

УДК 622.794

О.А.КРУТЬ (канд. техн. наук)

Україна, Донецьк, НВО «Хаймек»

В.С.БІЛЕЦЬКИЙ (д-р техн. наук)

П.В.СЕРГЄЄВ (д-р техн. наук)

Донецький національний технічний університет

АНАЛІЗ ЕНЕРГЕТИЧНОГО СТАНУ МІНЕРАЛЬНОЇ ЧАСТИНИ ВОДОВУГІЛЬНОЇ СУСПЕНЗІЇ З ПОЗИЦІЙ ТЕОРІЇ ДЛФО

У статті із застосуванням теорії ДЛФО подано аналіз енергетичного стану мінеральної частини висококонцентрованих водовугільних суспензій, що дозволяє пояснити природу явищ, які мають місце при зміні крупності і поверхневого потенціалу мінеральної складової суспензій.

мінеральна суспензія, тиксотропія, крупність, поверхневий потенціал.

Однією з перспективних вугільно-енергетичних технологій є використання в якості палива висококонцентрованих водовугільних суспензій (ВВВС), зокрема виготовлених на основі вугільних шламів. Вона, по-перше, дозволяє одержувати стійке транспортбельне паливо, яке може спалюватись в топках котлів без попереднього зневоднення. По-друге, ця технологія відрізняється суттєво більшою екологічною чистотою, можливістю утилізації зольних відходів збагачення вугілля [1, 2].

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 теорії 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]. У попередній нашій роботі виконано аналіз енергетичного стану вугільної фази суспензії з позиції теорії ДЛФО [8]. Разом з тим, участь у створенні зазначеної тиксотропної структури суспензії мінеральної компоненти не розкрита. Особливо велике значення це має для ВВВС створених на основі зольних вугільних шламів. Деякі роботи у цьому напрямку виконані В.Самойліком, але вони мають в основному емпіричний характер без достатнього теоретичного обґрунтування [9].

Метою цієї роботи є оцінка впливу на тиксотропні властивості висококонцентрованих водних суспензій зольних вугільних шламів їх мінеральної складової з позицій сучасної теорії стійкості ліофобних колоїдів (теорії ДЛФО).

За даними [9] мінеральна складова енергетичного вугілля Донбасу, що може бути використане для приготування ВВВС, в основному представлена монтморилонітом, каолінітом, гідрослюдою та кварцом.

Основними факторами, які визначають поведінку мінеральної частинки у коагульованій структурі є: крупність частинки, гідрофільно-гідрофобний баланс поверхні частинок, загальний та електрокінетичний потенціал цієї поверхні, параметри подвійного електричного шару (ПЕШ) на твердій поверхні. Характеристики коагульованої тиксотропної системи в цілому визначаються "глибиною" E_{m2} та координатою h_{m2} другої енергетичної ями (рис. 1) [4].

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 просто-

рові структури цих зерен можуть утворювати локальні характерні зони в тиксотропній структурі ВВВС. Зони представлені тільки контактними взаємодіями типу „вугільне зерно – вугільне зерно розглянуті нами в роботі [8]. У цій роботі ми розглянемо випадок контактних взаємодій типу „мінеральне зерно – мінеральне зерно”.

Сумарна енергія E_c взаємодії двох сферичних частинок у рідині, згідно теорії ДЛФО, має дві складові – йонно-електростатичну E_e та молекулярну дисперсійну (Вандер-Ваальсову) E_d :

$$E_c(h) = 2\pi \cdot \varepsilon_o \cdot \varepsilon \cdot r \cdot \varphi^2 \cdot \delta \cdot l_n [1 + \exp(-\chi \cdot h)] - \frac{A_r}{12h}, \quad (1)$$

де ε_o – абсолютна діелектрична проникність води ($\varepsilon_o = 7,26 \times 10^{-10}$ Ф/м); r – радіус сферичних вугільних частинок, м; φ_o – потенціал дифузної частини подвійного електричного шару (ПЕШ) на поверхні вугільних частинок, В; χ – зворотний дебайвський радіус, $\chi = 1/\lambda$, де λ – протяжність (довжина) дифузного шару ПЕШ (для більшості випадків $\chi = 1 \times 10^{-8}$ м⁻¹); h – відстань між частинками твердої фази у суспензії; A – константа Гамакера, Дж

Як вже було зазначено раніше [8], існування другої енергетичної ями кривої $E_c(h)$ обумовлюється тим, що крива $E_d(h)$ убуває за степенним 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).

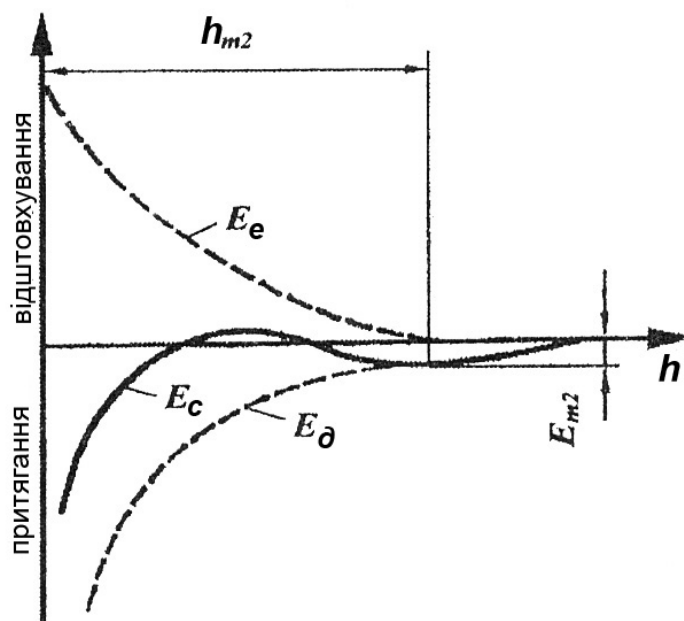


Рис.1 Криві потенційної енергії взаємодії двох частинок в залежності від відстані між ними.

Область варіювання крупності (d) мінеральних частинок прийнята 1-10 мкм, що відповідає реальному діапазону крупності мінеральної компоненти ВВВС [1, 2] і одночасно відповідає крупності грубодисперсних об'єктів колоїдної хімії [5]. Область зміни загального потенціалу поверхні мінеральних частинок за [10, 11] прийнято 40-200 мВ. Значення константи Гамакера (A_r) для гідрофільної мінеральної поверхні за [11] можна прийняти в межах $(0,2-2,0) \cdot 10^{-19}$ Дж.

Зворотний дебаївський радіус χ (обернете значення товщини дифузного шару δ) згідно [12] не залежить від густини поверхневого заряду і потенціалу поверхні зерна, а є лише функцією заряду йонів ПЕШ і їх концентрації. Товщина дифузного шару ПЕШ для мінеральних зерен у воді за даними [12] знаходиться в межах $\delta = 1-1000$ нм. Відповідно зворотний дебаївський радіус χ варіює в межах 10^9-10^6 м⁻¹.

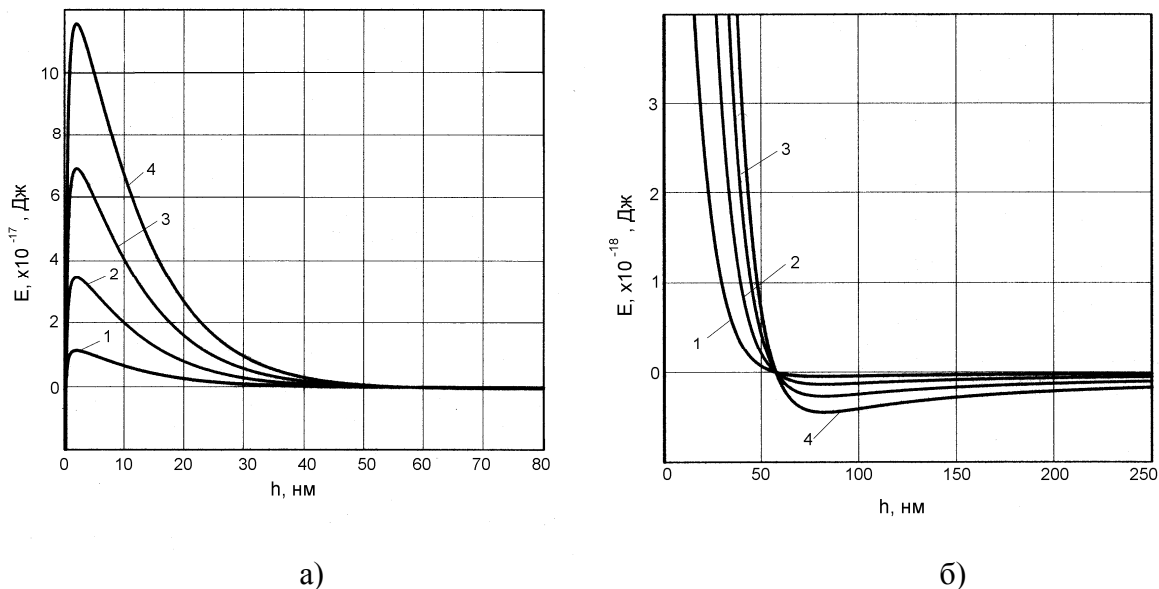


Рис.2. Аналітичні залежності $E_c(h)$ при крупності мінеральних частинок:

1 – 1 мкм; 2 – 3 мкм; 3 – 6 мкм; 4 – 10 мкм;

а – загально-оглядовий масштаб кривих;

б – деталізований відносно осі E_c .

На рис. 2 подані криві $E_c(h)$ для різних крупностей вугільних частинок, одержані за допомогою програми MathCAD при потенціалі $\phi = 100$ мВ і константі Гамакера $A\gamma = 1 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Як видно, зі збільшенням крупності мінеральних зерен збільшується енергетичний бар'єр відштовхування і одночасно зростає глибина “другої потенціальної ями”. Перше відмічене явище – збільшення енергетичного бар'єру відштовхування – обумовлює зростання агрегативної стійкості, так

як цей бар'єр перешкоджає потраплянню і незворотній коагуляції частинок в “першій потенціальній ямі”.

Друге явище – збільшення глибини “другої потенціальної ями” – сприяє зростанню стабільності тиксотропної 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.

Треба зазначити, що відмічені закономірності аналогічні встановленим нами для вугільних частинок [13], 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'єру відштовхування мінеральних частинок суттєво менша, ніж для вугільних зерен ВВВС (від декількох разів до 10) [13]. Це обумовлює їх більшу схильність до незворотної коагуляції у першому енергетичному мінімумі.

На рис. 3 подані криві $E_c(h)$ при зміні сумарного потенціалу поверхні мінеральних частинок в межах 50-200 мВ при крупності зерен $d_z = 5$ мкм і константі Гамакера $A_g = 1 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Аналіз одержаних кривих показує, що збільшення потенціалу мінеральної поверхні приводить до появи і збільшення енергетичного бар'єру відштовхування. Цей бар'єр, так само як і для вугільних зерен [13], з'являється при $\phi \approx 50$ мВ. При $\phi < 50$ мВ мінеральна суспензія агрегативно нестійка. Її зерна під дією дисперсійних Ван-дер-Ваальсових взаємодій незворотно коагулюють між собою і мінеральна суспензія розшаровується. При $\phi > 50$ мВ спостерігається два характерних ефекти. По-перше, суттєво зростає висота енергетичного бар'єру 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).

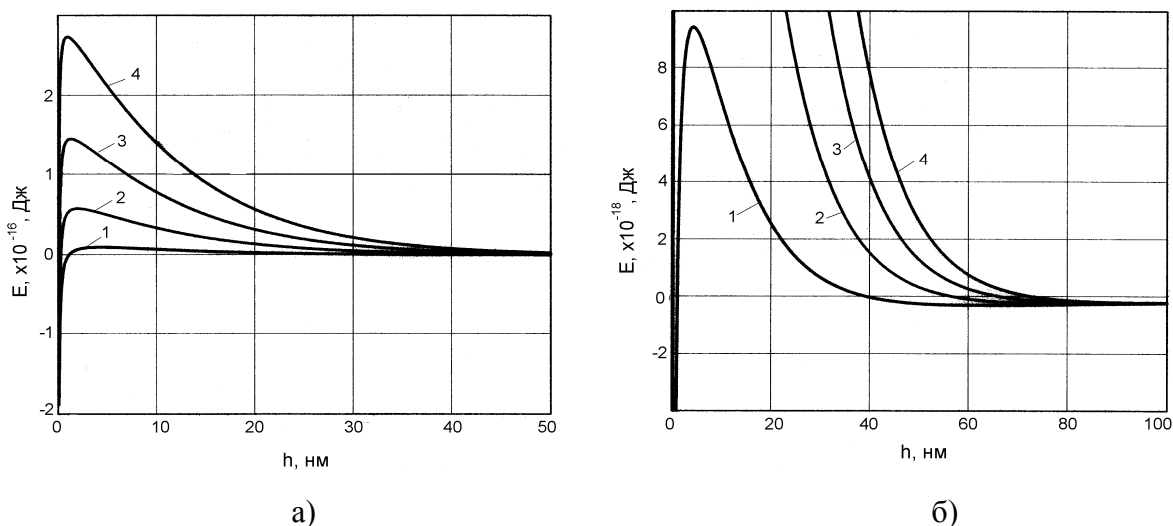


Рис. 3. Аналітичні залежності $E_c(h)$ при зміні потенціалу поверхні мінеральних частинок в межах 50-200 мВ:
 – 50 мВ; 2 – 100 мВ; 3 – 150 мВ; 4 – 200 мВ.
 а – загально-оглядовий масштаб кривих;
 б – деталізований відносно осі E_c .

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'єру відштовхування у порівнянні 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.

Розглянемо тепер вплив 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_g . А це означає, що сили притягання між частинками суспензії змен-

шуються. Тобто 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'єру відштовхування і, відповідно, зменшення агрегативної стійкості мінеральної суспензії.

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

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 складає близько 10 раз, а зменшення висоти потенційного бар'єру відштовхування – тільки 1,5 рази.

Відмічена суттєва різниця у поведінці мінеральних зерен різної природи у другій потенційній ямі підтверджується даними емпіричних досліджень [9]. Тобто речовинний склад мінеральної компоненти ВВВС є окремим фактором впливу на тиксотропні характеристики водовугільної суспензії.

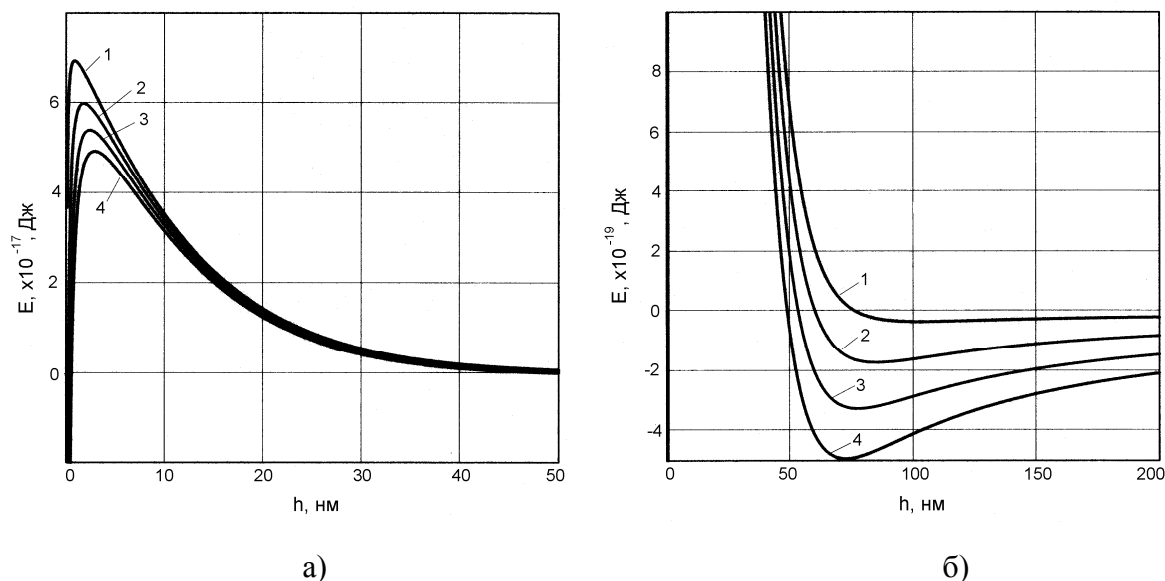


Рис. 4. Аналітичні залежності $E_c(h)$ при зміні константи Гамакера для мінеральних частинок:

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.

а – загально-оглядовий масштаб кривих;

б – деталізований відносно осі E_c .

Висновки:

Застосування теорії ДЛФО для аналізу енергетичного стану твердої фази висококонцентрованих водовугільних суспензій, зокрема її мінеральної складової, дозволяє пояснити природу явищ, які мають місце при зміні речовинного складу, крупності, і поверхневого потенціалу частинок суспензії.

Як показує виконаний аналіз одержаних нами енергетичних кривих $E_s(h)$, при відносно малих поверхневих потенціалах мінеральних і вугільних частинок ($\varphi < 50$ мВ) суспензія агрегативно нестійка.

Збільшення крупності частинок грубодисперсних колоїдних систем, а також їх потенціалу в області $\varphi > 50$ мВ приводить до збільшення агрегативної стійкості суспензій.

Для твердої фази суспензії з поверхневим потенціалом $\varphi > 50$ мВ спостерігається збільшення відстані між частинками при їх фіксації у “другій потенціальній ямі” енергетичних кривих $E_s(h)$, що обумовлює збільшення частки води в складі суспензії.

Зростання гідрофобності поверхні твердої фази приводить до деякого зменшення агрегативної стійкості суспензії.

Виявлена суттєва різниця у поведінці мінеральних зерен різної природи у другій потенційній ямі пояснює відомий емпіричний факт впливу речовинного складу мінеральної компоненти ВВВС на тиксотропні характеристики водовугільної суспензії.

У подальших дослідженнях необхідно розглянути закономірності взаємодії у висококоцентрованої водовугільної суспензії частинок різної природи – вугільних та мінеральних.

Бібліографічний список

1. Делягин Г.Н. Водоугольные суспензии – новый вид энергетического топлива // Строительство трубопроводов. – 1989. – № 8. – С.9-12.
2. Круть О.А. Водовугільне паливо. – К.: Наукова думка, 2002. – 172 с.
3. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1988. – 256 с.
4. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные и дисперсные системы. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
5. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980. – 320 с.
6. Сфремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. Ленинград: Химия, 1971. – 192 с.
7. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. – М.: Наука, 1986. – 206 с.
8. Круть О.А., Білецький В.С., Сергеев П.В. Аналіз енергетичного стану твердої фази водовугільної суспензії з позицій теорії ДЛФО // Збагачення корисних копалин. № 25-26 (66-67). 2006. – С. 14-20.
9. Исследование влияния содержания минеральных примесей на реологические свойства водоугольных суспензий / А.Т. Елишевич, Н.Г. Корженевская, В.Г. Самойлик, С.Л. Хилько // Химия твердого топлива. – 1988. - №5. – с. 130-133.
10. Зубкова Ю.Н. Исследование электрокинетических свойств ископаемых углей // Химия твердого топлива. – 1973. - № 4. – С.16-19.
11. Байченко А.А. Научные основы и интенсивная технология очистки шламовых вод углеобогатления. Дис. на поиск. уч. степ. докт. техн. наук. Кемерово. – 1987. – 478 с.
12. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Ленинград: Химия. – 1984. – 368 с.
13. Круть О.А., Білецький В.С., Сергеев П.В. Аналіз енергетичного стану твердої фази водовугільної суспензії з позицій теорії ДЛФО // Збагачення корисних копалин. - № 24 (65). – 2006. С. 14-19.

Надійшла до редколегії 12.12.2010

О.А.Круть, В.С.Билецкий, П.В.Сергеев

В статье с применением теории ДЛФО представлен анализ энергетического состояния минеральной части высококонцентрированных водоугольных суспензий, что позволяет объяснить природу явлений, которые имеют место при изменении крупности и поверхностного потенциала минеральной компоненты суспензии.

минеральная суспензия, тиксотропия, крупность, поверхностный потенциал.

O.A.Krut, V.S.Bilezkiy, P.V.Sergeev

In the article with the use of theory of DLFO the analysis of the power state of mineral part of high concentrated coal-water slurries is given, that allows to explain nature of the phenomena which take place at a change a largeness and superficial potential of mineral components of suspension.

mineral suspension, thixotropy, particle size, superficial potential.

© Круть О.А., Билецкий В.С., Сергеев П.В., 2010