

PACS numbers: 68.08.De, 68.37.Lp, 81.07.Wx, 82.70.Kj, 83.50.Ax, 83.60.Fg, 83.80.Hj

## **Применение наночастиц пирогенного диоксида кремния для стабилизации и регулирования реологических свойств водных суспензий угля**

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

*Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А. В. Думанского НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 42,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Предложен способ стабилизации водных суспензий низкокзольного угля с помощью наночастиц пирогенного диоксида кремния. Изучено влияние структурных характеристик и концентрации пирогенного диоксида кремния на реологические свойства и стабильность водоугольных суспензий. Получены микроснимки коагуляционной структуры, образующейся при взаимодействии наночастиц пирогенного диоксида кремния с поверхностью частиц угля в водной среде. Установлено повышение вязкости и увеличение срока стабильности водоугольных суспензий с возрастанием удельной поверхности пирогенного диоксида кремния.

Запропоновано спосіб стабілізації водних суспензій низькопопільного вугілля за допомогою наночастинок пірогенного діоксиду кремнію. Вивчено вплив структурних характеристик та концентрації пірогенного діоксиду кремнію на реологічні властивості та стабільність водовугільних суспензій. Одержано мікроснімки коагуляційної структури, яка утворюється при взаємодії наночастинок пірогенного діоксиду кремнію з поверхнею частинок вугілля у водному середовищі. Встановлено підвищення в'язкості та збільшення строку стабільності водовугільних суспензій із зростанням питомої поверхні пірогенного діоксиду кремнію.

In this research, the method of stabilization of low-ash coal–water slurry is proposed. The influence of structural characteristics and concentrations of pyrogenic silicon dioxide onto rheological properties and stability of coal–water slurry is studied. The micrographs of coagulation structure, which is formed after the interaction of pyrogenic-silica nanoparticles with a surface of coal in a water medium, are obtained. The viscosity and stability-term increase with increasing specific surface area of pyrogenic silicon dioxide is revealed.

**Ключевые слова:** стабилизация, реология, наночастицы, пирогенный диоксид кремния, водоугольные суспензии.

*(Получено 21 января 2015 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Основной проблемой топливного использования углей является загрязнение окружающей среды продуктами его сгорания, выбрасываемыми в атмосферу. Экологическая опасность угольной энергетики обусловлена высокой эмиссией диоксида углерода и серы, оксидов азота, полициклических ароматических углеводородов. Снижение экологического ущерба окружающей среде может быть достигнуто переходом к использованию чистых угольных энерготехнологий. Наиболее экологически безопасными энерготехнологиями по сравнению с пылевидным сжиганием угля считаются: газификация с получением синтез-газа, технология кипящего слоя, а также технология топливных дисперсных систем [1–3].

Среди топливных дисперсных систем наибольшего распространения получило водоугольное топливо, которое представляет собой водные суспензии угля (ВУС), состоящие из дисперсной фазы (уголь), дисперсионной среды (вода, спирты, нефтепродукты), а также химических реагентов, которые применяются в качестве регуляторов реологических свойств, стабильности и снижения вредных выбросов при сжигании [4–6]. Значительный интерес для получения ВУС представляют низкозольные ( $A^d \leq 10\%$ ) или предельно обеззолненные угли ( $A^d \leq 1\%$ ). ВУС на основе таких углей могут применяться для мазутных ТЭС, в процессах газификации, а также в двигателях внутреннего сгорания [8]. При использовании ВУС в газогенераторных установках, вода, которая содержится в суспензиях, полезно расходуется для производства водорода и окиси углерода. Кроме того, высокие температуры и давления в газогенераторах обеспечивают полную конверсию топлива в горючий газ.

При получении ВУС на основе низкозольных углей возникает проблема стабильности. Она связана с усилением гидрофобных свойств поверхности частиц угля по мере уменьшения содержания минеральной составляющей. Вследствие повышения гидрофобных свойств частицы угля агрегируются в водной среде и осаждаются, что вызывает технологические трудности эффективного использования ВУС в промышленности. Применение широко известного в коллоидной химии метода адсорбционного модифицирования поверхности угля поверхностно-активными и высокомолекулярными веществами дает возможность получать ВУС, стабильность которых составляет несколько суток. По истечению этого периода ВУС расслаиваются с образованием плотных осадков. Цель настоящей

работы состояла в разработке метода стабилизации ВУС с помощью наноразмерных частиц пирогенного диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) и изучении реологических свойств таких систем в зависимости от структурных характеристик и концентрации стабилизатора.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления водоугольных суспензий применялся низкотемпературный уголь марки «ДГ» (Донецкий бассейн, ГХК «Селидовуголь», шахта Кураховская). Технический анализ углей — влага рабочая ( $W^a$ ), зольность ( $A^d$ ), содержание летучих веществ ( $V^{daf}$ ) и элементный анализ углей — приведён в табл. 1. Помол исходного угля  $d = 1$  мм проводили керамическими шарами в фарфоровом барабане вместимостью  $2 \text{ дм}^3$  на валковой мельнице. Гранулометрический состав суспензий определяли методом просеивания на ситах СЛМ-200. Для исключения влияния гранулометрического состава на эксперимент, все порошки углей имели одинаковое распределение частиц по размерам: 250–160 мкм — 40%, 160–100 мкм — 20%, 100–63 мкм — 5%, 63–40 мкм — 32%, < 40 мкм — 3%. Структурно-сорбционные характеристики угольного порошка: удельная поверхность ( $S$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ), удельный объем пор ( $V_{\text{pore}}$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ) и эффективный диаметр пор ( $d_{\text{pore}}$ , нм) были определены методом Брунауэра–Эммета–Теллера, по данным низкотемпературной адсорбции азота (77 К) на анализаторе удельной поверхности Quantachrome Autosorb (табл. 2). Распределение поверхностных функциональных групп по кислотности определяли, зная общую обменную ёмкость (СОЕ) и величину сорбции 0,1 н. водных растворов  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ .

В качестве нанодисперсного стабилизатора и регулятора реоло-

ТАБЛИЦА 1. Технический и элементный анализ угля.

Марка угля	Технический анализ, мас. %			Элементный состав, % на $d_{af}$				
	$W^a$	$A^d$	$V^{daf}$	С	Н	Н	О	S
ДГ	8,2	9,3	37,0	82,17	5,41	1,2	8,97	2,25

ТАБЛИЦА 2. Структурно-сорбционные характеристики угля.

Марка угля	$P$ , г/см <sup>3</sup>	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{pore}}$ , см <sup>3</sup> /г	$d_{\text{pore}}$ , нм	Содержание функциональных групп, мг-экв/г			СОЕ, мг-экв/г
					-COOH	-OH	> C = O	
ДГ	1,3	4,509	0,018	8,019	0,09	0,38	0,18	0,17

**ТАБЛИЦА 3.** Физико-химические характеристики пирогенного диоксида кремния.

Марка	Содержание, % (мас.)				Показатель			
	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	$\rho_n$ , г/см <sup>3</sup>	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$d$ , нм	pH
А-175	99,9	0,002	0,012	0,01	0,048	185	15	3,9
А-300	99,9	0,001	0,01	0,01	0,052	315	7	4,1

гических свойств водных суспензий угля применялся пирогенный диоксид кремния — аэросил А-175, А-300 (ТУ У 24.1–05540209–003:2010, ГП «Калушский опытно-экспериментальный завод ИХП НАН Украины»). Истинная плотность ( $\rho$ ) образца составляет 2,2 г/см<sup>3</sup>, значения насыпной плотности ( $\rho_n$ , г/см<sup>3</sup>), удельной поверхности ( $S$ , м<sup>2</sup>/г), среднего диаметра частиц ( $d$ , нм) и водородного показателя (pH) 4% дисперсии пирогенного диоксида кремния приведены в табл. 3. В качестве пластификатора суспензий был использован порошкообразный диспергатор «НФ» (натриевая соль сульфированного нафталинформальдегида ГОСТ 6848-79, Росхимпром), pH = 8 (3% раствор).

Для получения суспензий порошки углей смешивали в определённых пропорциях с водой, диспергатором «НФ», пирогенным SiO<sub>2</sub> и гомогенизировали на лопастной мешалке RW-11 (ИКА) на протяжении 15 минут при скорости вращения ротора 2000 об/мин. Реологические характеристики суспензий: напряжение сдвига ( $\sigma$ , Па) и динамическую вязкость ( $\eta$ , Па·с) определяли методом ротационной вискозиметрии на приборе 'Rheotest RV2' с помощью измерительной системы  $S/S_2$  коаксиальных гладких цилиндров (соотношение радиусов цилиндров равно 1,06) в диапазоне скоростей сдвига  $\gamma = 0,5–437,4$  с<sup>-1</sup>. Эффективная вязкость ( $\eta_{ef}$ , Па·с) водных суспензий угля определялась в ламинарном режиме течения, при скорости сдвига  $\gamma = 9,0$  с<sup>-1</sup>. Стабильность ВУС оценивали наличием расслоения дисперсной системы при выдерживании в стеклянных цилиндрах объёмом 100 мл (статические условия, температура  $T = 21^\circ\text{C}$ ). Микрофотографии структуры водных суспензий угля, стабилизированных наночастицами SiO<sub>2</sub>, получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-100 CX (JEOL).

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Уголь принадлежит к поликомпонентной горной породе, состоящей из неоднородной органической массы, минеральных включений и влаги. Модель химической структуры органической массы угля содержит следующие фрагменты: ароматические конденсированные кольца, циклоалкановые фрагменты, функциональные группы

(–ОН, –СООН, –NH<sub>2</sub>, –SH), алкильные заместители (C<sub>1</sub>–C<sub>n</sub>), а также «мостиковые» связи, которые связывают различные фрагменты между собой (–(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>–, –O–, –O–CH<sub>2</sub>–, –NH–, –S–). Неорганическая составляющая угля состоит в основном из глинистых минералов (силикаты и алюмосиликаты), кварца, карбонатов Ca, Mg, Fe, сульфидов. Существенную роль в невалентном связывании отдельных компонентов угля играют взаимодействия с участием органо-минеральных структур [8]. Таким образом, поверхность угля является «мозаичной», то есть содержит как гидрофильные, так и гидрофобные участки. Гидрофильность угля в основном обусловлена наличием функциональных групп на органической и минеральной составляющей, которые принимают участие в формировании водородных связей. Гидрофобность угля связана с наличием циклических ароматических структур и алкильных заместителей [9].

Полученные нами ВУС на основе низкочольного угля марки «ДГ» с применением только одного диспергатора «НФ», характеризуются низкими значениями эффективной вязкости (табл. 4). В технологии топливных дисперсных систем эффективная вязкость ВУС не должна превышать 1,5 Па·с [4]. Однако, указанные системы, отличаются невысокой стабильностью, при содержании угля в ВУС, равной 65% (мас.), стабильность составляет 4 сутки. Следует отметить, что увеличение содержания угля в ВУС, также содействует повышению стабильности суспензий. При достижении определённой концентрации дисперсной фазы происходит формирование пространственной объёмной структуры. Такая структура возникает в результате образования коагуляционных контактов между ча-

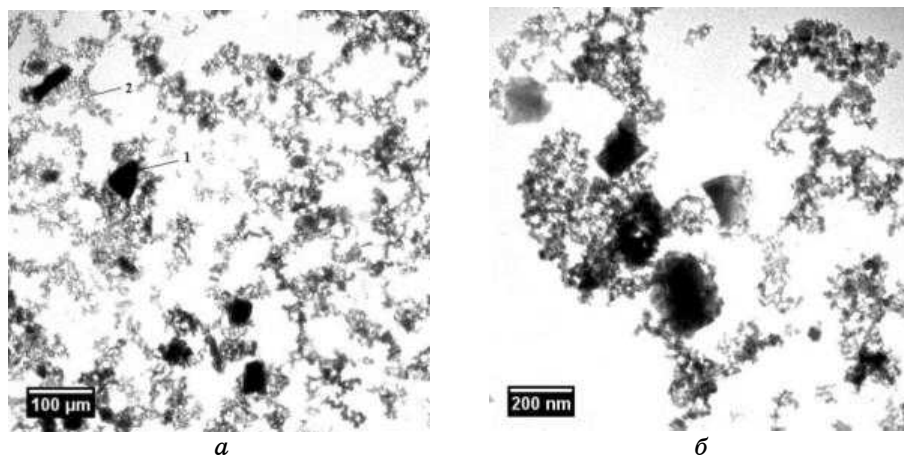
**ТАБЛИЦА 4.** Влияние концентрации пирогенного диоксида кремния на вязкость и стабильность водных суспензий угля при содержании 1% диспергатора «НФ».

Марка угля	Содержание, %		А-175		А-300	
	уголь	SiO <sub>2</sub>	η <sub>ef</sub> , Па·с	S <sub>t</sub> , сутки	η <sub>ef</sub> , Па·с	S <sub>t</sub> , сутки
ДГ	55	—	0,3	0,5	0,3	0,5
		0,08	0,42	0,5	0,5	0,6
		0,1	0,5	0,8	0,72	0,8
		0,5	0,84	1	0,97	1
	60	—	0,5	1	0,5	1
		0,05	0,62	1,5	0,8	2
		0,08	0,75	2	0,92	3
		0,1	0,98	3	1,5	4
	65	—	0,8	4	0,8	4
		0,01	0,82	5	1,2	10
		0,05	0,93	8	1,8	12
		0,08	1,2	10	3,5	15

стицами через прослойку жидкой среды.

Введение в состав ВУС пирогенного кремнезёма, состоящего из наночастиц  $\text{SiO}_2$ , позволило значительно повысить стабильность суспензий. Сравнение данных по вязкости и стабильности ВУС, полученных с добавкой пирогенного кремнезёма марки А-175 и А-300, показало повышенную загущающую и стабилизирующую способность последнего (табл. 4). Водные суспензии низкозольного угля, полученные с добавкой пирогенного кремнезёма марки А-175, при содержании 0,08% (мас.) имеют вязкость  $\eta_{\text{ef}} = 1,2$  Па·с и стабильны на протяжении 10 суток. Достижение такого же эффекта, в случае добавки пирогенного кремнезёма марки А-300 в ВУС, наблюдается при его содержании 0,01% (мас.). Это объясняется более высокой удельной поверхностью и меньшим размером частиц пирогенного кремнезёма марки А-300 по сравнению с маркой А-175 (табл. 3).

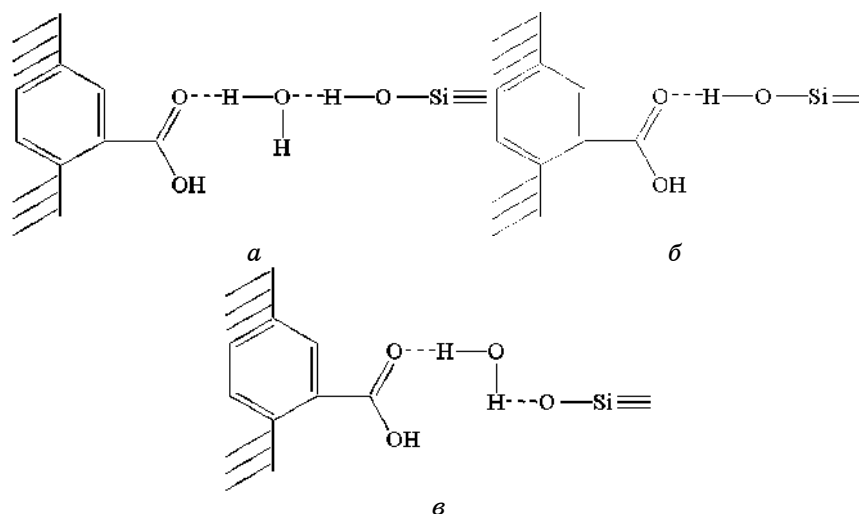
При взаимодействии наночастиц пирогенного  $\text{SiO}_2$  с микрочастицами угля в водной среде происходит формирование коагуляционной структуры (рис. 1, а, б). Такие структуры отличаются подвижностью частиц относительно друг друга под действием небольших нагрузок. Более глубокий процесс коагуляции приводит к деформации прослоек среды и непосредственному контакту частиц. В итоге или образуются жёсткие агрегаты из твёрдых частиц, или происходит их полное слияние. Так как движущей силой коагуляции является избыточная поверхностная энергия, то основными факторами, обеспечивающими стабильность суспензий, будут те, которые снижают межфазное поверхностное натяжение. Эти фак-



**Рис. 1.** Микрофотографии коагуляционной структуры водоугольной суспензии, полученной с добавкой пирогенного диоксида кремния: 1 — уголь; 2 — наночастицы пирогенного  $\text{SiO}_2$ .

торы относят к термодинамическим, они уменьшают вероятность эффективных соударений между частицами, создают потенциальные барьеры, замедляющие или даже исключают процессы коагуляции. Чем меньше межфазное поверхностное натяжение, тем ближе система к термодинамически устойчивой. В водной среде частицы низкозольного угля агрегируются по гидрофобным участкам, при этом снижается стабильность водоугольных суспензий.

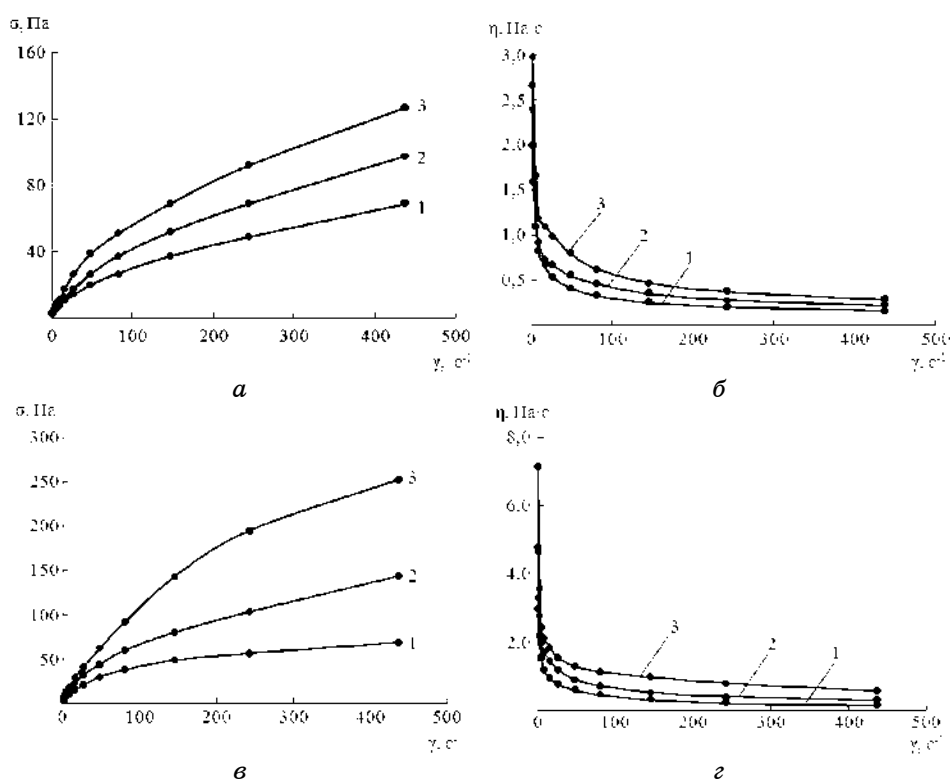
Введение в состав ВУС диспергатора «НФ» позволяет гидрофилизировать поверхность угля и стабилизировать суспензии за счёт электрокинетических и стерических факторов. При получении ВУС с добавкой наночастиц пирогенного  $\text{SiO}_2$ , процесс стабилизации происходит в результате формирования структурно-механического барьера из цепочек и агрегатов пирогенного кремнезёма, адсорбирующихся на поверхности микрочастиц угля. Иными словами наночастицы пирогенного  $\text{SiO}_2$  исполняют роль жёстких стабилизаторов, то есть противодействуют агрегации гидрофобных частиц угля в водной среде. С термодинамической точки зрения адсорбционные структуры пирогенного диоксида кремния снижают межфазное поверхностное натяжение на границе раздела фаз уголь-вода и обеспечивают сродство поверхности частиц угля к воде, особенно в щелочной среде. Взаимодействие между частицами пирогенного  $\text{SiO}_2$  и углём в водной среде происходит с помощью водородных связей. Однако часть поверхности пирогенного кремнезёма некоторое время может сохраняться в негидроксилированной форме [10], следо-



**Рис. 2.** Схематическое изображение взаимодействия наночастиц пирогенного диоксида кремния с поверхностью угля в водной среде: гидроксилированная (а, б) и негидроксилированная (в) форма поверхности  $\text{SiO}_2$ .

вательно, формирование сетки водородных связей в процессах приготовления ВУС будет происходить с участием различных механизмов (рис. 2).

Изучение реологического поведения ВУС, полученных с добавкой пирогенного кремнезёма марок А-175 и А-300 показало, что суспензии проявляют псевдопластичный характер течения (рис. 3, а, в). При этом напряжение сдвига, возникающее под действием нагрузки на водные суспензии угля, полученные с добавлением одинаковой концентрации пирогенного  $\text{SiO}_2$  обеих марок, имеет большие значения при использовании пирогенного кремнезёма марки А-300. Установленная зависимость указывает на то, что увеличение удельной поверхности и уменьшение размера частиц пирогенного кремнезёма способствует образованию более прочной структуры ВУС. Кроме того, в указанных системах увеличивается срок стабильности, и наблюдается уменьшенное водоотделение. По-видимому, наночастицы пирогенного  $\text{SiO}_2$ , покрывая поверхность



**Рис. 3.** Реологические кривые течения (а, в) и вязкости (з, д) водоугольных суспензий, полученных с добавкой наночастиц пирогенного диоксида кремния марок А-175 и А-300.



частиц угля, обеспечивают их гидрофильность и удерживают молекулы воды внутри образовавшейся коагуляционной структуры.

С увеличением содержания пирогенного кремнезёма марок А-175 и А-300 вязкость ВУС увеличивается. Интенсивное падение вязкости наблюдается вплоть к приложенной скорости сдвига  $\gamma = 100 \text{ с}^{-1}$  (рис. 3, з, д). Дальнейшее повышение скорости сдвига вызывает разрушение структуры ВУС и стремление дисперсной системы к ньютоновскому течению. Отличия по влиянию исследованных марок пирогенного  $\text{SiO}_2$  на вязкость ВУС заключаются лишь в значениях данного реологического параметра. Так для водных суспензий угля, полученных с добавкой пирогенного  $\text{SiO}_2$  марки А-175 (0,01% мас.), значения эффективной, минимальной и максимальной вязкости составляют:  $\eta_{\text{ef}} = 0,82$  ( $\gamma = 9,0 \text{ с}^{-1}$ ),  $\eta_{\text{min}} = 0,16$  ( $\gamma = 437,4 \text{ с}^{-1}$ ),  $\eta_{\text{max}} = 2,39$  Па·с ( $\gamma = 1,0 \text{ с}^{-1}$ ). Для суспензий, полученных с добавкой пирогенного  $\text{SiO}_2$  марки А-300 (0,01% мас.):  $\eta_{\text{ef}} = 1,2$  ( $\gamma = 9,0 \text{ с}^{-1}$ ),  $\eta_{\text{min}} = 0,18$  ( $\gamma = 437,4 \text{ с}^{-1}$ ),  $\eta_{\text{max}} = 2,99$  Па·с ( $\gamma = 1,0 \text{ с}^{-1}$ ). В технологических процессах ВУС поддаются различным видам механических воздействий: гомогенизация, перекачивание, распыление. При этом вязкость суспензий при наложении нагрузки не должна возрастать (проявление дилатантных свойств). Реологические кривые ВУС (рис. 3, з, д), на которых наблюдается падение вязкости по мере увеличения скорости сдвига, подтверждают возможность применения пирогенного кремнезёма марок А-175 и А-300 в качестве стабилизатора.

#### 4. ВЫВОДЫ

Установлена возможность применения наночастиц пирогенного диоксида кремния для стабилизации и регулирования вязкости водных суспензий низкозольного угля марки «ДГ» ( $A^d = 9,3$ ). Выяснено, что пирогенный диоксид кремния марки А-300, повышает вязкость и стабилизирует ВУС сильнее, чем марки А-175. Рассмотрен механизм процессов коагуляционного структурообразования водугольных суспензий в присутствии наночастиц пирогенного диоксида кремния. Результаты исследования реологического поведения ВУС, полученных с добавкой наночастиц пирогенного диоксида кремния показали, что системы проявляют псевдопластичный характер течения.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Franco and A. R. Diaz, *Energy*, 34: 348 (2009).
2. Ю. П. Корчевой, А. Ю. Майстренко, А. И. Топал, *Экологически чистые угольные энерготехнологии* (Киев: Наукова думка: 2004).
3. І. А. Вольчин, Н. І. Дунаєвська, Л. С. Гапонич, М. В. Чернявський,

- О. І. Топал, Я. І. Засядько, *Перспективи впровадження чистих вугільних технологій в енергетику України* (Київ: Гнозіс: 2013).
4. А. С. Макаров, Д. П. Савицкий, А. И. Егурнов, *Современная наука*, **6**, № 1: 16 (2011).
  5. D. P. Savitskii and D. Yu. Sadovskii, *Solid Fuel Chem.*, **48**, No. 3: 156 (2014).
  6. В. И. Мурко, В. И. Федяев, В. А. Хамяляйнен, *Физико-технические основы водоугольного топлива* (Кемерово: Кузбассвуиздат: 2009).
  7. Г. С. Ходаков, *Изв. РАН. Сер. Энергетика*, № 2: 104 (2000).
  8. А. М. Гюльмалиев, Г. С. Головин, Т. Г. Гладун, *Теоретические основы химии угля* (Москва: МГГУ: 2003).
  9. J. S. Laskowski, *Coal Flotation and Fine Coal Utilization* (Amsterdam: Elsevier: 2001).
  10. Р. Айлер, *Химия кремнезема* (Ред. В. П. Прянишников) (Москва: Мир: 1982), ч. 2 (пер. с англ.).

## REFERENCES

1. A. Franco and A. R. Diaz, *Energy*, **34**: 348 (2009).
2. Yu. P. Korchevoi, A. Yu. Maistrenko, and A. I. Topal, *Ehkologicheski Chistyie Ugol'nyie Ehnergotekhnologii* (Kiev: Naukova Dumka: 2004) (in Russian).
3. I. A. Vol'chyn, N. I. Dunayevs'ka, L. S. Gaponych, M. V. Chernyavs'kyi, O. I. Topal, and Ya. I. Zasyad'ko, *Perspektyvy Vprovadzheniya Chystykh Vugil'nykh Tekhnologiy v Ehnergetyku Ukrayiny* (Kyiv: Gnozis: 2013) (in Ukrainian).
4. A. S. Makarov, D. P. Savitskii, and A. I. Egurnov, *Sovremennaya Nauka*, **6**, No. 1: 16 (2011) (in Russian).
5. D. P. Savitskii and D. Yu. Sadovskii, *Solid Fuel Chem.*, **48**, No. 3: 156 (2014).
6. V. I. Murko, V. I. Fedyaev, and V. A. Khamyalyaynen, *Fiziko-Tekhnicheskie Osnovy Vodougol'nogo Topliva* (Kemerovo: Kuzbassvuzizdat: 2009) (in Russian).
7. G. S. Khodakov, *Izv. RAN. Ser. Ehnergetika*, No. 2: 104 (2000) (in Russian).
8. A. M. Gyul'maliev, G. S. Golovin, and T. G. Gladun, *Teoreticheskie Osnovy Khimii Uglya* (Moscow: MGGU: 2003) (in Russian).
9. J. S. Laskowski, *Coal Flotation and Fine Coal Utilization* (Amsterdam: Elsevier: 2001).
10. R. K. Iler, *Khimiya Kremnezyoma* [The Chemistry of Silica] (Ed. V. P. Pryanishnikov) (Moscow: Mir: 1982), pt. 2 (Russian translation).