



УДК 622.794

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

Водовугільна суспензія з позиції теорії агрегативної стійкості ліофобних дисперсних систем

(Представлено академіком НАН України А. Ф. Поповим)

Показано, що застосування теорії агрегативної стійкості ліофобних дисперсних систем (теорії ДЛФО) для аналізу енергетичного стану твердої фази висококонцентрованих водовугільних суспензій (ВВВС) є перспективним інструментом вивчення цього об'єкта 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.

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 як палива висококонцентрованих водовугільних суспензій (ВВВС). Вона, по-перше, дозволяє одержувати стійке транспортабельне водовугільне паливо (ВВП), яке може спалюватися в топках котлів без попереднього зневоднення. По-друге, ця технологія відрізняється значно 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 тиксотропна відновлюваність забезпечується, згідно з теорією 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.

© В. С. Білецький, О. А. Круть, П. В. Сергєєв, 2013

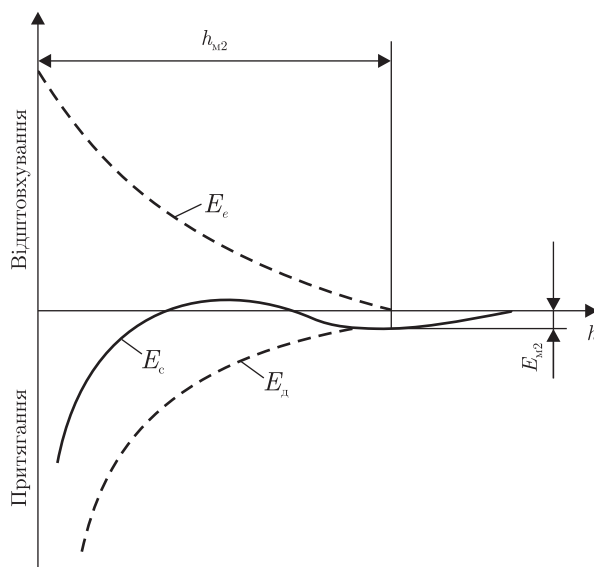


Рис. 1. Криві потенційної енергії взаємодії двох частинок залежно від відстані між ними

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

Основний матеріал. Основними факторами, які визначають поведінку вугільної частинки у коагульованій структурі, є: крупність частинки, гідрофільно-гідрофобний баланс поверхні частинок, загальний та електрокінетичний потенціал цієї поверхні. Характеристика 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 з теорією ДЛФО, має дві складові — іонно-електростатичну E_e та молекулярну дисперсійну (ван-дер-ваальсову) E_d :

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

де ϵ_0 — абсолютна діелектрична проникність води ($\epsilon_0 = 7,26 \cdot 10^{-10}$ 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 (обернене значення товщини дифузного шару δ), $\chi = 1/\lambda$, де λ — протяжність (довжина) дифузного шару ПЕШ (для більшості випадків $\lambda = 1 \cdot 10^{-8}$ 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 степеневим законом, а $E_e(h)$ — за експоненціальним, тобто остання убуває швидше, ніж $E_d(h)$ (див. рис. 1).

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 з [5], відповідає крупності грубодисперсних об’єктів колоїдної хімії. Зауважимо, що така позиція

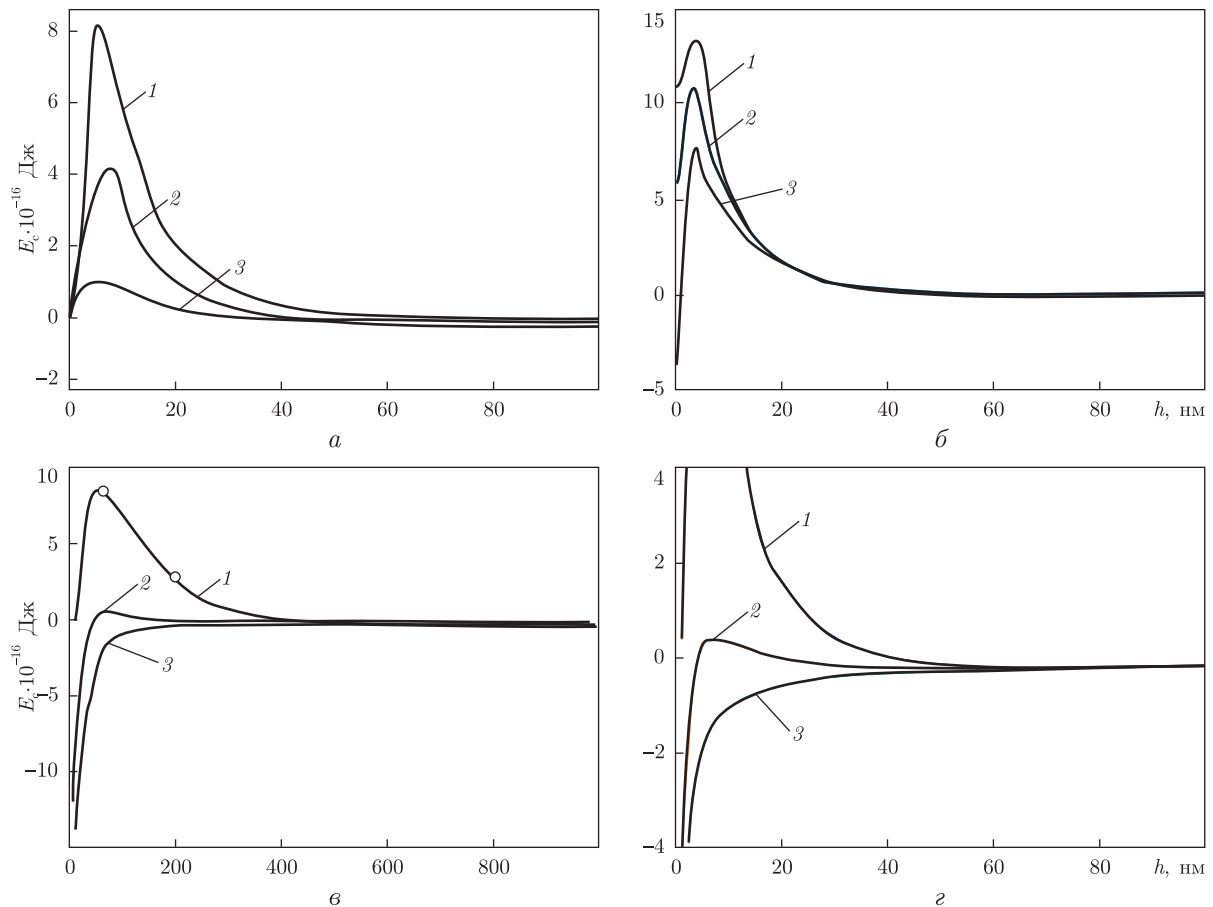


Рис. 2. Аналітичні залежності $E_c(h)$ для вугільних частинок: a — крупністю 1 — 100 мкм; 2 — 50 мкм; 3 — 10 мкм; b — при зміні гідрофільно-гідрофобного балансу поверхні вугільних частинок, константа Гамакера (1 — $A_r = 0,5 \cdot 10^{-19}$ Дж; 2 — $A_r = 1,5 \cdot 10^{-19}$ Дж; 3 — $A_r = 3,5 \cdot 10^{-19}$ Дж); v, z — для потенціалу поверхні вугільних частинок (1 — 100 мВ; 2 — 50 мВ; 3 — 20 мВ) (v — загально-оглядовий масштаб кривих; z — деталізований відносно осі E_c)

небездоганна, 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 $(0,5 \div 3,5) \cdot 10^{-19}$ Дж [4].

На рис. 2, a подано криві $E_c(h)$ для різних крупностей вугільних частинок, одержані за допомогою програми MathCAD при потенціалі $\varphi = 100$ 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 відзначене явище — збільшення енергетичного бар'єра відштовхування — обумовлює зростання агрегативної стійкості, оскільки цей бар'єр перешкоджає потраплянню і незворотній коагуляції частинок у “першій потенціальній 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.

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 зменшуються. Тобто зростання значення константи A_r відповідає збільшенню гідрофобних властивостей вугільної поверхні. Одержані нами аналітичні криві $E_c(h)|_{A_r = \text{var}, d_3 = 100 \text{ мкм}, \varphi = 100 \text{ мВ}}$ підтверджують цю тезу і показують (рис. 2, б), що збільшення гідрофобних властивостей вугільних частинок приводить до деякого зменшення висоти енергетичного бар'єра відштовхування і, відповідно, зменшення агрегативної стійкості ВВВС.

На рис. 2, в, г наведено криві $E_c(h)$ при зміні сумарного потенціалу поверхні вугільних частинок в межах 20–100 мВ при крупності зерен вугілля $d_3 = 100 \text{ мкм}$ і константі Гамакера $A_r = 3,5 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$.

Аналіз кривих показує, що збільшення потенціалу вугільної поверхні приводить до появи і збільшення енергетичного бар'єра відштовхування. Цей бар'єр з'являється при $\varphi \approx 50 \text{ мВ}$. При $\varphi < 50 \text{ мВ}$ водовугільна суспензія агрегативно нестійка. Її зерна під дією дисперсійних ван-дер-ваальсових взаємодій незворотно коагулюють між собою і суспензія розшаровується.

При $\varphi > 50 \text{ мВ}$ спостерігається два характерних ефекти. По-перше, істотно зростає висота енергетичного бар'єра 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).

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, гідрослюдою 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.

Проаналізуємо 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 [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 $(0,2-2,0) \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$. Зворотний дебаївський радіус χ , згідно з [12], не залежить від густини поверхневого заряду і потенціалу поверхні зерна, а є лише функцією заряду іонів ПЕШ і їх концентрації. Товщи-

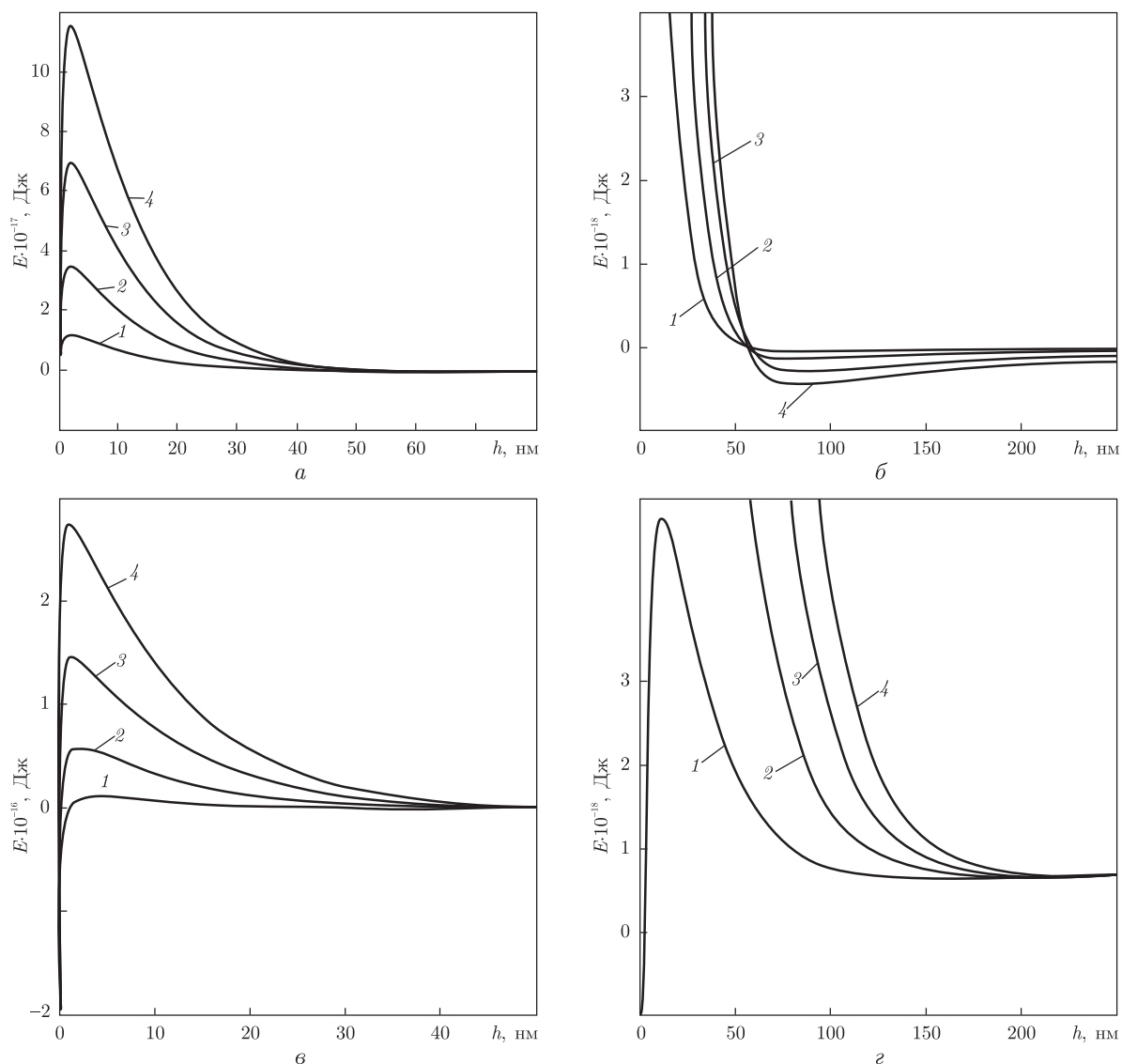


Рис. 3. Аналітичні залежності $E_c(h)$:

$a, б$ — при крупності мінеральних частинок 1 мкм (крива 1); 3 мкм (крива 2); 6 мкм (крива 3); 10 мкм (крива 4) (a — загальнооглядовий масштаб кривих; $б$ — деталізований відносно осі E_c); $в, г$ — при зміні потенціалу поверхні мінеральних частинок в межах 50–200 мВ: 1 — 50 мВ; 2 — 100 мВ; 3 — 150 мВ; 4 — 200 мВ ($в$ — загальнооглядовий масштаб кривих; $г$ — деталізований відносно осі E_c)

на дифузному шару ПЕШ для мінеральних зерен у воді, за даними [12], знаходиться в межах $\delta = 1\text{--}1000$ нм. Відповідно зворотний дебайівський радіус χ варіює в межах $10^9\text{--}10^6$ м $^{-1}$. На рис. 3, $a, б$ подано криві $E_c(h)$ для різних крупностей частинок при $\varphi = 100$ 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 відзначене явище — збільшення енергетичного бар'єра відштовхування — обумовлює зростання агрегативної стійкості, оскільки цей бар'єр перешкоджає потраплянню і незворотній коагуляції частинок в "першій потенціальної ями". Друге явище — збільшення глибини "другої потенціальної ями" — сприяє зростанню стабільності тик-

сотропної 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.

Відзначені 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'єра відштовхування мінеральних частинок істотно 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. 3, в, г наведено 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 $A_r = 1 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Аналіз одержаних кривих показує, що збільшення потенціалу мінеральної поверхні приводить до появи і збільшення енергетичного бар'єра відштовхування. Цей бар'єр так само, як і для вугільних зерен, з'являється при $\varphi \approx 50$ мВ. При $\varphi < 50$ мВ мінеральна суспензія агрегативно нестійка. Її зерна під дією дисперсійних ван-дер-ваальсових взаємодій незворотно коагулюють між собою і мінеральна суспензія розшаровується.

При $\varphi > 50$ мВ, як і у випадку пари вугільне зерно–вугільне зерно, для розглядуваної пари мінеральне зерно–мінеральне зерно спостерігається два характерних ефекти. По-перше, істотно зростає висота енергетичного бар'єра 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'єра відштовхування порівняно 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 також 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_r , тобто сили притягання між частинками суспензії зменшуються. Зростання значення константи A_r відповідає збільшенню гідрофобних властивостей мінеральної поверхні. Одержані нами аналітичні криві $E_c(h)$ при зміні A_r у діапазоні $(0,2-2,0) \cdot 10^{-19}$ Дж, а також $d_3 = 5$ мкм, $\varphi = 100$ мВ підтверджують цю тезу і показують, що збільшення гідрофобних властивостей мінеральних частинок приводить до деякого зменшення висоти енергетичного бар'єра відштовхування і, відповідно, зменшення агрегативної стійкості мінеральної суспензії.

Як видно з рис. 4, збільшення константи Гамакера супроводжується зростанням глибини другого енергетичного мінімуму, тобто зростання ймовірності та міцності фіксації мінеральних частинок суспензії у другому потенційному мінімумі.

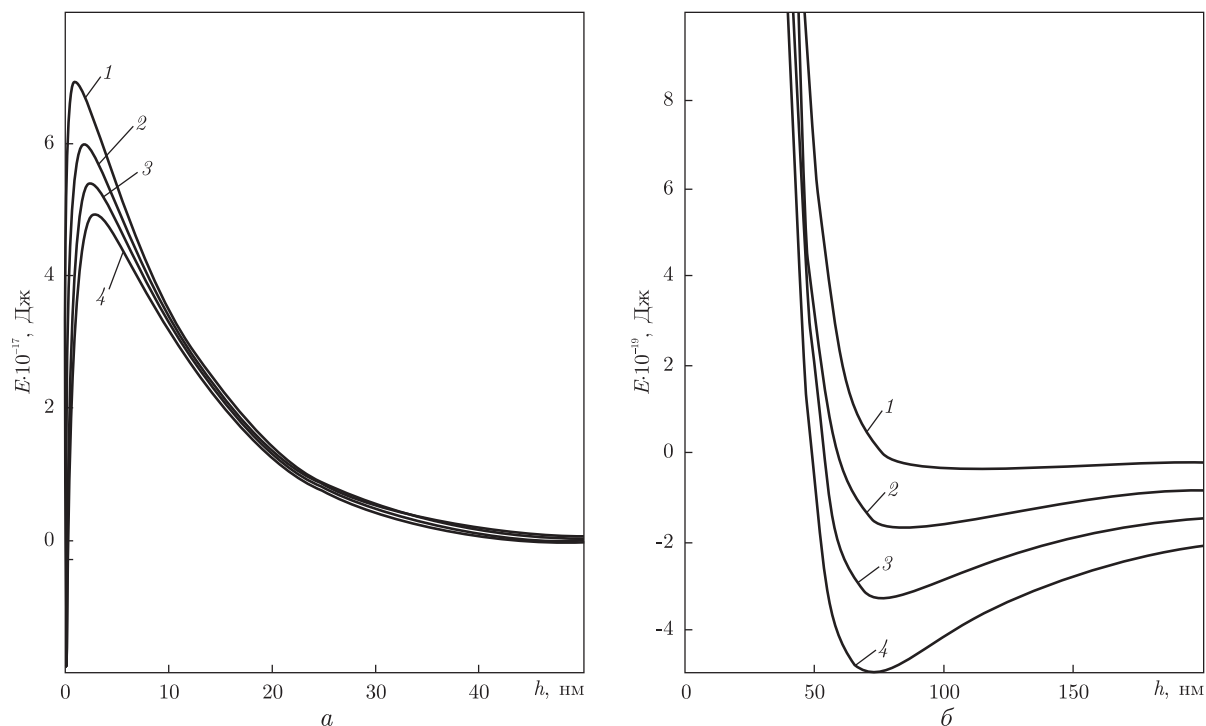


Рис. 4. Аналітичні залежності $E_c(h)$ при зміні константи Гамакера для мінеральних частинок: 1 – $A_r = 0,2 \cdot 10^{-19}$ Дж; 2 – $A_r = 0,8 \cdot 10^{-19}$ Дж; 3 – $A_r = 1,4 \cdot 10^{-19}$ Дж; 4 – $A_r = 2,0 \cdot 10^{-19}$ Дж (*a* – загально-оглядовий масштаб кривих; *б* – деталізований відносно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

Таким чином, спостерігаються дві протилежні тенденції впливу природи мінеральної речовини на характеристики суспензії. З одного боку, при зростанні A_r знижується агрегативна 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 становить близько 10 разів, а зменшення висоти потенційного бар’єра відштовхування – тільки 1,5 раза.

Відзначена 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.

На закінчення зробимо такі висновки.

1. Застосування теорії ДЛФО для аналізу енергетичного стану твердої фази висококонцентрованих водовугільних суспензій є перспективним інструментом вивчення цього об’єкта 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 аналіз одержаних нами енергетичних кривих $E_c(h)$, 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” енергетичних кривих $E_c(h)$, 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.

Напрями подальших досліджень. Залишається нерозвинутим ряд аспектів теорії агрегативної стійкості висококонцентрованих водовугільних суспензій у динамічних умовах. Крім того, перспективним видається і напрям дослідження впливу на властивості ВВВС чинників механо-хімічної деструкції твердої фази, а також розкриття пор.

1. Делягин Г. Н. Водугольные суспензии – новый вид энергетического топлива // Строительство трубопроводов. – 1989. – № 8. – С. 9–12.
2. Круть О. А. Водовугільне паливо. – Київ: Наук. думка, 2002. – 172 с.
3. Урьев Н. Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. – Москва: Химия, 1988. – 256 с.
4. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. – Ст-Петербург: НПО “Профессионал”, 2006. – 900 с.
5. Урьев Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. – Москва: 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. – Москва: Наука, 1986. – 206 с.
8. Саранчук В. И., Айруни А. Т., Ковалев К. Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. – Киев: Наук. думка, 1988. – 192 с.
9. Зубкова Ю. Н., Родион Д. П., Кучер Р. В. Исследование электрокинетических свойств ископаемых углей // Химия тв. топлива. – 1973. – № 4. – С. 16–19.
10. Елишевич А. Т., Корженевская Н. Г., Самойлик В. Г., Хилько С. Л. Исследование влияния содержания минеральных примесей на реологические свойства водугольных суспензий // Там же. – 1988. – № 5. – С. 130–133.
11. Байченко А. А. Научные основы и интенсивная технология очистки шламовых вод углеобогащения. – Дис. ... докт. техн. наук. – Кемерово, 1987. – 478 с.
12. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. – Ленинград: Химия, 1984. – 368 с.

Донецький національний технічний університет
Інститут вугільних енерготехнологій
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 21.12.2012

В. С. Билецкий, А. А. Круть, П. В. Сергеев

Водугольная суспензия с позиции теории агрегативной стойкости лиофобных дисперсных систем

Показано, что применение теории агрегативной стойкости лиофобных дисперсных систем для анализа энергетического состояния твердой фазы высококонцентрированных водугольных суспензий (ВВС) является перспективным инструментом изучения этого объекта и может быть положено в основу теории ВВС. Приведенный анализ энергетического состояния твердой фазы ВВС позволяет пояснить природу явлений, которые имеют место при изменении крупности, поверхностного потенциала угольных и минеральных частиц, гидрофильно-гидрофобного баланса их поверхности.

V. S. Bilecky, O. A. Krut', P. V. Sergeev

Coal water slurry considered from the standpoint of the theory of aggregative stability of lyophobic disperse systems

It is shown that the use of the theory of aggregative stability of lyophobic disperse systems for the analysis of an energy state of the solid phase of a high-concentrated coal water slurry (CWS) is a promising tool to study this subject, and it can be used as a basis of the CWS-theory. The analysis of an energy state of the solid phase of a high-concentrated CWS is given allowing the explanation of the nature of phenomena that occur while changing the size and the surface potential of coal and mineral particles as well as hydrophilic/hydrophobic balance of their surface.