

УДК 541.183 : 622.333

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЯХ

Н. Г. Корженевская, С. Л. Хилько, В. Г. Самойлик

При исследовании кислотно-основных равновесий в водоугольных суспензиях, полученных на основе угля марки Г, показано, что изменение рН водных растворов, кислотность которых варьируется в широких границах, после прибавления к ним угля происходит ступенчато, что указывает на различие в механизмах установления определенной реакции среды в исследуемых суспензиях.

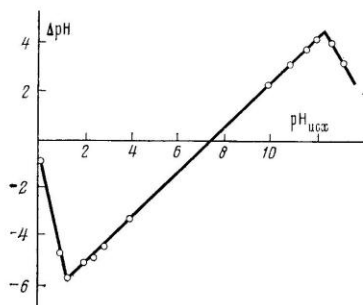
Одной из основных проблем, связанных с использованием трубопроводов для транспортировки угля на большие расстояния, является проблема приготовления высококонцентрированных водоугольных суспензий (ВВУС), обладающих высокой стабильностью к расслаиванию и низкой вязкостью.

Для приготовления таких ВВУС применяют различные добавки, действие которых связано с определенной кислотно-основной реакцией среды

[1, 2]. Согласно данным [3], рН водоугольных суспензий со временем меняется.

В этой связи представлялось важным выяснить, как изменяется кислотность растворов, рН которых регулируется в широких границах, после прибавления к ним дисперсий угля.

Эксперимент проводили на угле шахты Инской, Беловского месторождения, Кузнецкого бассейна (аналитическая проба, %: W 3,1; A 24,2; S 0,56; V 28,3; C 55,6; H 4,0). ВВУС (т: ж=1:1) готовили из дисперсий крупностью ≤ 63 мкм, рН исходных растворов ($\text{pH}_{\text{исх}}$) варьировали в пределах



Зависимость ΔpH от $\text{pH}_{\text{исх}}$ растворов

0,15–13,0 ед. рН при помощи растворов соляной кислоты и гидроксида калия. Измерение рН проводили через 2 мин после прибавления угля (pH_0) к раствору кислоты или щелочи и через n ч (pH_n).

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что кислотность водной фазы ВВУС со временем меняется. Причем, если $\text{pH}_{\text{исх}} < 7$, то после добавления угля происходит повышение, а при $\text{pH}_{\text{исх}} > 7$ — снижение рН среды, т. е. значение рН водной фазы ВВУС приближается к нейтральному.

Зависимость ΔpH ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{исх}} - \text{pH}_0$) от $\text{pH}_{\text{исх}}$ (рисунок) имеет два излома: один в области $\text{pH}_{\text{исх}} = 1,51$ и другой при $\text{pH}_{\text{исх}} = 12,05$. В этих точках ΔpH достигает максимума, а реакция среды в ВВУС при изменении $\text{pH}_{\text{исх}}$ от 1,51 до 12,05 всегда устанавливается близкой к нейтральной (табл. 1).

Если же значения $\text{pH}_{\text{исх}}$ выходят за эти границы, т. е. $1,51 > \text{pH}_{\text{исх}} > 12,05$, то кислотность ВВУС меняется менее существенно. Причем, по мере снижения или повышения граничных значений $\text{pH}_{\text{исх}}$ величины ΔpH

Таблица 1

Изменение рН водоугольных суспензий в зависимости от исходной реакции среды

$pH_{исх}$	pH_0	pH_1	pH_2	pH_3	pH_4	ΔpH
0,14	0,44	0,92	0,98	0,98	1,11	-0,97
1,05	3,88	5,88	5,95	6,06	5,98	-4,93
1,51	4,60	6,40	6,53	6,59	7,27	-5,76
2,05	6,22	6,95	7,11	7,11	7,27	-5,22
2,55	6,98	7,22	7,26	7,38	7,68	-5,13
3,02	7,40	7,72	7,70	7,83	7,70	-4,68
4,12	7,50	7,26	7,33	7,43	7,42	-3,30
10,5	8,32	7,74	7,68	7,64	7,64	2,41
10,90	8,40	7,68	7,58	7,58	7,52	3,38
11,64	7,44	7,51	7,56	7,56	7,60	4,04
12,05	8,62	7,82	7,62	7,63	7,62	4,44
12,50	11,00	8,36	8,26	8,06	8,10	4,40
13,00	12,80	10,87	10,41	10,05	9,51	3,49

постепенно уменьшаются. Так, если $pH_{исх}=1,51$, то $\Delta pH=5,76$, а при $pH_{исх}=0,14$ эта разность составляет лишь 0,97 ед. рН.

Как видно из рисунка, зависимость $\Delta pH=f(pH_{исх})$ состоит из четко выраженных отдельных участков, что указывает на различие в причинах установления определенного значения рН в ВВУС в зависимости от $pH_{исх}$.

Поскольку исследуемые угли содержали высокий процент минеральных примесей, то можно предположить, что буферное действие угля связано прежде всего с минеральной составляющей, подобно [4].

В этой связи представляло интерес исследовать влияние содержания минеральных примесей в угле на его «буферные» свойства.

Исследования проводили на угольных дисперсиях крупностью ≤ 63 мкм.

Образцы угля, имеющие различную зольность, получали из рядового угля, содержащего 12,8% золы. Уголь с содержанием 2% золы получали сухой выборкой «чистого» угля. Поскольку минеральная составляющая угля измельчается в первую очередь, то, отбирая фракцию ≤ 63 мкм при расसेве измельченного в виброистирателе исходного угля, получали уголь, содержащий 31,5% золы.

Данные об изменении реакции среды ВВУС, приготовленных из углей, содержащих различные количества минеральных примесей, представлены в табл. 2.

Полученные результаты показывают, что содержание минеральных примесей в угле не играет решающей роли в установлении равновесного значения рН ($pH_{равн}$). Однако следует отметить, что скорость установления рН, близкого к нейтральному, связана с содержанием минеральных примесей в угле в зависимости от $pH_{исх}$.

Так, при $pH_{исх}=12$ уже в первые минуты реакции среды в ВВУС из высокозольного угля приближается к нейтральной, а при $pH_{исх}=2$ скорость установления рН ≈ 7 больше в случае, если ВВУС приготовлена из низкозольного угля.

Независимо от $pH_{исх}$ установление в ВВУС $pH_{равн}$ всегда ниже, чем больше зольность угля.

Известно [5–9], что при измельчении угля не только изменяется размер частиц, но и происходит нарушение структуры угля, изменение природы функциональных групп на его поверхности, т. е. физико-химические свойства частичек, образовавшихся в результате разрушения, отличны от свойства диспергируемого угля.

В этой связи представляло интерес исследовать характер установления $pH_{равн}$ после добавления к растворам с различными значениями $pH_{исх}$ дисперсий угля, имеющих различный гранулометрический состав.

Для получения таких дисперсий уголь ($A^d=11,96\%$) класса 160–100 мкм (А) измельчали в виброистирателе при различных временных режимах истирания. Гранулометрический состав полученного угля (табл. 3) определяли по стандартной методике [10].

Таблица 2

Изменение pH водоугольных суспензий во времени в зависимости от реакции среды и зольности угля

A ^d , %	pH _{исх}	pH _n , ч			pH _{исх}	pH _n , ч		
		0	1	6		0	1	6
2,0	12,0	9,73	8,18	7,64	4,0	7,44	7,50	7,45
12,8	»	8,95	7,78	7,59	»	6,83	7,23	7,24
31,5	»	7,55	7,02	7,02	»	6,44	6,67	6,72
2,0	10,0	7,76	7,71	7,60	2,0	6,10	6,95	7,16
12,8	»	7,05	7,19	7,35	»	5,80	6,62	6,84
31,5	»	6,48	6,61	6,78	»	5,45	6,27	6,56

Таблица 3

Гранулометрический состав угля, полученного в виброистирателе (тип 75Т - ДрМ) при различных временных режимах

Класс, мм	Содержание фракций (γ) в полученных дисперсиях угля, %					
	Б *		В *		Г *	
	γ	Σγ	γ	Σγ	γ	Σγ
50-40	27,33	27,33	4,12	4,12	1,08	1,08
40-30	5,63	32,96	0,86	4,96	1,08	1,16
30-20	13,8	46,76	7,89	12,87	4,86	7,02
20-10	14,37	61,13	11,35	24,22	12,16	19,18
10-5	6,48	67,61	3,89	28,11	6,22	25,4
5-0	32,39	1000	71,89	100	74,6	100

* Получены при времени истирания, с: Б — 30, В — 180, Г — 300.

Таблица 4

Изменение pH водоугольных суспензий во времени в зависимости от исходной реакции среды и степени дисперсности

Фракция	pH _{исх}	pH ₀	pH ₁	pH ₂	pH ₆	pH _{исх}	pH ₀	pH ₁	pH ₂	pH ₆
А	13,0	12,99	12,44	12,26	11,75	2,0	3,40	5,05	5,35	5,95
Б	»	12,92	11,40	10,92	10,24	»	4,82	6,20	6,31	6,64
В	»	12,81	10,05	9,45	9,00	»	5,75	6,67	6,76	6,85
Г	»	12,40	9,85	9,25	8,80	»	6,05	6,81	6,85	6,81
А	12,0	11,03	9,08	8,88	8,05	1,0	1,37	2,15	2,64	3,47
Б	»	9,50	7,80	7,73	7,50	»	1,50	3,65	4,01	4,32
В	»	8,76	7,52	7,49	7,36	»	2,85	4,36	4,40	4,95
Г	»	8,30	7,53	7,51	7,44	»	3,20	4,54	4,65	5,12

Влияние дисперсности угля на установление pH_{равн} в ВВУС исследовали только при pH_{исх}, где происходит излом зависимости (рисунок) ΔрН=f(pH_{исх}), а также при 2 > pH_{исх} > 12.

В табл. 4 представлены данные об установлении pH_{равн} в ВВУС, приготовленных из углей различной степени дисперсности.

С повышением степени измельчения угля pH_{равн}, близкое к нейтральному, во всех случаях устанавливается быстрее. Причем, установление кислотно-основного равновесия при различных pH_{исх} происходит по-разному. В первые минуты ΔрН с повышением дисперсности угля возрастает с 0,97 до 3,70 ед. рН при pH_{исх}=12 и с 1,40 до 4,05 при pH_{исх}=2. Со временем эта разность уменьшается и через 6 ч значение pH_{равн} в том и другом случаях становится близким к нейтральному. Причем, по мере повышения дисперсности угля pH_{равн} приближается к рН≈7.

Из данных табл. 4 также следует, что степень дисперсности угля существенно влияет на скорость установления равновесной реакции среды и на значения $pH_{равн}$ при $2 > pH_{исх} > 12$.

Так, при $pH_{исх} = 13,0$ в первые минуты разность в реакции среды ВВУС при различных степенях измельчения угля незначительна. Но уже через 1 ч эта разность составляет 2,6 ед. pH; через 2 ч достигает максимума — 3 ед. pH, а через 6 ч значение $pH_{равн}$ снижается от 10,82 до 8,48 ед. pH по мере увеличения степени дисперсности угля.

Изменение степени дисперсности угля также существенно влияет на значение $pH_{равн}$, устанавливаемое через 6 ч, если $pH_{исх} = 1,0$: с повышением дисперсности $pH_{равн}$ увеличивается с 4,03 до 5,45 (табл. 4).

Полученные результаты показывают, что при $2 < pH_{исх} < 12$ с повышением дисперсности угля, из которого приготовлена ВВУС, устанавливаемые $pH_{равн}$ почти стабильны и близки к нейтральным, в то время как при $pH_{исх} = 1$ и 13 $pH_{равн}$ существенно меняется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pat 4462808 USA, С 10L 1/32. The dispersant for the slurry of the coal in water/Nalco Chemical Company Publ. 31.07.84.
2. Pat. 83/04044 PCT, С 10L 1/32. The slurry of solid fuel in water and manner for the preparation/AB Carbogel/. Publ. 24.11.83.
3. Елишевич А. Т., Рыбаченко В. И., Белецкий В. С. и др. // ХТТ. 1984. № 1. С. 58–62.
4. Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев: Изд-во АН УССР, 1961. 291 с.
5. Хренкова Т. М., Чубарова М. А. // ХТТ. 1973. № 1. С. 62–65.
6. Хренкова Т. М., Лебедев В. В., Голденко Н. Л. и др. // ХТТ. 1975. № 1. С. 11–17.
7. Хренкова Т. М., Екатеринина Л. Н., Чубарова М. А. и др. // ХТТ. 1976. № 6. С. 22–25.
8. Черкинская Т. М., Хренкова Т. М., Штеренберг Л. Е. // ХТТ. 1974. № 2. С. 48–53.
9. Лебедев В. В., Хренкова Т. М., Чубарова М. А. и др. // ХТТ. 1977. № 6. С. 11–16.
10. Баранова В. И., Бибик Е. Е., Роженикова Н. М. и др. // Практикум по коллоидной химии. М.: Высш. шк. 1983. 216 с.

Институт физико-органической химии
и углекислотной АН УССР

Поступила в редакцию
4.VIII 1988