

© 2013 Борук С.Д.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

## ВПЛИВ ПРИРОДИ ДИСПЕРСІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА НА ІНТЕНСИВНІСТЬ ПРОЦЕСІВ МІЖЧАСТИНКОВОЇ ВЗАЄМОДІЇ

*Досліджено вплив природи дисперсійного середовища на фізико-хімічні властивості дисперсних систем, які містять дисперсні частинки різної природи. Показано, що при переході від води до органічних середовищ відбувається зниження інтенсивності міжчастинкових взаємодій у досліджуваних системах, що викликано більшою спорідненістю поверхневих шарів частинок вугілля й органічних середовищ. Встановлено, що в органічних дисперсійних середовищах знижується ефективність дії дисоціюючих речовин за рахунок зменшення ролі електростатичної взаємодії між частинками.*

**Ключові слова:** дисперсійне середовище, інтенсивність міжчастинкової взаємодії, вугільна складова, мінеральна складова.

### Вступ

Ситуація, що склалася в енергетичній сфері країни, вимагає швидкого та раціонального переведення економіки на власні, дешеві та доступні енергоресурси, у тому числі ширше використовувати вторинні та некондиційні ресурси. Україна має у своєму розпорядженні значні запаси низькокалорійного вугілля, широке й ефективно застосування якого дозволить значно розширити енергетичну базу країни [1 – 3].

Перспективним напрямом застосування вторинних енергоносіїв як палива, на наш погляд, є створення на їх основі рідкого, усередненого за складом палива, придатного за своїми характеристиками для безпосереднього спалювання у котлоагрегатах. Це вугільні суспензії – суміші подрібненого вугілля та розріджених, уведенням рідких продуктів піролізу полімерних відходів, нафтошламів. Як паливо висококонцентровані вугільні суспензії успішно застосовуються за кордоном (США, Італія, Китай, Росія та ін.) із метою зменшення викидів в атмосферу монооксиду вуглецю, оксидів азоту та сірки, твердих аерозольних частинок, які утворюються при спалюванні вугілля. Як показали дослідження американських учених, під час спалювання вугілля у вигляді суспензій викиди оксидів азоту, сірки та чадного газу скорочуються на 30 %, у порівнянні зі спалюванням вугілля у вигляді пилу, що дозволяє прогнозувати аналогічне зменшення викидів забруднюючих речовин за спалювання вугільних шламів. Крім того, під час спалювання вугілля у вигляді суспензії значно збільшується ступінь вигорання паливної складової (недогар менше 0,5 %). У рідке

паливо вводяться мінеральні складові для хімічного зв'язування шкідливих речовин [4, 5].

Для розробки обґрунтованих, наукових засад розробки складу композиційного суспензійного вуглецевого палива необхідно дослідити процеси структурування дисперсних систем на основі дисперсійних середовищ різної природи. Нафтові шлами та продукти піролізу містять воду, полярні та неполярні органічні речовини. Це зумовлює актуальність проведених нами досліджень.

### Методика експерименту

Як об'єкт дослідження використовували вугілля марки «Г», шахти «Межиріченська», Львівської області (вихідна вологість 3,5 %, зольність 19,5 %, вміст сульфуру 4,2 %). Типовою мінеральною домішкою є аргіліт.

Як речовини-пластифікатори, які застосовують при створенні водовугільних систем, широко використовують лігносульфонат натрію (ЛСТNa) – сіль лігносульфонової кислоти самостійно і спільно з лугом (далі добавка ЛСУ). Луг застосовується для підвищення розчинності лігносульфонату, а також для інтенсифікації процесів вимивання з частинок вугільної складової гумінових речовин, які також здатні брати участь у процесах структуроутворення у суспензіях. Водночас при переході до органічних дисперсійних середовищ, насамперед не полярних, уведення луку не буде призводити до підвищення розчинності добавки.

Попередньо вугілля й аргіліт подрібнювали на кульовому млині, розділяли за допомогою сит та визначали їх гранулометричний склад шляхом проведення седиментаційного

аналізу. Діаметр частинок великої фракції вугілля (КВ) знаходився в межах  $50 \div 80$  мкм; дрібної фракції вугілля (ДВ) –  $10 \div 40$  мкм; аргіліту (А) –  $1 \div 25$  мкм.

Як критерій інтенсивності міжчастинних взаємодій у суспензіях використовували ефективний коефіцієнт налипання ( $K_{ef}$ ), який визначається як тангенс кута нахилу залежності зміни концентрації мілкої фракції від концентрації великої [6, 7]:

$$K_{ef} = \delta C / M_0, \text{ де}$$

$\delta C$  – зміна концентрації дрібної фази;

$M_0$  – концентрація великої фракції.

Електрокінетичний потенціал дисперсій визначали методом мікроелектрофорезу [8]. Досліди проводили з частинками та мікроагрегатами, які мали приблизно сферичну форму й розміри порядку 2–5 мкм.  $\zeta$ -потенціал розраховували за формулою Смолуховського:

$$\zeta = 4\pi\eta v / \varepsilon E,$$

де  $E = I / \varepsilon S$ ;  $\varepsilon$  – діелектрична проникність;  $\eta$  – в'язкість дисперсійного середовища;  $E$  – електрична напруга;  $v$  – лінійна швидкість частинок;  $I$  – сила струму;  $\varepsilon$  – питома електропровідність дисперсійного середовища;  $S$  – площа поперечного розрізу комірки.

### Результати й обговорення

Для встановлення впливу даних добавок на властивості водовугільних суспензій проводилися дослідження взаємодії частинок у таких системах: велика фракція вугілля – дрібна фракція вугілля; велика фракція вугілля – аргіліт; дрібна фракція вугілля – аргіліт.

Проведені нами дослідження показали, що в разі застосування диспергатора ЛСТНа відбувається зниження інтенсивності міжчастинкових взаємодій у всіх досліджуваних системах (табл. 1). Наявність у системі молекул добавок, які мають просторову будову, зумовлює зниження кількості ефективних зіткнень між частинками, які призводять до утворення їх агрегатів, і ймовірно, за рахунок створення певних просторових ускладнень і зміни структури дисперсійного середовища. При досягненні концентрації добавок  $0,02\text{--}0,04$  кг/м<sup>3</sup> інтенсивність процесів диспергування частинок дисперсної фази значно перевищує процеси агрегації (значення  $K_{ef}$  стають негативними). Значне збільшення вмісту дрібних частинок спричиняє зростання в'язкості дисперсної

системи, тому подальше підвищення концентрації пластифікаторів недоцільне. Враховуючи, що молекули ЛСТНа здатні стабілізувати дисперсну фазу суспензій їх застосування як пластифікатора більш доцільне.

В області низьких концентрацій ЛСУ також спостерігається зниження інтенсивності міжчастинкової взаємодії у всіх системах (табл. 1). При збільшенні концентрації добавки характер її дії на різні системи змінюється. Збільшується інтенсивність взаємодії частинок в однорідній системі велика фракція вугілля – дрібна фракція вугілля, тоді як у системах велика фракція вугілля – аргіліт і дрібна фракція вугілля – аргіліт інтенсивність міжчастинкової взаємодії зменшується. Можна припустити, що у результаті такої дії добавки у концентрованих вугільних суспензіях реалізується структура, при якій агрегати вугільних частинок будуть розділятися частинками мінеральної складової. Така структура має значну стійкість і низьку в'язкість, чого й необхідно досягти.

Встановлено, що у лужному середовищі відбувається диспергація частинок вугільної складової дисперсної фази водовугільних суспензій за рахунок вимивання з них гумінових речовин. Утворення стійких зв'язків у таких системах найбільш імовірно між співрозмірними частинками різної природи (глиниста складова – вугільна складова) (табл. 1). Саме взаємодія між даними частинками визначає основні властивості водовугільних систем. Показано, що при певному співвідношенні лігносульфонату та луку відбувається стабілізація досліджуваних систем. Даний ефект може мати практичне застосування при створенні вугільних дисперсних систем.

Як показали проведені дослідження, при переході від води до органічних середовищ (етанол, толуол) у всіх випадках відбувається зниження інтенсивності міжчастинкових взаємодій у всіх досліджуваних системах. Очевидно, це викликано більшою спорідненістю поверхневих шарів частинок вугілля й органічних середовищ. Гідрофобна поверхня частинок вугільної складової у воді не сприяє утворенню суцільної сольватної оболонки, що підвищує ймовірність ефективного зіткнення частинок дисперсної фази з утворенням седиментаційно нестійких агрегатів частинок. Це підтверджується зростанням значень седиментаційної стійкості дисперсних систем

Таблиця 1

 Залежність ефективного коефіцієнта налипання ( $K_{\text{эф}}$ ) у різних дисперсійних середовищах

Дисперсійне середовище	Добавка	Концентрація	$K_{\text{эф}}$		
			КВ-МВ	КВ-А	МВ-А
Вода	ЛСУ	0	2,30	1,90	3,40
		0,01	1,20	1,10	1,20
		0,02	0,40	0,2	0,10
		0,04	-0,10	-0,15	-0,15
		0,06	-0,25	-0,20	-0,1
		0,08	-0,15	-0,10	-0,05
		0,10	0,00	0,00	0,00
		0,125	0,10	0,05	0,05
		0,15	0,150	0,07	0,05
	ЛСТNa	0,01	1,6	1,40	1,70
		0,02	1	0,60	0,60
		0,04	0,1	0,20	0,10
		0,06	-0,1	0,00	0,00
		0,08	-0,15	-0,10	-0,05
		0,10	-0,2	-0,11	-0,07
		0,125	-0,2	-0,14	-0,1
0,15	-0,2	-0,015	-0,12		
Етанол	ЛСУ	0	1,60	1,30	2,10
		0,01	0,80	0,50	1,10
		0,02	0,20	0,10	0,60
		0,04	0,05	0,05	0,15
		0,06	0,00	0,05	0,05
		0,08	-0,05	0,00	0,00
		0,10	-0,07	-0,01	-0,02
		0,125	-0,08	-0,05	-0,05
		0,15	-0,10	-0,05	-0,05
	ЛСТNa	0,01	0,70	0,40	0,90
		0,02	0,10	0,01	0,40
		0,04	0,00	0,00	0,05
		0,06	-0,05	-0,05	-0,05
		0,08	-0,10	-0,1	-0,10
		0,10	-0,15	-0,12	-0,12
		0,125	-0,17	-0,15	-0,15
0,15	-0,18	-0,15	-0,15		
Толуол	ЛСУ	0	0,70	0,65	1,10
		0,01	0,40	0,30	0,50
		0,02	0,10	0,05	0,20
		0,04	0,05	0,00	0,15
		0,06	0,05	-0,05	0,10
		0,08	0,00	-0,07	0,05
		0,10	-0,02	-0,10	0,00
		0,125	-0,05	-0,10	-0,05
		0,15	-0,05	-0,10	-0,05
	ЛСТNa	0,01	0,30	0,20	0,30
		0,02	0,00	0,00	0,10
		0,04	-0,05	-0,05	0,05
		0,06	-0,05	-0,10	0,00
		0,08	-0,07	-0,12	-0,05
		0,10	-0,1	-0,15	-0,05
		0,125	-0,1	-0,15	-0,07
0,15	-0,1	-0,15	-0,10		

при переході до органічних дисперсійних середовищ. Седиментаційна стійкість більше зростає у дисперсних системах, отриманих на основі толуолу, що підтверджує попередню інформацію про більшу спорідненість поверхневих шарів вугільних частинок і неполярних розчинників. Тобто у системі утворюється стійка структура, елементи якої надійно фіксуються на відстанях, що запобігає їх взаємодії та наступній агрегації. Відстань між частинками підтримується за рахунок прошарків дисперсійного середовища, молекули якого взаємодіють із поверхнею. У таких системах більш дрібнодисперсні частинки мінеральної складової (аргіліт), які мають гідрофільну поверхню, імовірно за все, фіксуються у структурних порожнинах, не беручи безпосередньої участі в її формуванні. Разом з тим їх наявність підвищує стійкість самої системи за рахунок досягнення більш щільного пакування частинок. Можна припустити, що у результаті такої дії добавки, в дисперсній системі реалізується структура, при якій агрегати вугільних частинок будуть розділятися частинками мінеральної складової.

Введення у систему добавок ЛСТНа ЛСУ, молекули яких мають просторову будову, зумовлює зниження кількості ефективних зіткнень між частинками, які призводять до утворення їх агрегатів, імовірно, за рахунок створення певних просторових ускладнень і зміни структури дисперсійного середовища. Причому, як видно з наведених даних, ЛСУ більш ефективно діє у водних розчинах. Очевидно це пов'язано з ефективною диспергуючою дією додатково введеного луку. Інтенсифікація процесів вимивання гумінових речовин із частинок вугільної складової спричиняє зниження їх механічної міцності та руйнування.

У свою чергу ЛСТНа більш ефективний у дисперсних системах на основі органічних середовищ, насамперед у толуолі. Це підтверджує висунуте припущення про зменшення ролі електростатичної взаємодії у системах на основі неполярних дисперсійних середовищ [9].

Крім того, стабілізуюча дія добавок зумовлена утворенням на поверхні частинок адсорбційного шару, який викликає додаткові просторові ускладнення для агрегації частинок. У даному випадку частинки мінеральної складової після утворення на них адсорб-

ційного шару беруть участь у формуванні структури, підвищуючи її стійкість.

Отже, показано, що при переході до органічних дисперсійних середовищ процеси структуроутворення визначаються молекулярною складовою розклинюючого тиску. Встановлено, що утворення стійких зв'язків у таких системах найбільш імовірно між співрозмірними частинками різної природи (глиниста складова – вугільна складова). Саме взаємодія між даними частинками визначає основні властивості вугільних систем.

Одним з основних факторів, які визначають інтенсивність міжчастинкової взаємодії, є електростатична взаємодія, тому було необхідно дослідити вплив зміни природи дисперсійного середовища та дію речовин пластифікаторів на заряд частинок.

Проведені нами дослідження показали, що у водному дисперсійному середовищі наявність у системі ЛСТНа і ЛСУ призводить до незначного зростання значень електрокінетичного потенціалу частинок аргіліту та вугілля (табл. 2). Імовірно, органічні добавки викликають руйнування великих частинок та їх агрегатів за рахунок позитивного розклинюючого тиску, що виникає в системі при наявності в ній поверхнево-активних речовин. Більш ефективно діє добавка ЛСУ. Отримані закономірності дозволяють зробити висновок про наявність взаємозв'язку між значеннями електрокінетичного потенціалу та питомою поверхнею частинок дисперсної фази.

В органічних дисперсійних середовищах характер дії досліджуваних речовин не змінюється, але значно змінюється їх ступінь впливу на значення електрокінетичного потенціалу частинок (табл. 2). Це пов'язано зі збільшенням діелектричної проникненості органічних дисперсійних середовищ.

### Висновки

Показано, що при переході до органічних дисперсійних середовищ процеси структуроутворення визначаються головно молекулярною складовою розклинюючого тиску. Відбувається зниження інтенсивності міжчастинкових взаємодій у всіх досліджуваних системах, що викликано більшою спорідненістю поверхневих шарів частинок вугілля й органічних середовищ. Седиментаційна стійкість вугільних систем на основі етанолу та толуолу істотно зростає, порівняно з системами на основі води, за рахунок утворення у системі стійкої просторової структури. У досліджуваних

Таблиця 2

Залежність електрокінетичного потенціалу частинок вугільної та мінеральної складових від концентрації пластифікаторів

Дисперсійне середовище	Добавка	Концентрація	Електрокінетичний потенціал	
			Вугільна складова	Аргіліт
Вода	ЛСУ	0	-42	-28
		0,01	-44	-31
		0,02	-51	-34
		0,04	-56	-36
		0,06	-61	-38
		0,08	-62	-41
		0,10	-64	-42
		0,125	-66	-44
	0,15	-67	-46	
	ЛСТNa	0,01	-49	-33
		0,02	-58	-37
		0,04	-63	-41
		0,06	-65	-44
		0,08	-68	-46
0,10		-71	-48	
Етанол	ЛСУ	0	-29	-17
		0,01	-37	-23
		0,02	-43	-27
		0,04	-48	-29
		0,06	-51	-32
		0,08	-54	-36
		0,10	-56	-38
		0,125	-57	-41
	0,15	-58	-42	
	ЛСТNa	0,01	-35	-21
		0,02	-38	-24
		0,04	-42	-26
		0,06	-45	-28
		0,08	-47	-31
0,10		-50	-32	
Толуол	ЛСУ	0	-14	-9
		0,01	-21	-12
		0,02	-25	-15
		0,04	-27	-17
		0,06	-29	-20
		0,08	-32	-22
		0,10	-34	-24
		0,125	-36	-26
	0,15	-37	-27	
	ЛСТNa	0,01	-17	-11
		0,02	-22	-12
		0,04	-25	-14
		0,06	-26	-15
		0,08	-28	-17
0,10		-29	-19	
0,125	-31	-20		
0,15	-32	-21		

системах утворення стійких зв'язків найбільш імовірно між співрозмірними частинками різної природи (глиниста складова – вугільна складова). Саме взаємодія між даними частинками визначає основні властивості водовугільних систем. Уведення в систему добавок ЛСТНа ЛСУ, молекули яких мають просторову будову, зумовлює зниження кількості ефективних зіткнень між частинками, які призводять до утворення їх агрегатів. Встановлено ЛСУ більш ефективно діє у водних розчинах, ЛСТНа є більш ефективним у дисперсних системах на основі органічних середовищ. У дисперсних системах на основі органічних дисперсійних середовищ зменшується роль електростатичної взаємодії між частинками та процеси структуроутворення визначаються молекулярною складовою розклинюючого тиску.

#### Список літератури

1. Котляр В.Р. Потребление первичной энергии и структура топливопотребления в мире / В.Р. Котляр, Д.Е. Сернов // Электр. Станции. – 2002. - №7. – С. 71 – 73.
2. Lebowitz Howard E., Akers David, Simmons William, Hughes Evan/ Economics of waste coal utilization in Indiana // Proc. Of the 23<sup>rd</sup> Intern. Techn. Conf. on Coal Utilization & Fuel Systems, March, 1998; Clearwater, Florida, USA. – P. 757 – 760.
3. Решетняк А.А. Эффективность развития топливноэнергетического комплекса Украины./ А.А. Решетняк – К. : Наукова думка, 1991 – 124 с.
4. Макаров А.С. Физико-химические основы получения высококонцентрированных водовугільних суспензий / А.С. Макаров, Е.П. Олофінський, Т.Д. Дегтяренко // Вестник АН УССР. – 1989. – № 2. – С. 65 – 75.
5. Борук С.Д. Использование отходов углеобогащения в качестве вторичных энергоресурсов / С.Д. Борук, А.В. Юзик, Д.В. Горобець // Вісник Вінницького політехнічного інституту – 2006. – № 5 – С. 104–106.
6. Слипенюк Т.С. Влияние поверхностно-активных веществ на контактные взаимодействия в глинисто-солевых суспензиях / Т.С. Слипенюк, В.П. Руди // Коллоид. журн. – 1987. - Т. 49. – № 2 – С. 372 – 375.
7. Слипенюк Т.С. Процессы взаимной флокуляции в суспензиях / Т.С. Слипенюк, В.В. Нечипорук., С.Д. Борук // УХЖ. – 1996 – № 8, Т. 62 – С. 97 – 100.
8. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. – М. : Химия, 1986. – 216 с.

#### Summary

Boruk S. D.

### AN INFLUENCE OF THE DISPERSION MEDIUM PARAMETERS ON THE INTERPARTICLE INTERACTION INTENSITY

An influence of parameters of the dispersion medium on physico-chemical properties of the multi-nature particles composed disperse systems has been investigated. An intensity of interparticle interaction in the water medium is higher than in organic substances because of the higher affinity between the surface layers of the coal particles and organic substances. It was found that the effect of the dissociating substances in the organic dispersion media is lower due to the weaker electrostatic interaction between the particles.

Key words: dispersion medium; intensity of interparticle interaction; coal components; mineral components.