

Рис. 2. Кристаллическая упаковка соединения. Пунктирными линиями обозначены межмолекулярные водородные связи.

лярных водородных связей объединены в трехмерную сеть. Каждый из катионов K^+ имеет в своем окружении на расстояниях 2.703—3.082(2) Å семь соседних атомов O (из которых 3 принадлежат H_2O , а 4 — CO_3^{2-}).

РЕЗЮМЕ. Рентгеноструктурным методом встановлено кристалічну структуру комплексу $K_2[Co(CO_3)_2(H_2O)_4]$. Визначено особливості його просторової будови та основні кристалографічні параметри: $a = 6.826(3)$, $b = 6.196(2)$,

$c = 11.463(3)$ Å, $\beta = 99.45(3)^\circ$, $V = 478.3(3)$ Å³, $M = 329.1$, $Z = 2$, $d_{\text{розрах}} = 2.29$ г/см³, просторова група $P2_1/n$ (N14), $\mu = 26.97$ см⁻¹.

SUMMARY. Crystals structure of the complex $K_2[Co(CO_3)_2(H_2O)_4]$ was determined by XRD method. The peculiarities of its structure and the main structural constants are as follows: $a = 6.826(3)$, $b = 6.196(2)$, $c = 11.463(3)$ Å, $\beta = 99.45(3)^\circ$, $V = 478.3(3)$ Å³, $M = 329.1$, $Z = 2$, $d_{\text{розрах}} = 2.29$ г/см³, просторова група $P2_1/n$ (N14), $\mu = 26.97$ см⁻¹.

1. Степаненко О.Н., Потаскалов В.А., Русанов Э.Б. // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 9. -С. 9—11.
2. Pieters H.A.J. // Anal. Chem. Acta. -1948. -№ 2. -P. 263—269.
3. Евреев В.Н., Петрунькин В.Е. // Журн. неорган. химии. -1968. -**13**, № 9. -С. 2496—2500.
4. Watkin D.J., Prout C.K., Carruthers J.R., Betteridge P.W. CRYSTALS. Issue 10. -Chem. Crystallography Laboratory, Univ. Oxford, 1996.
5. North A.C.T., Phillips D.C., Mathews F.S. // Acta crystallogr. (A). -1968. -**24**. -P. 351—359.
6. Carruthers J.R., Watkin D.J. // Ibid. -1979. -**35**. -P. 698—699.
7. Harlow R.L., Simonsen S.H. // Acta Crystallogr. (B). -1976. -**32**. -P. 466—470.
8. Zheng Y.Q., Adam A. // Acta Crystallogr. (C). -1994. -**50**. -P. 1422—1424.
9. Kuleshova L.N., Zorkii P.M. // Acta Crystallogr. (B). -1981. -**37**. -P. 1363—1366.

Национальный технический университет Украины “КПИ”, Киев

Поступила 01.12.2010

УДК 541.183:622.693.4

Д.П. Савицкий, К.В. Макарова, А.С. Макаров

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ УГЛЯ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА В ПРИСУТСТВИИ ТРИПОЛИФОСФАТА НАТРИЯ

Изучено влияние триполифосфата натрия на реологические свойства суспензий угля разной степени метаморфизма. Установлено, что триполифосфат натрия обладает сильными разжижающими свойствами в отношении углей низкой степени метаморфизма, а также высокозольных углей. Выяснено, что оптимальная концентрация триполифосфата натрия как разжижающего реагента составляет 0.07—0.1 г в расчете на 100 г угля.

Одним из основных этапов приготовления высококонцентрированных водоугольных суспензий (ВУС), которые применяются в различных энергогенерирующих установках в качестве жидкого топ-

лива, является оптимальный выбор химических реагентов, обеспечивающих необходимые реологические свойства дисперсной системы [1—3]. Поскольку ВУС должны обладать максимальной степенью

© Д.П. Савицкий, К.В. Макарова, А.С. Макаров, 2011

наполнения дисперсионной среды дисперсной фазой при минимальных значениях эффективной вязкости (η , Па·с), очень важной становится проблема снижения вязкости дисперсной системы с помощью модификаторов различной химической природы. Перспективным классом диспергирующих реагентов неорганической природы, предназначенных для получения коллоидных дисперсных систем, являются триполифосфаты [4]. Однако практически неизученным остается вопрос о возможности применения триполифосфатов для получения и регулирования реологических свойств ВУС.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. ВУС готовили методом механоактивации угля с дисперсионной средой в планетарной мельнице. Для получения ВУС использовали угли различной степени метаморфизма (Б, Г, Т, А) и зольности (A^d). Дисперсионной средой служила дистиллированная вода. С целью исключения влияния фактора дисперсности на эксперимент получали ВУС с одинаковым гранулометрическим составом, приближенным к бимодальному: 250–100 мкм — 3 %; 100–50 мкм — 42; 50–20 мкм — 25; 20–5 мкм — 25; 5–0 мкм — 5 %. Реологические свойства суспензий определяли на приборе Rheotest-2 с помощью измерительной системы коаксиальных гладких цилиндров S/S_2 .

Для выявления эффективности разжижающего действия триполифосфата натрия ($Na_5P_3O_{10}$) на ВУС определяли оптимальную концентрацию реагента (в расчете на массу угля в суспензии), при которой дисперсные системы обладают наименьшей вязкостью, а скорость сдвига (D_r) составляет 9 с^{-1} (табл. 1).

Как выяснилось, независимо от марки и зольности (A^d) угля, в области концентраций $Na_5P_3O_{10}$ (0.07–0.1 г/100 г угля) наблюдаются наименьшие значения эффективной вязкости. Повышение концентрации $Na_5P_3O_{10}$ сопровождается возрастанием вязкости ВУС во всем интервале скоростей сдвига. Сравнивая вязкости ВУС на основе низзолных ($A^d=1-3\%$) и высокозолных углей ($A^d=20\%$), модифицированных триполифосфатом натрия, установили, что повышенное содержание золы, неорганической составляющей угля, способствует росту текучести водоугольных суспензий. Однако существуют некоторые отличия в реологическом поведении ВУС при переходе к углям высшей степени метаморфизма. Для выяснения этих отличий построены реологические кривые, позволяющие глубже понять процессы структурообразования, протекающие в высококонцентрированных гидросуспензиях,

Т а б л и ц а 1

Влияние концентрации триполифосфата натрия на реологические свойства ВУС

Марка угля	A^d	C_T	η , Па·с ($D_r=9\text{ с}^{-1}$) при концентрации $Na_5P_3O_{10}$ в г/100 г угля				
			% мас.	0.01	0.03	0.05	0.07
Б	2.8	50	1.9	1.6	1.6	1.4	1.4
	10.2		1.6	1.5	1.2	1.2	1.0
	20.5		1.4	1.2	1.0	0.9	0.85
Г	2.8	62	2.1	2.1	2.0	1.8	1.7
	10.8		1.5	1.5	1.4	1.3	1.28
	23.0		1.6	1.5	1.1	0.92	0.9
Т	2.5	65	3.2	2.8	2.8	2.58	2.45
	10.8		2.2	2.1	1.9	1.5	1.42
	22.6		1.4	1.3	1.0	0.8	0.76
А	1.8	68	3.1	3.0	2.5	2.48	2.48
	10.5		2.2	2.0	1.8	1.8	1.72
	20.1		1.5	1.32	1.1	0.8	0.7

модифицированных триполифосфатом натрия.

Форма кривых течения ВУС на основе бурого угля (низкая степень метаморфизма) и антрацита (высокая степень метаморфизма), в присутствии $Na_5P_3O_{10}$ характерна для псевдопластичных жидкостей, у которых зависимость напряжения сдвига (τ) от скорости сдвига отклоняется от линейной (рис. 1). При этом реологические характеристики водоугольных суспензий на основе антрацита, с различным содержанием неорганической составляющей, и суспензий на основе бурого угля значительно различаются. Как следу-

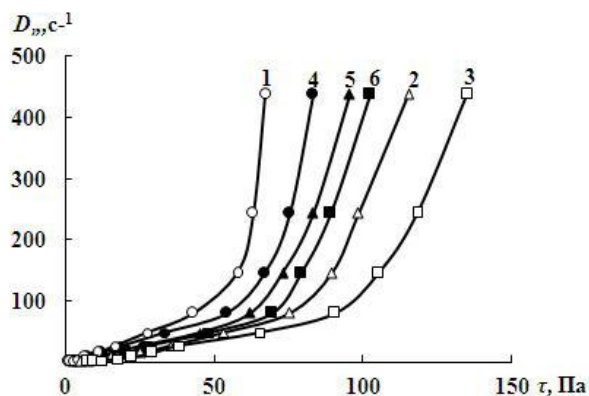


Рис. 1. Кривые течения ВУС на основе антрацита: $A^d=20.1$ (1), 10.5 (2), 1.8 % (3) и бурого угля: $A^d=20.5$ (4), 10.2 (5), 2.8 % (6) в присутствии 0.1 г $Na_5P_3O_{10}$ /100 г угля.

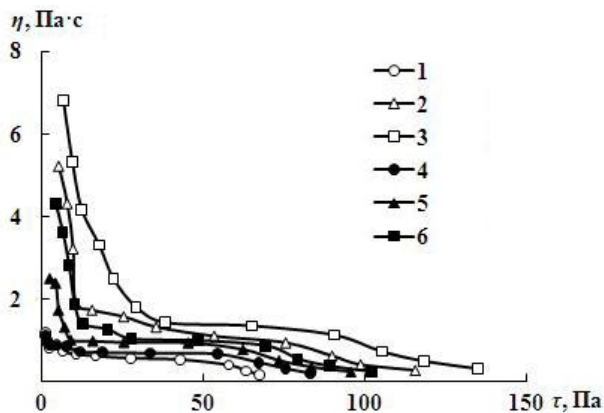


Рис. 2. Зависимость вязкости от напряжения сдвига ВУС на основе антрацита: $A^d=20.1$ (1), 10.5 (2), 1.8 % (3) и бурого угля $A^d=20.5$ (4), 10.2 (5), 2.8 % (6) в присутствии 0.1 г $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}/100$ г угля.

ет из рис. 1 и 2 (кривые 1–3), для ВУС на основе антрацита, зольностью 1.8, 10.5 и 20.1 %, статический предел текучести (P_{k1}) составляет 6.8, 5.2 и 1.19 Па. Динамический предел текучести (P_{k2}) равен: 95, 75 и 54 Па. Условные границы практически неразрушенной (P_r) и предельно разрушенной структуры (P_m), определенные графическим методом, проходят через точки 87.4, 67.2, 41.5 и 118.8, 91.7, 62.5 Па на оси абсцисс соответственно (рис. 1 и 2, кривые 1–3).

Для ВУС на основе бурого угля, зольностью 2.8, 10.2 и 20.5 %, P_{k1} равен: 4.3, 2.5 и 1.12 Па (рис. 1 и 2, кривые 4–6). P_{k2} составляет 75, 68 и 65 Па. P_r определяется точками 68.8, 58.2 и 55 Па. P_m проходит через точки 85, 78 и 75 Па.

Приведенные реологические характеристики ВУС указывают на некоторое отличие таких систем от псевдопластических. Для типичных псевдопластических жидкостей установление течения с постоянной наименьшей вязкостью есть результат не разрушения связей структуры, а лишь ориентации кинетических единиц вдоль направления потока. С возрастанием напряжения сдвига происходит резкое убывание вязкости до тех пор, пока сохраняется возможность дальнейшей ориентации частиц вдоль потока, затем кривая вязкости должна выходить на линейный участок. Вязкость высококонцентрированных водоугольных суспензий, как на основе антрацита, так и на основе бурого угля, в присутствии $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ уменьшается с ростом сдвигового напряжения, не достигая ньютоновского участка течения в области скоростей сдвига, отвечающих за турбулентный режим течения (рис. 2). На реологических кривых вязкости также отсутствует участок нью-

тоновского течения практически неразрушенной структуры, поскольку процесс ориентации частиц в потоке под влиянием сдвиговых напряжений происходит достаточно быстро. Такой характер течения реализуется в тиксотропных структурированных жидкостях, у которых существует определенное время ориентации кинетических единиц в потоке. При этом в процессе ориентации связи структуры не только разрушаются, но и восстанавливаются.

У высококонцентрированных гидросуспензий на основе антрацита, зольностью 1.8, 10.5 и 20.1 %, наибольшие значения вязкости (η_{\max}) наблюдаются при $D_r=1.0 \text{ с}^{-1}$ и составляют 6.8, 5.2 и 1.19 Па·с, наименьшие значения вязкости установлены (η_{\min}) при $D_r=437.4 \text{ с}^{-1}$ и равны 0.3, 0.26 и 0.15 Па·с, наименьшая пластическая вязкость (η_{m*}) составляет 0.45, 0.38 и 0.28 Па·с (рис. 2, кривые 1–3). Вязкость структурированных суспензий на основе антрацита, зольностью 1.8, 10.5 и 20.1 %, резко падает с 6.8 до 1.42 Па·с (6.8—38.4 Па); с 5.2 до 1.91 Па·с (5.2—10.3 Па); с 1.19 до 0.73 Па·с (1.19—6.58 Па), что указывает на существование малопрочной структуры в области приведенных значений сдвиговых напряжений. В области $D_r=9.0\text{—}437.4 \text{ с}^{-1}$ наблюдается переход в пластическое течение: 1.42—0.3 Па·с (38.4—135.1 Па); 1.91—0.26 Па·с (10.3—115.3 Па); 0.73—0.15 Па·с (6.58—67.4 Па).

Высококонцентрированные гидросуспензии на основе бурого угля зольностью 2.8, 10.2 и 20.5 % имеют η_{\max} при $D_r=1.0 \text{ с}^{-1}$ и равны 4.3, 2.5 и 1.12 Па·с, η_{\min} при $D_r=437.4 \text{ с}^{-1}$ составляют 0.23, 0.22 и 0.19 Па·с, η_{m*} равна 0.32, 0.3 и 0.25 Па·с (рис. 2, кривые 4–6). Резкое падение вязкости наблюдается в области $D_r=9.0\text{—}437.4 \text{ с}^{-1}$ на участках 4.3—1.26 Па·с (4.3—20.4 Па); 2.5—1.0 Па·с (2.5—9 Па); 1.12—0.85 Па·с (1.12—7.65 Па). Пластическое течение происходит в диапазоне 1.4—0.23 Па·с (12.6—102.3 Па); 1.0—0.22 Па·с (9.0—95.4 Па); 0.85—0.19 Па·с (7.65—83.11 Па).

Поскольку определяющую роль в процессах структурообразования дисперсных систем с высокой концентрацией дисперсной фазы играют контактные взаимодействия между частицами в дисперсионной среде, причину такого реологического поведения ВУС на основе углей разной степени метаморфизма следует искать в первую очередь именно в них.

Известно, что с помощью ослабления прочности сцепления в контактах между частицами и энергии связи между ними, можно повысить концентрацию дисперсной фазы в суспензии, при сохра-

нении необходимых структурно-реологических параметров [5]. Такое ослабление прочности может достигаться в результате физико-химического управления свойствами поверхности дисперсной фазы преимущественно при введении в систему адсорбирующихся на этой поверхности добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной химической природы и строения. Естественно, что механохимическая модификация дисперсной фазы ВУС на основе углей разной степени метаморфизма с помощью $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ приводит к формированию адсорбционно-сольватных слоев вокруг частиц угля. Такие слои играют роль структурно-механического барьера против сцепления частиц и позволяют получать высококонцентрированные суспензии с низкими значениями эффективной вязкости.

Тем не менее, факт резкого отличия в реологическом поведении ВУС с различным содержанием золы указывает на сильное влияние физико-химических свойств как органической, так и неорганической составляющей угля на контактные взаимодействия и процессы структурообразования в суспензиях. Как установлено, влияние неорганической составляющей на реологические свойства ВУС на основе бурого угля низкой степени метаморфизма в присутствии $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ носит менее выраженный характер, чем для ВУС на основе антрацита. У гидросуспензий бурого угля и угля марки Г (средняя стадия метаморфизма), модифицированных триполифосфатом натрия ($0.1 \text{ г } \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}/100 \text{ г } \text{угля}$), не наблюдается резко выраженных отличий в реологических параметрах при повышении зольности. В частности, значения эффективной вязкости составляют для ВУС на основе бурого угля: $1.4 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ($A^d=2.8 \%$), $1.0 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ($A^d=10.2 \%$) и $0.85 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ($A^d=20.5 \%$); для ВУС на основе угля марки Г: $1.7 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ($A^d=2.8 \%$), $1.28 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ($A^d=10.8 \%$) и $0.9 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ($A^d=23.0 \%$).

В ряду метаморфизма бурый уголь имеет наименьшее количество конденсированных ароматических колец и наибольшее количество мостиковых связей: $-(\text{CH}_2)_m-$, $-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{NH}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}-$ (циклоалкановые фрагменты), R-алкильных заместителей (C_1-C_n) и функциональных групп ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$) [6]. Неорганическая составляющая большинства углей представлена силикатами Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, карбонатами (CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3), сульфатами (CaSO_4 , FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), оксидами (FeO, CaO), сульфидами, а также органоминералами, солями гуминовых кислот [7]. Фрагменты молекул витринитов углей средней стадии метаморфизма, к которым относятся угли

марки Г, являются более плоскими и упорядоченными, с ответвлениями от ароматических плоскостей алифатических, алициклических и гидроароматических фрагментов. В таких углях, по сравнению с бурым, уменьшается количество функциональных групп, повышается однородность структуры, а также увеличивается доля и размер фрагментов, обладающих свойствами поликонденсированных систем. Нафтеновые и гидроароматические кольца находятся в единой поликонденсированной системе с ароматическими циклами. Следовательно, формирование структурно-механического барьера против сцепления частиц углей всей степени метаморфизма происходит в основном на неорганической составляющей, представленной слоистыми силикатами, в частности каолинитом. В работе [8] показано, что прививка модификатора $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ на каолинит происходит по положительно заряженным участкам минеральной матрицы, а привитой полифосфат анион прочно удерживается на поверхности. Взаимодействие между $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ и активными центрами органической составляющей угля может происходить с образованием хелатных соединений, координированных ионами металлов, а также фосфо-гуминовых эстеров и хеллатов [9]. В щелочной области pH из угля выделяются гуминовые вещества, способствующие пластификации ВУС [10].

Реологическое поведение ВУС на основе высокометаморфизированных углей марки Т и А еще сильнее подтверждает тот факт, что $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ в основном адсорбируется на глинистой составляющей угля, тем самым нейтрализует потенциально опасные участки коагуляционного структурообразования, поскольку по мере увеличения зольности уменьшаются значения эффективной вязкости суспензий угля высокой степени метаморфизма. Значения эффективной вязкости для ВУС, модифицированных триполифосфатом натрия ($0.1 \text{ г } \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}/100 \text{ г } \text{угля}$), на основе тощего угля равны $2.45 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ($A^d=2.5 \%$), $1.42 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ($A^d=10.8 \%$) и $0.76 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ($A^d=22.6 \%$), на основе антрацита составляют $2.48 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ($A^d=1.8 \%$), $1.72 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ($A^d=10.5 \%$) и $0.7 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ($A^d=20.1 \%$). Высокие значения эффективной вязкости углей Т и А с малым содержанием золы объясняются тем, что витриниты углей высокой степени метаморфизма образованы ароматическими кластерами, связанными π - π -взаимодействиями между плоскостями [11]. Вероятно, взаимодействие $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ с поверхностью таких углей слабо влияет на нейтрализацию коагуляционных взаимодействий между частицами в дисперсионной среде.

Т а б л и ц а 2

Стабильность ВУС (ч) на основе углей различной степени метаморфизма в присутствии триполифосфата натрия

Марка угля	A^d	C_T	Стабильность, ч при концентрации $Na_5P_3O_{10}$ в г/100 г угля				
			% мас.	0.01	0.03	0.05	0.07
Б	2.8	50	2	3	3	4	4
	10.2		3	3	3	4	4
	20.5		8	10	10	12	12
Г	2.8	62	2	2	3	3	3
	10.8		3	3	3	3	4
	23.0		8	10	10	10	10
Т	2.5	65	2	2	3	3	4
	10.8		3	3	3	4	4
	22.6		10	10	10	12	12
А	1.8	68	2	2	2	3	3
	10.5		3	3	3	3	4
	20.1		10	10	12	12	12

Важно отметить, что основным свойством $Na_5P_3O_{10}$ является разжижение ВУС, в то время как стабильность дисперсных систем в присутствии этого реагента — невысокая (табл. 2). Стабильность водоугольных суспензий увеличивается с повышением зольности углей всей степени метаморфизма. Это связано с тем, что органические и минеральные компоненты угля имеют различные индексы твердости, поэтому в процессе механоактивации глинистые минералы измельчаются более интенсивно, и мелкая фракция суспензии состоит в основном из глинистых частиц, а частицы органического происхождения составляют более крупную фракцию. Таким образом, мелкие частицы глинистой составляющей образуют структурный каркас вокруг больших частиц угля и препятствуют их седиментации. Крупные частицы угля, в свою очередь, предотвращают дальнейшее сближение мелких частиц минеральной составляющей [12]. Не смотря на это, вопрос устойчивости и сохранения необходимых реологических характеристик ВУС в присутствии $Na_5P_3O_{10}$ при длительном хранении вряд ли можно решить без модифицирования системы специальными химическими реагентами.

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив триполіфосфату натрію на реологічні властивості суспензій вугілля різного ступеня метаморфізму. Встановлено, що триполіфосфат натрію володіє сильними розріджуючими властивостями по відношенню до високозольного і вугілля низького ступеня метаморфізму. З'ясовано, що оптимальна концентрація триполіфосфату натрію в якості розріджуючого реагента складає 0.07—0.1 г у розрахунку на 100 г вугілля.

SUMMARY. Influence of sodium tripolyphosphate on rheological properties of coal-water slurries has been studied. The sodium tripolyphosphate has a good dispersing property relative to the coal containing high level of ash and low level of metamorphism. An optimal concentration of sodium tripolyphosphate as dispersing agents is 0.07—0.1 g onto 100 g of coal.

1. Макаров А.С., Кобітович О.М., Савицький Д.П., Езурнов О.І. // Вісн. НАН України. -2009. -№ 1. -С. 56—67.
2. Кучер Р.В., Титов С.В., Туровський А.А. та ін. // Там же. -1988. -№ 1. -С. 41—47.
3. Dincer H., Boylu F., Sirkeci A.A., Atesok G. // Int. J. Miner. Process. -2003. -70, № 1-4. -Р. 41—51.
4. Продан Е.А., Продан Л.И., Ермоленко Н.Ф. Триполифосфаты и их применение. -Минск: Наука и техника, 1969.
5. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. -М.: Химия, 1980.
6. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. -М.: МГУ, 2003.
7. Шпирт М., Клер В.Р., Перциков И.З. Неорганические компоненты твердых топлив. -М.: Химия, 1990.
8. Тарасевич Ю.И., Климова Г.М. // Теорет. и эксперим. химия. -1999. -35, № 3. -С. 167—170.
9. Kim. H.Tan. Principles of soil chemistry. -New York: Marcell Dekker. -1998.
10. Савицький Д.П., Макаров А.С., Завгородний В.А. // Химия твердого топлива. -2009. -№ 5. -С. 73—77.
11. Федяева О.Н., Патраков Ю.Ф. // Там же. -2004. -№ 5. -С. 24—31.
12. Макаров А.С., Олофінський Є.П., Дегтяренко Т.Д. // Вісн. АН УРСР. -1989. -№ 2. -С. 66—75.

Институт коллоидной химии и химии воды
им А.В. Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 29.11.2010