

Piatnichko A.I., Ivanov Yu.V., Zhuk G.V., Budniak S.V.

The Gas Institute of NASU, Kiev

Absorption Extraction of Methane and Carbon Dioxide from Biogas

Gas resources, which can be extracted from different origin biomass in Ukraine are estimated by the energy equivalent to natural gas as 4,5 bln m³/year. The presence of non-burning gases-carbon dioxide and others – in biogas in addition to methane significantly reduces its calorific value and therefore the direct using it instead of natural gas in thermal power plants and requires an additional investment in equipment upgrades. Purification of biogas from CO₂ is typically carried out in the absorption system, where aqueous solutions of amines are used as absorbent. Energy costs in the process of absorption/desorption dependent mainly on the composition and properties of the absorbent. The multivariant calculations of the unit energy indexes allow to establish that the methyl-diethanolamine (40 %) with monoethanolamine (8–10 %) is the optimal aqueous solution. The absorbent application reduces heat load of re-boiler and stripper reflux in 2–4 times in comparison with a solution of monoethanolamine and decreases in the 1,5–2 times the cost of the circulation of the absorbent. The calculations of typical designs of liquid CO₂ as a commercial product display that it is advisable to use ammonia (propane) refrigerator for specific energy consumption for liquefaction of gaseous CO₂ minimization.

Key words: biogas, biomethane, carbon dioxide, cleaning by amines, absorption, desorption, re-boiler, reflux, liquefaction, heat.

Received January 5, 2012

УДК 544.77

Макаров А.С., Клищенко Р.Е., Макарова Е.В., Токарев И.И.

Институт коллоидной химии и химии воды НАН Украины, Киев

Влияние поверхностной модификации на электроповерхностные свойства водоугольных суспензий на основе антрацита

Исследовано влияние поверхностной модификации под действием анионных и катионных поверхностно-активных веществ, окислителей и выщелачивателей на электроповерхностные свойства водоугольных суспензий на основе антрацита. Установлено, что в сильноокислой среде поверхность угля положительно заряжена, а в слабоокислой и щелочной среде заряд становится отрицательным. Изoeлектрическая точка исследованных суспензий лежит в диапазоне pH 3–4. Основную роль при стабилизации водоугольных дисперсий играет структурно-механический фактор, а также стерические эффекты в растворах полиэлектролитов.

Ключевые слова: антрацит, водоугольные суспензии, поверхностно-активные вещества, структурно-механический фактор, поверхностная модификация.

Досліджено вплив поверхневої модифікації під дією аніонних та катіонних поверхнево-активних речовин, окислювачів та вилугувувачів на електроповерхневі властивості водовугільних суспензій на основі антрациту. Встановлено, що у сильноокислому середовищі поверхню вугілля позитивно заряджено, а у слабоокислому та лужному середовищі заряд стає негативним. Ізоелектрична точка досліджених суспензій лежить у діапазоні pH 3–4. Основну роль при стабілізації водовугільних дисперсій відіграє структурно-механічний фактор, а також стеричні ефекти у розчинах поліелектролітів.

Ключові слова: антрацит, водовугільні суспензії, поверхнево-активні речовини, структурно-механічний фактор, поверхнева модифікація.

Топливо на основе водоугольной суспензии (ВУТ) является в настоящее время одним из наиболее перспективных энергоносителей, особенно в условиях острого энергетического кризиса в Украине. Оно должно иметь определенные характеристики, обуславливающие его успешное использование в существующих тепло- и энергогенерирующих установках. Наряду с такими важнейшими для топлив характеристиками, как теплотворная способность, экономическая эффективность и экологическая безопасность, существенное значение приобретает стабильность ВУТ в течение определенного времени. Отличительной особенностью водоугольных суспензий топливного назначения является определенный набор реологических свойств (текучесть, пластичность, напряжение сдвига и т.п.), нежелательное изменение которых отрицательно сказывается на эксплуатационных свойствах ВУТ.

Стабильность суспензий определяется взаимодействием поверхности угольных частиц с дисперсионной средой. Факторы, которые влияют на взаимодействие твердой фазы с дисперсионной средой и тем самым на условия получения стабильного текучего высококонцентрированного топлива, — рН дисперсионной среды, химическая природа и концентрация диспергирующих и стабилизирующих добавок, гранулометрический состав частиц угля и их электрокинетические свойства. Ключевое условие получения стабильных водоугольных суспензий с высоким содержанием твердой фазы — изучение физико-химических характеристик системы (рН, ионная сила, температура дисперсионной среды, химическая природа и концентрация стабилизирующих добавок), определяющих поверхностный заряд частиц, влияющий на эффект диспергирования частиц и их электростатического отталкивания при механоактивации водоугольной суспензии (ВУС).

Оптимальным способом получения информации о поверхностном заряде суспензий и его изменении под влиянием различных физико-химических факторов является изучение электрокинетических свойств водоугольной суспензии.

Электрокинетическое поведение водоугольных суспензий достаточно сложно, поскольку поверхность угля представляет композитную систему из органической и минеральной составляющих непостоянного состава. Поверхностный заряд частиц угля возникает как следствие диссоциации функциональных групп (ОН, С=О, СООН, СОН) и из-за адсорбции добавок из дисперсионной среды. Диссоциация функциональных групп зависит от рН дисперсионной

среды, поэтому основными потенциалопределяющими ионами для угля являются H^+ - и OH^- -ионы. Количество функциональных групп зависит от вида угля и от степени окисленности его поверхности. Кроме того, вклад в поверхностный заряд частиц угля вносит минеральная составляющая, представленная алюмосиликатами, оксидами, сульфидами и т.п.

Формирование двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности определяется появлением поверхностного заряда за счет диссоциации активных центров на поверхности угольной частицы или вследствие адсорбции ионов из жидкой фазы (дисперсионной среды) активными центрами поверхности. Разность потенциалов между поверхностью и объемом раствора характеризуется тотальным скачком потенциала Ψ_0 .

Прямое измерение Ψ_0 практически невозможно из-за методологических и технических трудностей, прежде всего из-за невозможности точной фиксации измерительных электродов на поверхности в заданной плоскости и изготовления наноразмерных электродов. Информацию о количественных и качественных изменениях заряда поверхности угольной частицы можно получить при изучении изменений знака и величины ξ -потенциала, который является основной составной частью межфазного скачка потенциала поверхности и проявляется в электрокинетических явлениях, в частности, при электроосмосе.

Все ранее выполненные исследования адсорбционных и электрокинетических свойств проводились с использованием угля, уже активированного высокотемпературным обжигом в окислительной среде [1, 2]. При этом окисленная поверхность угля изменяет свои свойства: увеличивается ее пористость, гидрофобные свойства значительно уменьшаются. Природа поверхностных явлений активированных образцов угля отличается от явлений на поверхности природного угля. Однако, при изготовлении топливных водоугольных суспензий используются природные угли, и поэтому интересным является изучение поверхностных свойств именно естественных образцов.

Уголь является достаточно сложной системой, состоящей из неорганической и органической составляющих. Минеральная составляющая угля — от 3–5 до 30–40 %. Некоторая часть минеральной субстанции может быть связана с органической посредством непрочных химических связей, либо образовывать с ней однородную смесь (так называемая внутренняя неорганическая часть, например, в виде аргиллита). Основными элементами, входящими в

состав неорганической субстанции являются Si, Al, Ca, Fe, O, S, P, C. Минералогически это глинистые минералы, сульфиды, оксиды, алюмосиликаты, фосфаты [3]. Характер изменений электрокинетического потенциала и точки нулевого заряда при изменении величины pH жидкой среды для образцов, изученных в работе [4], очень напоминает распределение этих величин для глинистых минералов, в частности, для каолинита. Между тем, некоторые марки угля, в частности, антрацит характеризуются высокой степенью метаморфизма, а в нашем случае и низким содержанием минеральной составляющей. Благодаря этому поверхностные свойства антрацита в основном должны определяться его органической природой.

В качестве объекта исследования использовалась ВУС на основе антрацита одного из отечественных месторождений. Поверхностное окисление частиц антрацита проводили обработкой 5 %-м KMnO_4 и 10 %-м H_2O_2 в щелочной (pH > 12) среде. Для поверхностного выщелачивания использовали 5 %-ю HF.

В качестве органических добавок использовали анионный полиэлектролит на основе продуктов конденсации нафталинсульфокислоты с формальдегидом — дофен (отечественного производства), а также катионное поверхностно-активное вещество (КПАВ) на основе бензалкония хлорида (МСВ-50, производства AKZO Nobel, Швеция).

Для проведения электрокинетических экспериментов использовали установку, схема которой приведена в [5, 6]. В качестве источника электроэнергии использовали источник питания постоянного тока типа Б5-49. Контроль напряжения проводили с использованием вольтметра универсального В7-21. Сила тока измерялась амперметром типа М2038. С целью дополнительного регулирования силы тока и напряжения в процессах очистки в электрическую схему вводили автотрансформатор ЛАТР-2.

Диафрагму из антрацита формировали в центральной части установки. Электродную камеру заполняли фоновым электролитом Na_2SO_4 (0,1 моль/л) и плотно закрывали резиновой пробкой с электродной трубкой, также заполненной Na_2SO_4 (0,1 моль/л). Пузырек воздуха, по движению которого регистрировали скорость и направление электроосмотического потока (ЭОП), вводили в измерительный капилляр иглой шприца через силиконовую соединительную трубку. После включения тока регуляторами устанавливали требуемое значение тока или напряжения. Измерения ЭОП начинали через 2–3 мин после замыкания электрической

цепи (для установления равномерного движения жидкости через диафрагму). За это время определяли знак ξ -потенциала, наблюдая за направлением перемещения пузырька воздуха.

После установления стационарного потока в капилляре приступали к измерению скорости перемещения пузырька. Секундомером измеряли время прохождения пузырьком в градуированном капилляре расстояния между двумя делениями (τ). Измерения повторяли 4–5 раз (n), контролируя при этом постоянство электрических параметров системы.

Объемную скорость ЭОП вычисляли по формуле:

$$U_{\text{эо}} = k / \tau_{\text{ср}},$$

где k — константа прибора (объем одного деления градуированной трубки), дм^3 ; $\tau_{\text{ср}}$ — среднее время прохождения пузырьком одного деления, с, $\tau_{\text{ср}} = \tau / n$.

Электрокинетический потенциал (ξ) вычисляли по формуле Смолуховского:

$$\xi = 4 U_{\text{эо}} \eta \pi / (E \epsilon),$$

где η — вязкость, Па·с; E — напряженность электрического поля, В/см; ϵ — диэлектрическая проницаемость.

Исследования изменения ξ -потенциала различных образцов в диапазоне pH от 4 до 10 (рис.1) показали, что ЭОП направлен к катоду, следовательно, заряд поверхности угольных частиц в этом диапазоне pH имеет отрицательный знак. Изменения pH в слабокислой и слабощелочной областях влияют на величину ξ -потенциала незначительно. При использовании в качестве стабилизатора дофена или смеси дофена с содой стабильно низкие значения ξ -потенциала сохраняются и при более высоких значениях pH (до 10).

При переходе в сильноокислую область (pH < 2) наблюдается резкий рост электрокинетического потенциала, приобретающего положительное значение из-за усиления диссоциации поверхностных карбоксильных и фенольных групп. Изоэлектрическая точка исследованных образцов при этом лежит в диапазоне pH 3–4. В сильноокислой среде также возрастает диссоциация минеральной составляющей поверхности угля. Изоэлектрическая точка для алюмосиликатов находится в диапазоне pH от 1 до 2, а для образцов графита pH \approx 4. Для исследованных нами образцов комбинирование этих факторов дает значения в указанном промежутке. Ожидается, что уменьшение содержания мине-

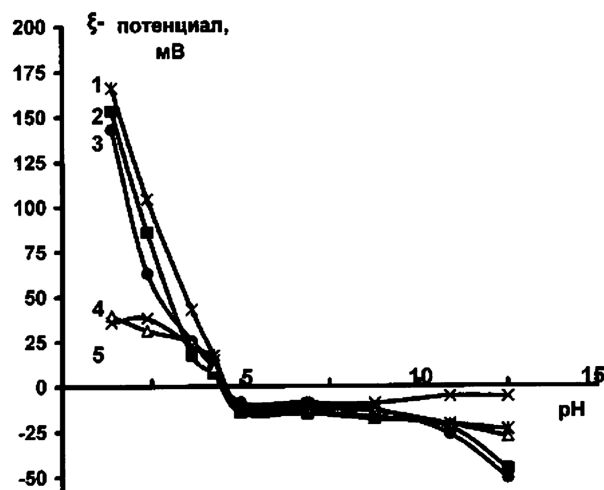


Рис.1. Электрокинетический потенциал для различных систем на основе антрацита (А) как функция рН дисперсионной среды: 1 – А + КПАВ; 2 – А + HF; 3 – А (исходный); 4 – А + дофен; 5 – А + дофен + Na₂CO₃.

ральной составляющей должно приводить к смещению точки нулевого заряда в область повышения рН. Такая закономерность наблюдается на рис.1 для образца антрацита с поверхностью, выщелоченной раствором HF.

Использование отрицательно заряженных добавок типа дофена, избирательно адсорбирующихся активными центрами поверхности антрацита, позволяет резко снизить рост ξ-потенциала и в сильноокислой, и в щелочной областях рН.

В процессе хранения и транспортирования поверхность антрацита подвергается постепенному окислению в результате внешних воздействий. При этом должно возрастать количество карбоксильных, фенольных и других функциональных групп, в состав которых входит кислород. Окисление поверхности, ведущее к изменению пове поверхностного заряда, должно сопровождаться изменением реологических и электрокинетических свойств ВУС.

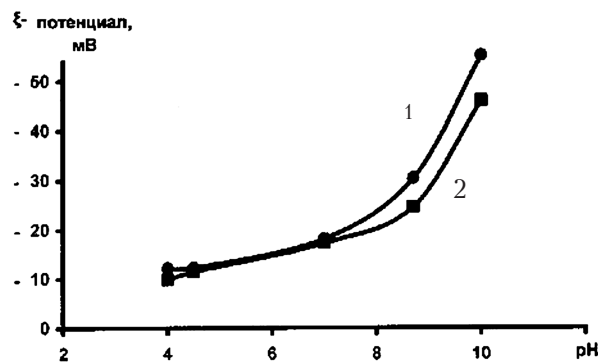


Рис.2. Изменение ξ-потенциала в зависимости от рН дисперсионной среды для образцов поверхностно окисленного антрацита растворами KMnO₄ (1) и H₂O₂ (2).

С целью изучения отличий в электрокинетических свойствах ВУС с разной степенью окисленности поверхности антрацит обрабатывался щелочными растворами KMnO₄ и H₂O₂. Результаты электрокинетических экспериментов с окисленными и неокисленными образцами приведены на рис.2.

Деминерализация антрацита несколько снижает рост ξ-потенциала, очевидно, за счет уменьшения вклада минеральной составляющей в общий скачок потенциала. Об этом свидетельствуют и вольтамперные характеристики исходного и промытого плавиковой кислотой образцов (рис.3). Большое сопротивление промытого образца свидетельствует об уменьшении поверхностной электропроводности антрацита после удаления минеральных составляющих со сравнительно высокой ионообменной емкостью.

Ввиду малого количества активных центров на поверхности природного антрацита проводилось модифицирование поверхности образцов в окислительной среде с целью увеличения адсорбционной активности. В качестве окислителей использовали 10 %-й H₂O₂ в 5 %-м растворе NaOH и 5 %-й KMnO₄ в 20 %-м растворе NaOH. Таким образом, окисление проводилось не термическим, а химическим путем. При действии окисляющих агентов должна повышаться доля карбонильных и карбоксильных активных центров на поверхности антрацита, и соответственно доля групп, которые могут формировать ДЭС благодаря их диссоциации.

Химическое окисление поверхности антрацита значительно повышает его поверхностную электропроводность, которая возрастает примерно вдвое по сравнению с немодифицированным образцом (см. рис.3). При этом обработка KMnO₄ является несколько более эффективной, чем обработка H₂O₂. Это связано с несколько большим окислительным потенциалом перманганата и с тем, что восстановление

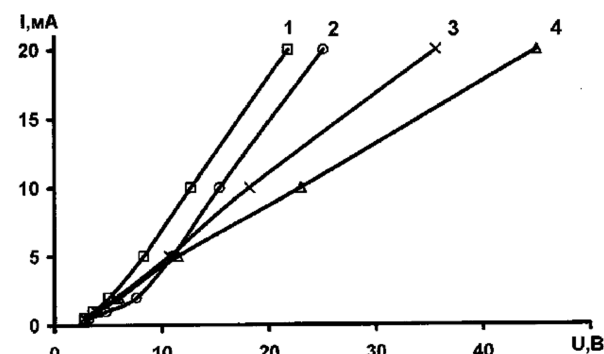
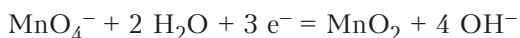


Рис.3. Вольтамперные характеристики исходного и промытого плавиковой кислотой антрацита. Большое сопротивление промытого образца свидетельствует об уменьшении поверхностной электропроводности антрацита после удаления минеральных составляющих со сравнительно высокой ионообменной емкостью.

KMnO_4 в слабощелочной и нейтральной средах протекает по уравнению



и ведет к осаждению некоторого количества высокополярных гидроксисоединений марганца на поверхности антрацита, который дает дополнительный вклад в адсорбционную активность образца. При этом возрастает поверхностная электропроводность антрацита, которая существенно повышает суммарную электропроводность ВУС (см. рис.3). Удаление с поверхности антрацита неорганической составляющей при обработке плавиковой кислотой, наоборот, уменьшает поверхностную электропроводность из-за уменьшения количества активных центров, локализованных в первую очередь на неорганических включениях.

Характер изменения ξ -потенциала с изменением pH для образцов антрацита в целом не имеет принципиальной разницы с данными работы [4], которые получены на образцах каменного угля с меньшей степенью метаморфизма. Можно отметить лишь несколько меньшие абсолютные значения ξ -потенциала для антрацита в сравнении с каменным углем других марок. Эти кривые напоминают распределение ξ -потенциала с изменением pH для алюмосиликатов, в частности, для каолинита. То есть можно отметить, что существенный вклад в формирование поверхностного заряда вносит минеральная составляющая.

Обработка антрацита окислителями также существенно увеличивает электрокинетический потенциал в кислой и нейтральной средах, что должно положительно повлиять на способность антрацита взаимодействовать с диспергаторами и стабилизаторами в составе ВУС (см. рис.2). С ростом pH в щелочной области ξ -потенциал существенно возрастает и достигает 50–60 мВ. Это свидетельствует о появлении большого количества поверхностных активных групп, способных депротонироваться под действием OH^- . В сильноокислой среде (pH < 3) заряд поверхности антрацита в основном определяется диссоциацией поверхностных функциональных групп, а также усилением адсорбции H^+ -ионов из дисперсионной фазы. При этом происходит перезарядка поверхности угольных частиц, и ξ -потенциал достигает значений более –150 мВ.

В присутствии органических добавок суспензия значительно более устойчива даже в случае значительных колебаний знака и абсолютной величины потенциала [7]. Взаимодействие между гидратированной молекулой добавки

и поверхностью частиц антрацита приводит к возникновению объемной пространственной структурной сетки. Дисперсная система при этом становится структурированной, то есть переходит в совершенно новое состояние. Возникновение пространственных структур затрудняет контактное взаимодействие между отдельными частицами и их агрегирование с последующей коагуляцией [8]. Система вода – добавка – антрацит переходит от свобододисперсного к связаннодисперсному состоянию, при этом она становится седиментационно-устойчивой, так как наличие структурной сетки удерживает частицы дисперсной фазы от осаждения.

Выводы

Установлено, что в сильноокислой среде (pH < 3) все исследованные образцы имеют положительный ξ -потенциал, а при pH > 4 заряд поверхности становится отрицательным. Изоэлектрическая точка исследованных образцов лежит в диапазоне pH 3–4. Структурно-механический фактор, характеризующий специфический характер взаимодействий между поверхностью антрацита и молекулой добавки-модификатора, а также стерические эффекты в растворах полиэлектролитов, играют наиболее существенную роль при стабилизации водоугольных дисперсий на основе антрацита. Определяющую роль при структурировании и стабилизации реологических свойств суспензии играют диспергирующие и стабилизирующие добавки, модифицирующие поверхность частиц антрацита.

Список литературы

1. Махорин К.Е., Глухоманюк А.М. Получение углеродных адсорбентов в кипящем слое. — Киев: Наук. думка, 1983. — 160 с.
2. Activated carbon surfaces in environmental remediation / Ed. Tereza J. Bandosz. — New York: The City College of New York, 2006. — 587 p.
3. Братичак М.М., Пиш'ев С.В., Рудкевич М.І. Хімія та технологія переробки вугілля. — Львів: Бескид Біт, 2006. — 272 с.
4. Aktas Z. Effect of non-ionic reagent adsorption on zeta potential of fine coal particles // Turk. J. Chem. — 2000. — № 24. — P. 117–129.
5. Абрюзесе К., Корнилович Б.Ю., Мишук Н.А. и др. Электрохимическая дезактивация радиоактивно загрязненных глиносодержащих шламов // Химия и технология воды. — 2004. — Т. 26, № 3. — С. 247–259.
6. Mishchuk N., Kornilovich B., Klishchenko R. pH regulation as a method of intensification soil electroremediation // Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. — 2007. — № 306. — P. 171–179.

7. Савицкий Д.П., Макаров А.С., Завгородний В.А. Реологические свойства водоугольных суспензий на основе бурых углей в присутствии натриевых лигносульфонатов и щелочи // Химия тверд. топлива. — 2009. — № 5. — С. 73–77.
8. Макаров А.С., Кобітович О.М., Савіцький Д.П., Єгурнов О.І. Колоїдно-хімічні методи отримання палива на основі відходів вуглезбагачення // Вісн. НАНУ. — 2009. — № 1. — С. 56–67.
Поступила в редакцію 02.11.11

**Makarov A.S., Klischenko R.E.,
Makarova K.V., Tokarev I.I.**

The Institute of Colloid Chemistry and Chemistry of Water of NASU, Kiev

The Influence of Surface Modification on Electric and Surface Properties of the Coal-Aqueous Suspensions on Anthracite Basis

The effect of surface modification under the influence of anionic and cationic surfactants, oxidizing and leaching reagents on electric surface properties of the coal-aqueous suspensions on anthracite basis is investigated. It is established that coal surface is charged positively in strong acid medium while in neutral and alkaline ones the charge becomes negative. The isoelectric point of examined suspensions ranged between pH 3-4. The main role of coal and water dispersions plays a structural and mechanical factor, as well as стерические effects in polyelectrolytes solutions.

Key words: anthracite, coal-aqueous suspensions, surfactants, surface active substance, structural and mechanical factor surface modification.

Received November 2, 2011

Подписывайтесь на журнал
«Енерготехнології и ресурсосбереження» (индекс 74546)
на 2012 г. по Каталогу изданий Украины,
Каталогу Агентства «Роспечать»,
Сводному Каталогу агентства «УКРИНФОРМНАУКА» для
изданий, выпускаемых академиями наук — членами МААН

**Информацию о журнале
и правилах оформления статей можно найти на сайтах:**

<http://www.ingas.org.ua/index.files/Page765.htm>
<http://www.nbu.gov.ua/portal/natural/ETRS/index.html>