазе до определенного уровня, зависящего от соотношения между этими минералами.

Так, для углей Колмогоровского разреза, породы которого каолинит-гидрослюдистого состава с примесью монтмориллонита, этот уровень может быть несколько выше, чем в случае использования углей пласта Байкаимского, прослоек которого имеет гидрослюдисто-монтмориллонитовый состав с незначительными примесями каолинита. Учитывая, что кварц оказывает дестабилизирующее действие на суспензию, его содержание в твердой фазе должно быть сведено до минимума. Для реализации этой цели могут быть рекомендованы методы избирательного обогащения.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние различных минеральных примесей на реологические свойства водоугольных суспензий.
2. Установлено, что наибольшее влияние на структурообразование в водоугольных суспензиях оказывает монтмориллонит, способствующий образованию пространственной коагуляционной структуры при минимальном количестве твердого и вызывающий резкое упрочнение этой структуры при переходе к более концентрированным суспензиям. Воздействие гидрослюда на свойства ВВУС аналогично, но выражено слабее. Каолинит снижает прочность коагуляционной структуры водоугольных суспензий, однако стабилизирующее действие его ниже, чем у других глинистых минералов. Наличие кварца в составе твердой фазы вызывает расслоение суспензии.
3. Для получения ВВУС с хорошими реологическими характеристиками необходимо снижать содержание минеральных примесей в твердой фазе до определенного уровня, зависящего от состава этих примесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макаров А. С., Сушко В. А., Полищук Н. В. // Коллоидн. журн. 1979, № 3. С. 573–575.
2. Макаров А. С., Сушко В. А. // Физ.-хим. механика и лиофильность дисперсных систем. 1984. Вып. 16. С. 88–95.
3. Урьев Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980. 319 с.
4. Кульчицкий Л. И., Усъяров О. Г. Физико-химические основы формирования свойств глинистых пород. М.: Недра, 1981. 178 с.
5. Физико-химическая механика дисперсных минералов/Под ред. Круглицкого Н. Н. Киев: Наук. думка, 1974. 247 с.
6. Бродский В. З., Бродский Л. И., Голикова Т. И. и др. Таблицы планов эксперимента для факторных и полиномиальных моделей. М.: Металлургия, 1982. 752 с.

Донецкий политехнический
институт Минвуза УССР

Поступила
13.09.89