

## ВЛИЯНИЕ СОЛЕВОГО СОСТАВА ВОДЫ НА СВОЙСТВА ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ

А.С. Макаров, Р.Е. Клищенко, В.А. Завгородний,  
Е.В. Макарова

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

Поступила 11.07.2011 г.

*Исследовано влияние солевого состава воды и модификации поверхности угля под действием анионных и катионных ПАВ, окислителей ( $KMnO_4$ ,  $H_2O_2$ ) и выщелачивателей (HF) на электроповерхностные и реологические свойства водоугольных суспензий. Определено влияние катионного и анионного состава воды на свойства водоугольных дисперсий и установлено, что основную роль при стабилизации водоугольных дисперсий играет структурно-механический фактор.*

**Ключевые слова:** антрацит, бурый уголь, водоугольные дисперсии, поверхностно-активные вещества, поверхностная модификация, сточные воды, структурно-механический фактор, шахтные воды.

**Введение.** Одним из вариантов комплексного использования шахтных и сточных вод является применение их для приготовления водоугольных дисперсий топливного назначения. Промышленные сточные воды обычно содержат органические вещества, ПАВ, агрессивные окислители, кислоты и щелочи. Разнообразие компонентного и солевого состава, а также большие объемы этих веществ делают их утилизацию затруднительной. При деминерализации и детоксикации вод требуются дорогостоящие методы обратного осмоса, ионного обмена или электродиализа. При этом агрессивные компоненты сточных вод интенсифицируют износ аппаратуры вследствие коррозии [1]. Сброс недостаточно очищенных вод повышает экологическую нагрузку на окружающую среду и осложняет использование природных водоемов в качестве источников промышленного и питьевого водоснабжения [2].

В то же время неочищенные воды можно использовать при изготовлении водоугольного топлива. При этом комплексно решается проблема их утилизации и снижаются водозатраты на приготовление суспензии.

В настоящее время топливо на основе водоугольной суспензии (ВУС) является одним из наиболее перспективных энергоносителей, особенно

в условиях намечающегося энергетического кризиса в Украине. ВУС должны обладать определенными характеристиками, определяющими успешное их использование в существующих тепло- и энергогенерирующих установках. Наряду с такими важнейшими для топлива характеристиками, как теплотворная способность, экономическая эффективность и экологическая безопасность существенное значение приобретает стабильность ВУС в течение определенного времени. Отличительной особенностью водоугольных суспензий топливного назначения является набор реологических показателей (текучность, пластичность, напряжение сдвига и др.), нежелательное изменение которых отрицательно сказывается на эксплуатационных свойствах ВУС.

Концентрация и солевой состав воды, используемой для приготовления водоугольных суспензий, оказывают существенное влияние на свойства последних. Катионы и анионы, адсорбируясь на поверхности угольных частиц, изменяют их поверхностные свойства и электрокинетический потенциал ( $\zeta$ -потенциал). Изменяется также характер образования пространственных структур при добавлении пластификаторов, стабилизаторов и диспергаторов. Контакт шахтных вод, содержащих агрессивные компоненты, с углем может вызывать поверхностное окисление частиц этого угля, что также должно учитываться при приготовлении водоугольной суспензии.

Цель данной работы – изучение влияния ряда электролитов на реологические параметры ВУС, а также изменения свойств углей с модифицированной под действием агрессивных реагентов поверхностью.

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 следующие: рН дисперсионной среды, химическая природа и концентрация диспергирующих и стабилизирующих добавок, гранулометрический состав частиц угля и их электрокинетические свойства. Поэтому для получения стабильных водоугольных суспензий с высоким содержанием твердой фазы необходимо изучение физико-химических характеристик системы (рН, ионная сила, температура дисперсионной среды, химическая природа и концентрация стабилизирующих добавок), определяющих поверхностный заряд частиц, который влияет на эффект диспергирования частиц и их электростатического отталкивания при механоактивации ВУС.

Оптимальным способом получения сведений о поверхностном заряде суспензий и его изменении под влиянием различных физико-химических факторов является определение электрокинетических свойств ВУС.

В качестве объекта исследования использовали водоугольную суспензию на основе низкозольного антрацита с содержанием твердой фазы 69%. В качестве стабилизирующих и диспергирующих добавок применяли анионные полиэлектролиты на основе продуктов конденсации нафталинсульфокислоты с формальдегидом (дофен), лигносульфонаты натрия (ЛСТNa) и кальция, а также добавки на основе акрилатных и поликарбоксилатных сополимеров с различными функциональными группами. В качестве модификаторов (окислителей и выщелачивателей) поверхности частиц применяли минеральные реагенты ( $\text{HF}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Электрокинетическое поведение водоугольных суспензий достаточно сложно, поскольку поверхность угля представляет композитную систему из органической и минеральной составляющих непостоянного состава. Поверхностный заряд частиц угля возникает вследствие диссоциации функциональных групп ( $\text{OH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{COH}$ ), а также адсорбции добавок из дисперсионной среды. Диссоциация функциональных групп зависит от рН дисперсионной среды, поэтому основными потенциалопределяющими ионами для угля являются  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Количество функциональных групп зависит как от вида угля, так и от степени окисленности его поверхности. Кроме того, вклад в поверхностный заряд частиц угля вносит и минеральная составляющая, представленная алюмосиликатами, оксидами, сульфидами и др.

Поверхностное окисление частиц антрацита проводили при помощи обработки 5%-ным раствором  $\text{KMnO}_4$  и 10%-ным раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочной среде ( $\text{pH} > 12$ ). Для поверхностного выщелачивания использовали 5%-ный раствор  $\text{HF}$ . В качестве органических добавок использовали анионный полиэлектролит на основе продуктов конденсации нафталинсульфокислоты с формальдегидом, ЛСТNa отечественного производства, а также катионное поверхностно-активное вещество (КПАВ) на основе бензалкониум хлорида (МСВ-50, производства "AKZO Nobel", Швеция).

**Методика эксперимента.** При проведении электрокинетических экспериментов использовали установку, схема которой приведена в [3, 4]. Исследования изменения  $\zeta$ -потенциала различных образцов в диапазоне рН от 4 до 10 (рис. 1) показали, что электроосмотический поток направлен к катоду. Следовательно, заряд поверхности угольных частиц в этом диапазоне рН имеет отрицательный знак. Изменения рН в слабокислой и слабощелочной областях влияют на величину  $\zeta$ -потенциала незначительно. При использовании в качестве стабилизатора дофена или смеси дофена с содой стабильно низкие значения  $\zeta$ -потенциала сохраняются и при более высоких рН (до 10). При переходе в сильно-кислую область ( $\text{pH} < 2$ ) наблюдается резкий рост электрокинетического потенциала, который приобретает положительное значение из-за усиления диссоциации поверхностных карбоксильных и фенольных групп. Изо-

электрическая точка исследованных образцов при этом лежит в диапазоне рН 3 – 4.

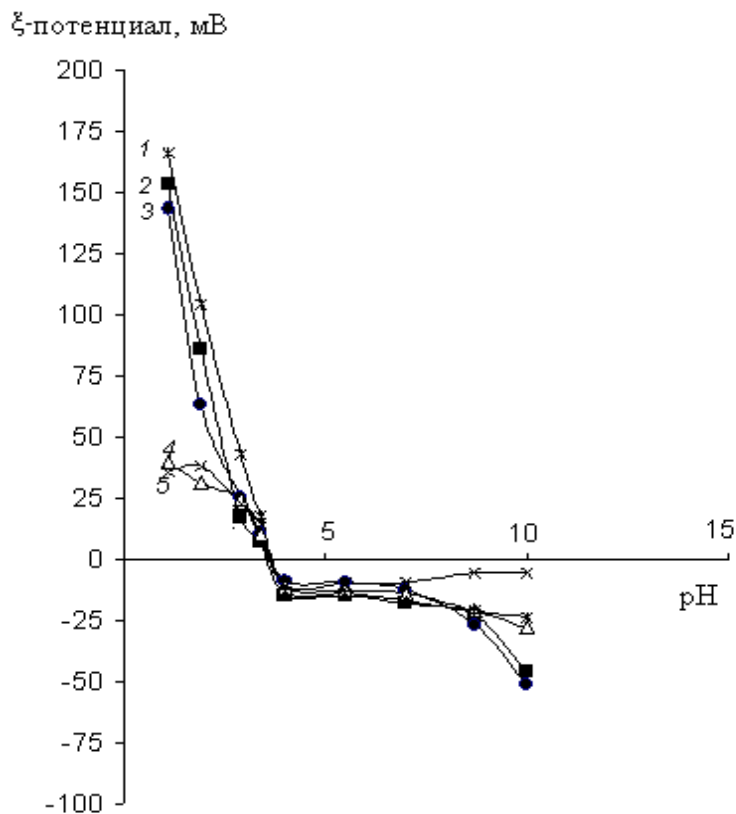


Рис. 1. Изменение  $\zeta$ -потенциала для различных систем на основе антрацита как функция рН дисперсионной среды: 1 – антрацит и КПАВ; 2 – антрацит и HF; 3 – антрацит исходный; 4 – антрацит и дофен; 5 – антрацит, дофен и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Кроме того, в сильноокислой среде возрастает диссоциация и минеральной составляющей поверхности угля. Как известно, изоэлектрическая точка для алюмосиликатов находится в диапазоне рН 1 – 2, а для образцов графита соответствующее значение рН  $\sim$  4. Для исследованных образцов комбинация этих факторов дает значения в указанном промежутке. Ожидается, что снижение содержания минеральной составляющей должно приводить к смещению точки нулевого заряда в область повышения рН. Такая закономерность наблюдается на рис. 2 для образца антрацита с поверхностью, выщелоченной раствором HF.

Использование отрицательно заряженных добавок типа дофена, избирательно адсорбирующихся активными центрами поверхности антра-

цита, позволяет резко снизить рост  $\zeta$ -потенциала как в сильноокислой, так и в щелочной областях pH.

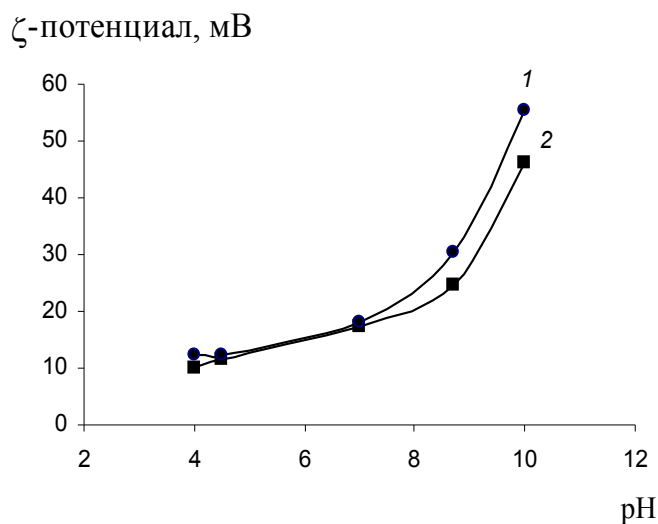
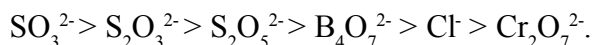
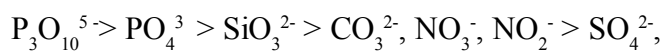


Рис. 2. Изменение  $\zeta$ -потенциала в зависимости от pH дисперсионной среды для образцов поверхностно-окисленного антрацита: 1 – антрацит, окисленный  $KMnO_4$ ; 2 – антрацит, окисленный  $H_2O_2$ .

Для определения влияния электролитов на реологические свойства ВУС применяли набор неорганических солей, имитирующих состав типичных шахтных вод, с преобладанием хлоридов, сульфатов и гидрокарбонатов. Исследования влияния различных электролитов в присутствии ЛСТNa (таблица), показали, что эффективность воздействия катионов и анионов на снижение вязкости ВУС на основе бурого угля можно расположить в следующем порядке:



*Влияние солевого состава воды на реологические свойства водоугольной суспензии ( $C_m=50\%$ ), полученные при двустадийной механоактивации в присутствии неорганических электролитов и ЛСТНа в соотношении 1:9*

Электролит	Коэффициент динамической вязкости, Па·с	Статическое напряжение сдвига, Па	Стабильность суспензии, сут
NaCl	0,86	7,76	5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,8	7,2	7
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,9	8,1	7
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,66	5,97	8
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,39	12,54	25
NaNO <sub>3</sub>	0,79	7,16	6
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0,60	5,37	17
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,76	6,87	8
KCl	1,06	9,55	4
KBr	0,86	7,76	6
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1,46	13,13	5
NH <sub>4</sub> Cl	0,56	5,07	3
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,6	5,37	6
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,53	4,78	24
MgSO <sub>4</sub>	1,33	11,9	14
CaSO <sub>4</sub>	2,52	22,7	20
CaCl <sub>2</sub>	1,13	10,2	7

**Результаты и их обсуждение.** В ряду катионов наблюдается общая тенденция повышения вязкости ВУС с ростом заряда катионов. Исключение составляют катионы Ca<sup>2+</sup>. Кальциевые соли являются хорошими стабилизаторами суспензий на основе бурого угля. В ряду анионов наиболее эффективно снижают вязкость ВУС фосфаты и силикаты. Карбонаты стабилизируют суспензию, сульфаты вызывают коагуляцию, а хлориды – агрегацию и потерю седиментационной устойчивости ВУС.

Сильные электролиты, особенно хлориды щелочных и щелочно-земельных металлов, способствуют усилению контактов между частицами угля, следствием чего является увеличение реологических параметров дисперсной системы.

В процессе хранения и транспортирования антрацита поверхность последнего подвергается постепенному окислению в результате внешних воздействий. При этом должно возрасть количество карбоксильных, фенольных и других функциональных групп, в состав которых входит кислород. Механизм окисления поверхности антрацита с образованием дополнительных активных групп схематически представлен на рис.3.

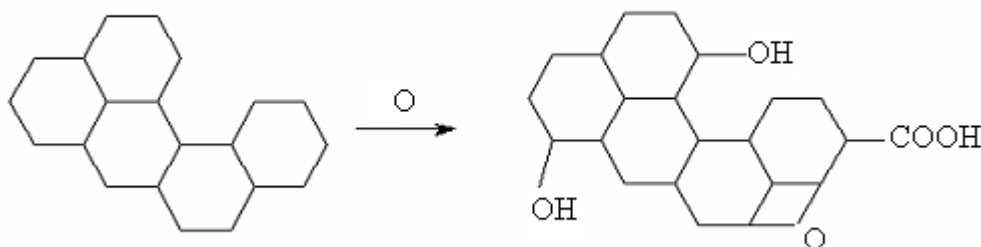


Рис. 3. Схема поверхностного окисления антрацита под влиянием  $KMnO_4$  и  $H_2O_2$ .

Окисление поверхности, ведущее к изменению поверхностного заряда, должно сопровождаться изменением реологических и электрокинетических свойств водоугольной суспензии. С целью изучения отличий в электрокинетических свойствах водоугольных суспензий с разной степенью окисленности поверхности антрацит обрабатывали щелочными растворами  $KMnO_4$  и  $H_2O_2$ . Результаты электрокинетических экспериментов с окисленными и неокисленными образцами приведены на рис. 2.

Деминерализация антрацита несколько снижает рост  $\zeta$ -потенциала, очевидно, за счет уменьшения вклада минеральной составляющей в общий скачок потенциала. На это указывают и вольтамперные характеристики исходного и промытого раствором  $HF$  образцов (рис. 4). 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 поверхность образцов в окислительной среде модифицировали для увеличения адсорбционной активности. В качестве окис-

лителей использовали 10%-ный раствор  $H_2O_2$  в 5%-ном растворе NaOH и 5%-ный раствор  $KMnO_4$  в 20%-ном растворе NaOH. Таким образом, окисление проводили 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.

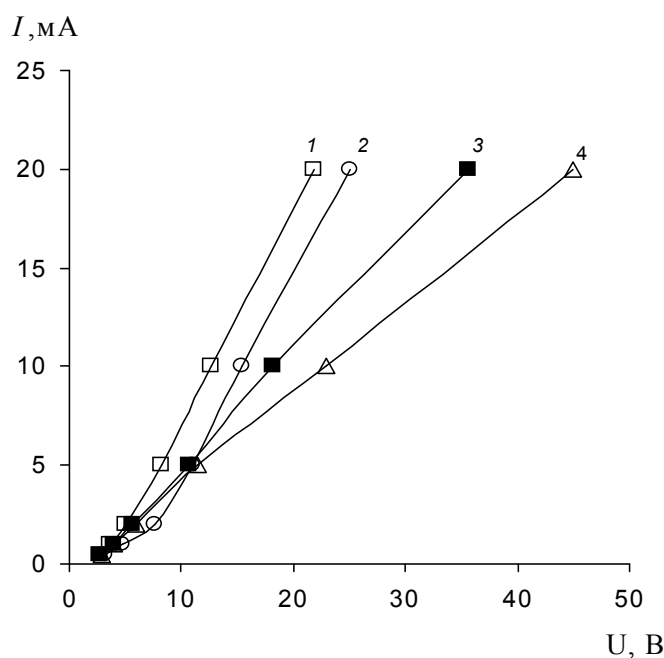


Рис. 4. Вольтамперные кривые исходного, поверхностно-окисленного и поверхностно-выщелоченного образцов антрацита: 1 – антрацит и  $KMnO_4$ ; 2 – антрацит и  $H_2O_2$ ; 3 – антрацит и HF; 4 – антрацит исходный.

Химическое окисление поверхности антрацита значительно повышает его поверхностную электропроводность, которая возрастает примерно вдвое по сравнению с немодифицированным образцом (см. рис. 4). При этом обработка  $KMnO_4$  является более эффективной, чем обработка  $H_2O_2$ . Это связано как с несколько большим окислительным потенциалом перманганата, так и с тем, что восстановление  $KMnO_4$  в слабощелочной и нейтральной средах ведет к осаждению некоторого количества высокополярных гидроксосоединений марганца на поверхности антрацита, что дает дополнительный вклад в адсорбционную активность образца. При этом возрастает поверхностная электропроводность антрацита, которая существенно повышает суммарную электропроводность



водоугольной суспензии (см. рис. 4). Удаление с поверхности антрацита неорганической составляющей при обработке плавиковой кислотой, наоборот, снижает поверхностную электропроводность из-за уменьшения количества активных центров, локализованных, в первую очередь, на неорганических включениях.

Характер изменения  $\zeta$ -потенциала в зависимости от pH для образцов антрацита в целом согласуется с данными работы [5], которые получены на образцах каменного угля с более низкой степенью метаморфизма. Можно отметить лишь несколько меньшие абсолютные значения  $\zeta$ -потенциала для антрацита в сравнении с каменным углем других марок. Распределение  $\zeta$ -потенциала в зависимости от изменения pH для алюмосиликатов схоже с таковым для каолинита. То есть можно отметить, что существенный вклад в формирование поверхностного заряда вносит минеральная составляющая.

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

Как установлено авторами [6], в присутствии органических добавок суспензия значительно более устойчива даже в случае заметных колебаний знака и абсолютной величины  $\zeta$ -потенциала. Взаимодействие между гидратированной молекулой добавки и поверхностью частиц антрацита приводит к возникновению объемной пространственной структурной сетки. Система вода – добавка-антрацит переходит от свободнодисперсного к связанно-дисперсному состоянию, при этом становится седиментационно-устойчивой, так как наличие структурной сетки удерживает частицы дисперсной фазы от осаждения. Длинные разветвленные цепи водорастворимых полимеров большой молекулярной массы не позволяют частицам антрацита сближаться, экранируют их друг от друга; коагуляция испытывает стерические (пространственные) затруднения.

**Выводы.** На основании полученных результатов можно заключить, что структурно-механический фактор, характеризующий специфический характер взаимодействий между поверхностью антрацита и молеку-

лой добавки-модификатора, имеет наиболее существенное значение при стабилизации водоугольных дисперсий на основе антрацита. Определяющую роль при структурировании и стабилизации реологических свойств суспензии играют диспергирующие и стабилизирующие добавки, модифицирующие поверхность частиц угля.

Солевой состав и окислительно-восстановительный потенциал воды, используемой для приготовления ВУС, существенно влияют на эксплуатационные свойства суспензий. Присутствие карбонатов, гидрокарбонатов, силикатов улучшает сохранность и стабильность ВУС. Изменение вязкости суспензии в присутствии наиболее распространенных в шахтных и сточных водах солей не является критическим и в большей степени определяется пластификаторами, диспергаторами и стабилизаторами. Таким образом, установлена принципиальная возможность использования шахтных и сточных вод для утилизации в водоугольные суспензии топливного назначения.

**Резюме.** Досліджено вплив солевого складу і модифікації поверхні вугілля під дією аніонних та катіонних поверхнево-активних речовин, окислювачів ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) і вилугувачів (HF) на електроповерхневі властивості водовугільних суспензій. Визначено вплив катіонного та аніонного складу води на властивості водовугільних дисперсій, та встановлено, що основну роль при стабілізації водовугільних дисперсій відіграє структурно-механічний фактор.

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

## **EFFECT OF SALT COMPOSITION OF THE WATERS ON THE PROPERTIES OF THE COAL-AQUEOUS SUSPENSIONS**

### Summary

The paper dedicated to study of both salt composition and surface modification by use of anionic/cationic surfactants, oxidizing ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) and leaching reagents (HF) on the electric surface properties of the coal-aqueous suspensions based is done. The influence of both cationic/anionic species on the ions properties of coal-aqueous dispersions is established. It is stated, that both structural/mechanical factors plays general role for stability of coal-aqueous dispersions in polyelectrolyte solut ions.

1. *Гончарук В.В., Страхов Э.Б., Волошина А.М.* Водно-химическая технология ядерных энергетических установок и экология. – Киев: Наук. думка, 1993.– 447 с.
2. *Пилипенко А.Т., Гороновский И.Т., Гребенюк В.Д. и др.* Комплексная переработка шахтных вод. – Киев: Техніка, 1985. – 183 с.
3. *Абруззесе К., Корнилович Б.Ю., Мищук Н.А., Пшинко Г.Н., Клищенко Р.Е.* // Химия и технология воды. – 2004. – **26**, № 3. – С. 247 – 259.
4. *Mishchuk N., Kornilovich B., Klishchenko R.* // Colloids and Surfaces, A. – 2007. – № 306. – P. 171 –179.
5. *Aktas Z.* // Turk. J.Chem. – 2000. – **24**. – P.117 – 129.
6. *Савицкий Д.П., Макаров А.С., Завгородний В.А.* // Химия твердого топлива. – 2009. – **31**, №5. – С.73 –77.