

ВПЛИВ ДОБАВОК ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ НА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНОГО ВОДОВУГІЛЬНОГО ПАЛИВА

Р. Є. Кліщенко, І. В. Корнієнко, О. В. Шкуткова

*Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України, Київ, бульв. Акад. Вернадського, 42, м. Київ 03680, Україна
email: pakhartikhhv34@gmail.com*

Вивчено вплив добавок глинистих мінералів на електрокінетичні та реологічні властивості композиційного водовугільного палива (КВП). Як глинисті мінерали використовували монтморилоніт, гідрослюда та каолініт родовищ України. КВП готували на основі вугілля марки П та антрациту. Частка твердої фази (вугілля) у суспензіях складала 62 %. За гранулометричним складом основна частина вугілля має розміри від 30–110 мкм із бімодальним характером розподілу. Глинисті мінерали вводили у концентраціях від 0,5 до 3,0 %.

Встановлено що ξ -потенціал частинок КВП при додаванні глинистих мінералів змінюється у від'ємну область і за абсолютною величиною сягає 45–50 мВ при $\text{pH} > 8$. Найбільш ефективною добавкою для регулювання властивостей КВП виявився монтморилоніт. Системи з добавками глинистих мінералів демонструють псевдопластичний тип течії у діапазоні швидкостей зсуву γ 0–100 с^{-1} та ньютонівський тип течії при вищих γ . За впливом на підвищення структурної в'язкості глинисті мінерали розташовуються у ряд: каолініт гідрослюда, монтморилоніт. Тиксотропні властивості досліджених систем забезпечують повне відновлення властивостей КВП при зменшенні швидкості зсуву до 0–40 с^{-1} . Седиментаційна стійкість за присутності добавок гідрослюди та монтморилоніту досягає 8–14 діб. На відміну від гідрослюди та монтморилоніту каолініт виявляє дуже слабкий ефект на властивості КВП.

Ключові слова: композиційне водовугільне паливо, антрацит, вугілля марки П, монтморилоніт, гідрослюда, каолініт.

ВСТУП. У зв'язку з напруженою ситуацією в енергетичній галузі України, дефіцитністю та високою вартістю традиційних енергоресурсів – нафти та газу, велике значення має розроблення альтернативних палив. Зокрема, композиційне водовугіль-

не паливо (КВП) є перспективним як альтернативне джерело енергії, подібне до біодизелю, біоетанолу тощо, завдяки своїй здатності замінити мазут у низці промислових застосувань [1, 2]. КВП можна використовувати як у стаціонарних, так і

у мобільних енергогенеруючих пристроях, зокрема у дизельних двигунах [3]. КВП є концентрованою суспензією вугілля у рідкій фазі, причому середовищем може слугувати не тільки вода, а й вторинні органічні техногенні відходи [4–6]. Але просте диспергування вугілля у воді не дає стійких суспензій. Через гідрофобність поверхні неполярного вугілля його частинки у суспензії швидко коагулюють та осаджуються в результаті гравітаційних та міжмолекулярних (Ван-дер-Ваальсових) взаємодій. КВП розпадається на дві фази і стає непридатною до застосування. Для створення стабільних КВП із підвищеною концентрацією вугілля запропоновано багато фізичних і хімічних методів, які інгібують взаємодію між частинками вугілля. До поширених фізичних методів відносять мікрохвильове оброблення [7] та ультразвукове випромінювання [8, 9]. Хімічними способами є введення до складу КВП добавок хімічних реагентів диспергаторів, стабілізаторів та емульгаторів (для композиційних суспензій), які ефективно модифікують поверхневі властивості вугілля [1, 10, 11]. Однак для антрациту з його високою порівняно з іншими сортами вугілля густиною та зумовленою цим схильністю до седиментації, їхня дія часто є недостатньою. Тим часом антрацит та вугілля марки П (пісне, напівантрацит) як найкалорійніші види енергетичного вугілля є найбільш перспективними наповнювачами КВП. Для забезпечення високих енергетичних показників КВП бажано досягати якомога вищого вмісту твердої фази у КВП. Але збільшення частки вугілля призводить до зростання в'язкості суспензійного палива, втрати однорідності, колоїд-

ної стабільності та погіршує експлуатаційні характеристики КВП.

Глинисті мінерали (монтморилоніт, гідрослюда, каолінит) у водних середовищах схильні до самодиспергування з формуванням 3-D-гелеподібної структури. Тому їх широко застосовують у виробництві фарб, пластмас, у косметичці як структуроутворюючі пластифікуючі добавки. В Україні є великі поклади глинистих мінералів (Дашуківське родовище бентонітових глин, Глуховецьке та Просянівське родовища каоліну). Тому цікавим є дослідження впливу добавок глинистих мінералів на структуроутворення та стабільність КВП на основі антрациту та вугілля марки П.

Метою роботи було дослідження електродинамічних та структурно-реологічних властивостей КВП на основі антрациту та вугілля марки П за присутності глинистих мінералів: монтморилоніту, гідрослюда та каолініту.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Як об'єкт дослідження використовували КВП на основі антрациту та вугілля марки П родовищ України зі вмістом твердої фази 62 % мас. Вихідне вугілля мололи на валковому млині та фракціонували на ситах СЛМ 200 для сепарації частинок < 200 мкм. Технічний та елементний аналіз зразків вугілля наведено в табл. 1.

Структурно-сорбційні характеристики мезопор (2–50 нм) вугілля було визначено методом DFT за даними низькотемпературної адсорбції N_2 (77 К) на аналізаторі питомої поверхні Quantachrome Autosorb із наступним обробленням даних програмним забезпеченням Quantachrome Instruments. v. 3.0.

Таблиця 1

Технічний та елементний аналіз вугілля марки П та антрациту А для приготування КВП

Table 1.

Technical and elemental analysis of P-grade coal and A-grade anthracite for the preparation of CWCF.

Вугілля	Технічний аналіз, мас.%			Елементний аналіз, мас. % на повітряно сухий стан (<i>daf</i>)				
	Вологість W^a , %	Зольність A^d , %	Леткі речовини V^{daf} , %	C	H	N	O	S
П	9,1	25,0	14,9	88,5	3,8	0,67	5,33	1,7
А	4,0	11,7	3,8	95,7	2,3	0,4	1,1	0,5

Таблиця 2

Структурно-сорбційні характеристики, отримані методом DFT з аналізу адсорбції N_2 : густина (ρ), питома поверхня ($S_{\text{пит}}$), об'єм пор ($V_{\text{пор}}$) та діаметр пор ($d_{\text{пор}}$) та кількість поверхневих функціональних груп вугілля

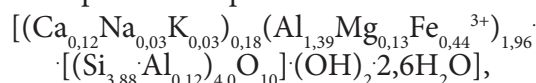
Table 2.

Structural and sorption characteristics obtained by DFT from the analysis of N_2 adsorption: specific gravity (ρ), specific surface area (S_s), pore volume (V_{pore}), and pore diameter (d_{pore}), and the number of surface functional groups of coal.

Марка вугілля	ρ , г/см ³	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$d_{\text{пор}}$, нм	COOH-, мг-екв/г	ОН-, мг-екв/г	>C=O, мг-екв/г
П	1,32	4,35	0,0051	17,67	0,036	0,015	0,030
А	1,76	2,47	0,0025	14,52	0,025	0,011	0,018

Кількість поверхневих функціональних груп визначено титруванням за Боемом 0,05 М. NaOH, Na_2CO_3 і $NaHCO_3$ [12]. Неорганічну складову антрациту за даними рентгенофазового аналізу (дифрактометр «ДРОН 2.0» із фільтрованим Со-випромінюванням) представлено кварцом та піритом. Неорганічну складову вугілля марки П представлено кварцом, польовими шпатами та каолінітом.

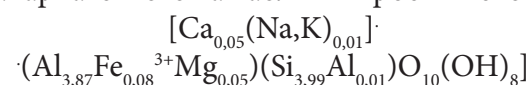
Як глинисті мінерали використовували монтморилоніт Черкаського



гідрослюду



Закарпатського та каолініт Проснянівського



родовищ.

Глинисті мінерали очищували від домішок польових шпатів, кварцу, цеолітів наступним чином: попередньо подрібнено на шматки породи засипали в сулію з дистильованою водою у співвідношенні 1 : 100, ретельно перемішували і відстоювали упродовж 4–24 годин залежно від природи мінералу. Після відстоювання воду з неосілими частинками зливали. Для кращого осадження до суспензії додавали 1М розчин $MgCl_2$. Осад центрифугували 10–45 хв залежно від природи мінералу зі швидкістю обертання 6000–7000 $хв^{-1}$. Після осадження мінералу осад переносили в керамічні чашки та висушували за 80 °С до повного висихання. Висушені зразки розтирали у фарфоровій ступці і просіювали крізь сито до отримання фракції < 0,25 мм.

Для отримання КВП проводили гомогенізацію порошку вугілля з дисперсійним середовищем способом мокрого помелу у кульовому млині тривалістю 20–25 хвилин. Дисперсійним середовищем слугувала дистильована вода. Мокрий помел вели до одержання частинок розміром < 0,25 мм. Одержували КВП із концентрацією 62% твердої фази вугілля. Глинисті мінерали вводили у концентрації 0,5–3 % від маси КВП. Добавки хімічних реагентів не практикували для вивчення впливу глинистих мінералів в умовах чистого експерименту.

Гранулометричний склад вугілля після помелу визначали на приладі і за методикою SOPAT [13]. Визначення величини ξ -потенціалу проводили на установці і за методикою, описаною у [14].

Ефективна в'язкість η' зразків вимірювали на приладі Rheotest-2 за $t = 20$ °С. Діапазон виміру величин/швидкостей зсуву $\dot{\gamma}$ було обмежено значеннями 1–470 $с^{-1}$.

Седиментаційну стійкість St вивчали за часом розшарування проби КВП у мірному циліндрі. Після приготування проби КВП об'ємом 10 мл вміщували у скляний циліндр ємністю 25 мл. St дорівнює часу початку стратифікації суспензії у добах.

Для ефективного використання КВП як палива важливим для його теплотворної здатності є отримання максимального вмісту вугілля. Цієї мети можна досягти шляхом зміни як фізичних, так і хімічних властивостей, котрі визначають реологічну поведінку висококонцентрованих суспензій. Серед цих параметрів важливу роль відіграє гранулометричний склад. Відомо, що для досягнення максимальної упаковки частинок у суспензії слід застосовувати бі- та полімодальні розподіли частинок [15]. Гранулометричний склад антрациту та вугілля П наведено на рис. 1.

Розподіл частинок за розміром обох різновидів вугілля приблизно однаковий. Основна частина має розміри в інтервалі 30–110 мкм. Два максимуми спостерігаємо у діапазонах ~ 50 та 100 мкм. Отримані дисперсні системи дають змогу досягти бімодального розподілу частинок дисперсної фази, найбільш бажаного для максимального пакування частинок дисперсної фази КВП. Для глинистих мінералів гранулометричний вклад не було досліджено, оскільки через самодиспергування їхніх частинок у H_2O їхній гранулометричний склад у сухому вигляді не відповідає розподілу частинок у дисперсійному середовищі. Монтморилоніт та у меншій мірі каолініт та гідрослюди досить легко диспергуються до елементарних пакетів товщиною декілька нм.

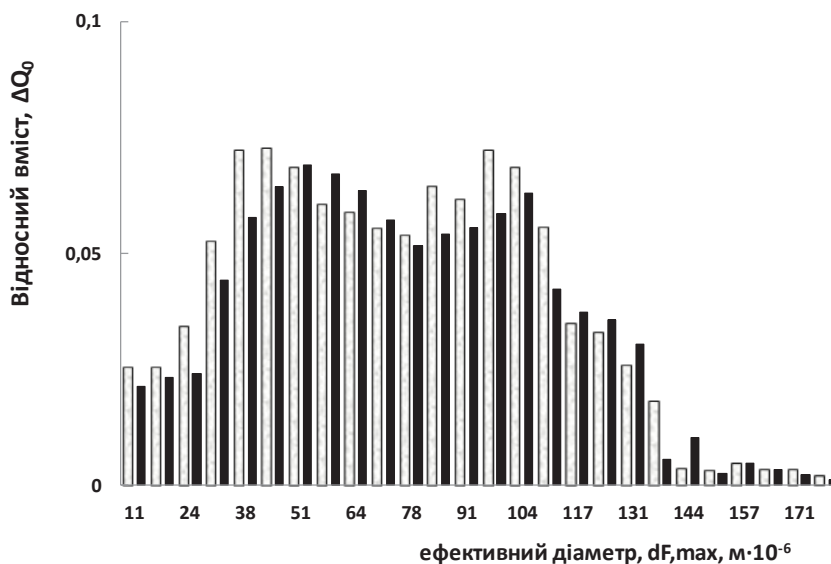


Рис. 1. Гранулометричний склад антрациту (чорні стовпчики) та вугілля П (сірі стовпчики)
 Fig. 1. Particle size distribution of anthracite (black bars) and P coal (gray bars).

Одним з основних факторів стабільності ліофобних колоїдних систем є електростатичне відштовхування однойменно заряджених частинок дисперсної фази. У багатоконпонентних органо-мінеральних системах поверхневий заряд є результатом як дисоціації поверхневих груп твердої фази, так і адсорбції на її поверхні компонентів розчину. Для кількісної оцінки впливу іонно-електростатичного фактора стабільності застосовують визначення ξ -потенціалу.

Поверхня вугілля має мозаїчну структуру і складається з областей з різною полярністю (гідрофільністю та гідрофобністю). Найбільш метаморфізовані антрацит та вугілля П характеризуються відносно однорідною поверхнею, яка переважно складається з поліконденсованих ароматичних структур із невеликим порівняно з менш метаморфізованим вугіллям числом функціональних груп. Тому найбільший вклад у електростатичну взаємодію реалі-

зують в основному за рахунок дисоціації активних поверхневих груп високополярних мінеральних включень. Присутність високодисперсних глинистих мінералів може суттєво змінювати електроповерхневі властивості вугілля. Поверхня глини містить значно більше активних центрів, які активно формують поверхневий заряд: гідроксильні кислоти SiOH- та основні AlOH- , FeOH- , MgOH- , обмінні катіони, поверхневі атоми кисню та гідроксилу. Їхній вплив на ξ -потенціал залежить від рН дисперсійного середовища (рис. 2). У сильноокислому середовищі заряд поверхні частинок КВП позитивний через адсорбцію H^+ -іонів з дисперсійного середовища. Основні потенціалотворюючі групи пов'язані з інклюзіями мінералів на поверхні частинок високометаморфізованого вугілля. Деякий вклад додає також дисоціація карбоксильних, лактонних та фенольних груп окисненої поверхні вугілля. При рН вище 3,5–4,5

(ізоелектрична точка) заряд поверхні антрациту та вугілля П стає негативним. Але абсолютні значення ξ -потенціалу не перевищують 10–15 мВ (Рис. 2). За присутності добавок глинистих мінералів значення ξ -потенціалу стають більш від’ємними. Найсильнішу дію чинять добавки монтморилоніту, що корелює з його найвищою

схильністю до самодиспергування у водних розчинах та обмінною ємністю. Елементарні пакети монтморилоніту розміром 10^{-8} – 10^{-7} м із розвиненою гідратованою поверхнею оточують більш розмірні частинки вугілля і визначають електроповерхневі властивості комбінованої структури.

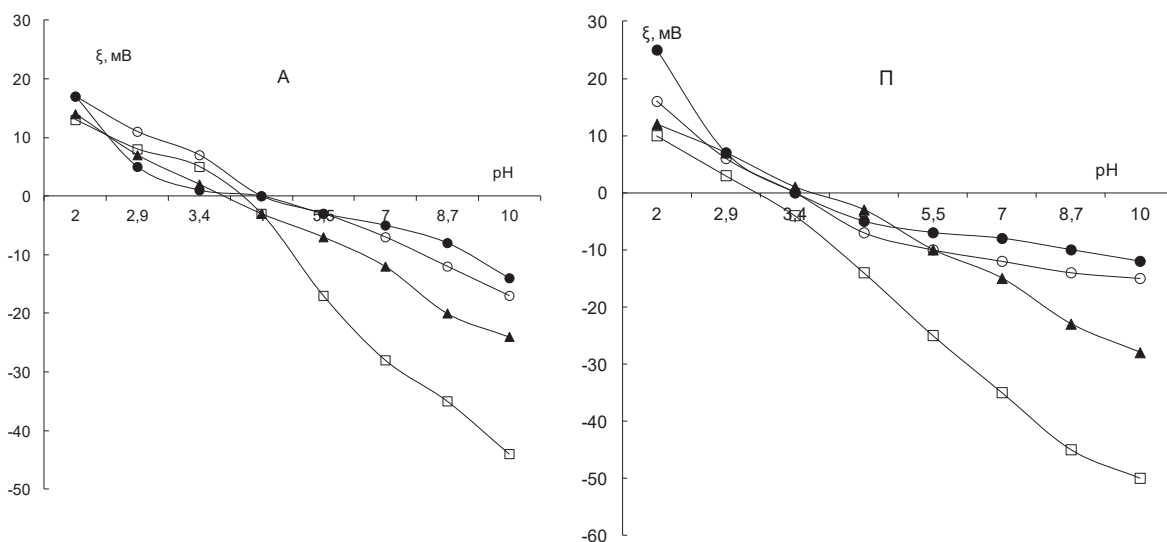


Рис. 2. Зміни ξ -потенціалу для різних систем залежно від рН дисперсійного середовища: ● – без додавання глинистих мінералів; ○ – +1% каолініту; ▲ – +1% гідрослюди; □ – +1% монтморилоніту
 Fig. 2. Changes in ξ -potential for different systems depending on the pH of the dispersion medium: ● – without the addition of clay minerals; ○ – +1% kaolinite; ▲ – +1% illite; □ – +1% montmorillonite.

Гідрослюда та каолініт чинять аналогічний, але значно помірніший вплив через меншу схильність до самодиспергування. Для частинок глинистих мінералів притаманний анізотропний характер розподілу заряду. Базальні грані мають негативний заряд у всьому діапазоні рН, водночас бокові грані заряджені позитивно у кислих середовищах та змінюють знак заряду за нейтральних та лужних значень рН. Тому їх розглядають як анізотропні наночастинки. Враховуючи цю особливість глинистих

мінералів, можна зауважити, що сумарна поверхня глинистих мінералів на порядок більша і кожна частинка вугілля у розчині контактує щонайменше з кількома частинками глинистого мінералу. Їхні розміри на 1–2 порядки менші, ніж розміри частинок вугілля, тому навіть за досить низької порівняно з вугіллям концентрації глини їхні частинки переважно і визначають сумарний поверхневий заряд. Крім того, зростають і абсолютні значення ξ -потенціалу. У лужному середовищі при рН>8 для КВП

модифікованих монтморилонітом він досягає 40–50 мВ (рис. 2.). Такі величини ξ -потенціалу можуть бути достатніми для стабілізації частинок вугілля розміром до 50–60 мкм. Але оскільки у КВП наявні і більш розмірні фракції, іонно-електростатичне відштовхування може бути не достатнім для надійної стабілізації отриманих зразків КВП.

Зазвичай якщо ξ -потенціал частинок перевищує 25–30 мВ, то їхню поверхню відносять до сильно зарядженої, і системи, що містять такі частинки, як правило, є агрегативно стійкими. Однак це справедливо для систем із частинками, густина яких не дуже відрізняється від густини розчину та з розмірами > 1 мкм. Для більших частинок стабільність визначається не тільки конкуренцією теплових (броунівським рухом) та електростатичних сил, а й гравітаційним фактором [16]. Седиментація великих частинок викликає втрату агрегативної та седиментаційної стабільності менших частинок. Крім того, у концентрованих дисперсних системах із субмікронним частинками відбувається взаємне перекривання та деформація подвійного електричного шару (ПЕШ). Як було зазначено в [17], збільшення об'ємної частки дисперсної фази призводить до послаблення як електростатичної взаємодії, так і сил Ван-дер-Ваальса, що призводить до зниження стійкості дисперсії. Для слабо заряджених частинок товщина дифузної частини ПЕШ зазвичай менша, ніж їхній радіус та збільшується при зростанні ξ -потенціалу. Але для висококонцентрованих систем, де ПЕШ різних частинок перекриваються, це, як правило, не визначає поведінку систем [16]. Для частинок мікронних та субмікронних розмірів, де

довжина ПЕШ перевищує розмір частинки, моделі, які базуються на наближенні тонкого ПЕШ, не можуть забезпечити відповідність теоретичних та експериментальних результатів та передбачити реологічну поведінку КВП. Для стабілізації таких систем слід вводити добавки реагентів та емпірично вивчати особливості седиментації. Глинисті мінерали, фіксуючись на поверхні частинок вугілля за рахунок контактних взаємодій, модифікують поверхневий заряд, підсилюючи електростатичне відштовхування. Ліофілізація поверхні частинок дисперсної фази забезпечує нечутливість КВП до стискання ПЕШ та коагуляції внаслідок втрати поверхневого заряду. З іншого боку, 3-D-просторові структури, до формування яких схильні частинки глин, забезпечують додаткову структурну стабілізацію.

Для КВП із сильно розвиненою поверхнею та високою концентрацією дисперсної фази є характерним утворення просторових коагуляційних структур, які й визначають реологічні властивості суспензій КВП. Їхнє формування супроводжується зростанням ентропії та прагненням системи до мінімізації міжфазної енергії Гіббса. Оскільки ці процеси визначають стабільність та плинність системи під навантаженням, було досліджено реологічні властивості КВП із добавками глинистих мінералів.

Реологічні властивості суспензій антрациту та вугілля марки П, модифікованих глинистими мінералами, наведено на рис. 3. Системи демонструють псевдопластичний тип течії, хоча чисті суспензії глинистих мінералів, зокрема монтморилоніту, є дилатантними [18]. На кривих плинності можна виділити два участки. На першому, котрий відповідає швидкості зсуву $\dot{\gamma} < 100 \text{ c}^{-1}$,

спостерігається утворення псевдопластичної структури, зумовленої високою концентрацією дисперсної фази у системі. На цій стадії формуються міжчастинкові контакти, котрі забезпечують зростання

структурної в'язкості. Якщо орієнтуватися на принципи теорії ДЛФО, то коагуляційні контакти у такій концентрованій суспензії формуються у дальньому енергетичному мінімумі і є оборотними.

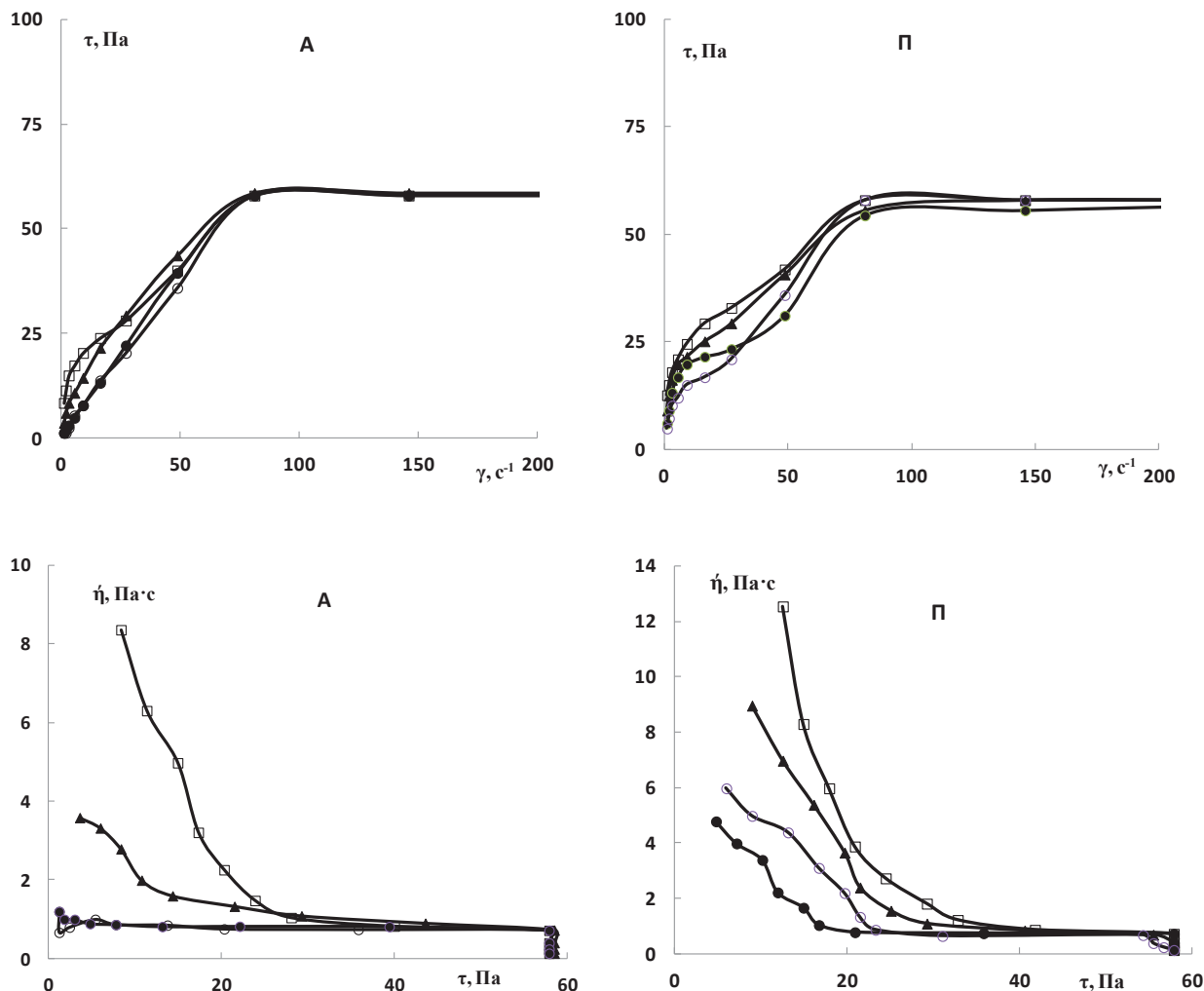


Рис. 3. Криві плинності (верхній ряд) та ефективної в'язкості (нижній ряд) КВП (Ст = 62%) із додаванням 1% глинистих мінералів: ● – без додавання глинистих мінералів; ○ – +1% каолініту; ▲ – +1% гідрослюди; □ – +1% монтморилоніту.

Fig. 3. Flow curves (top row) and apparent viscosity (bottom row) of the CWCF (C = 62%) with the addition of 1% clay minerals: ● – without the addition of clay minerals; ○ – +1% kaolinite; ▲ – +1% illite; □ – +1% montmorillonite.

Для незворотної коагуляції у ближньому енергетичному мінімумі частинкам слід подолати проміжний енергетичний бар'єр, зумовлений електростатичним відштовхуванням, а за наявності домішок глинистих мінералів здолати і структурно-механічні перешкоди, пов'язані з 3-D-структурованістю суспензії. За невисоких γ частинки рухаються неупорядковано і чинять значний опір плинну. Зростання γ призводить до орієнтації кінетичних одиниць за напрямом плинну (рис. 4).

Відбувається поступове зменшення ефективної в'язкості η за рахунок як орієнтації за потоком, так і через розрив міжчастинкових контактів. При досягненні

$\gamma > 100 \text{ с}^{-1}$ у всіх системах відбувається перехід до ньютонівського типу течії. Частинки суспензії за великої швидкості зсуву орієнтуються за потоком, але оскільки $\dot{\gamma}$ майже не знижується, то сформовані контакти практично не руйнуються. Відбувається динамічна рівновага між новоутвореними контактами та старими за рахунок високої концентрації дисперсної фази, котра не дає частинкам розійтися на значну відстань. Цьому заважає як тиск частинок одна на одну завдяки тісному розташуванню, так і інтенсифікація формування контактних взаємодій, підсилені участю розгалуженої поверхні як вугілля, так і частинок глини.

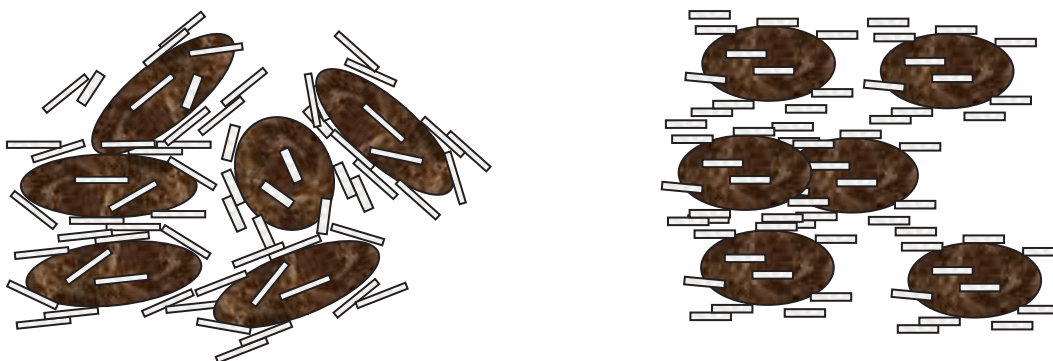


Рис. 4. Схема взаємодії частинок вугілля з частинками глинистих мінералів за низьких та високих напруг зсуву

Fig. 4. Scheme of the interaction of coal particles with clay mineral particles at low and high shear stresses.

Найбільш активно це відбувається за присутності монтморилоніту. Особливості кристалічної будови монтморилоніту, що зумовлює його схильність до диспергування пакетів і значного збільшення міжплщинних відстаней при контакті з водою, визначає участь усієї поверхні мінералу в утворенні коагуляційної структури. Розвинена поверхня і велике число контактів в

одиниці об'єму сприяють досягненню максимальної міцності структури за порівняно невисоких концентрацій твердої фази в суспензії. Подібним чином, але значно пасивніше поводить себе і гідрослюда, оскільки як і монтморилоніт вона схильна до саморозпускання у воді. Додавання каолініту не призводить до помітного впливу на η . Така реологічна поведінка, вочевидь, зумовлена

високою рухливістю частинок каолініту, що мають пластинчасту форму і слабку поверхневу активність. Рівномірно розподіляючись в об'ємі суспензії, вони утворюють структуру з маломіцними коагуляційними контактами. Величина початкової концентрації структуроутворення (C_n) мінімальна в суспензії монтморилоніту: $C_n=15,7\%$. Для гідрослюди, каолініту, вугілля П та А вона, відповідно, дорівнює: 23,3; 40,6; 48,4 і 58,2%.

Гідрофільні частинки глинистих мінералів, що мають невеликий розмір, розташовуються між органічними частинками і внаслідок гідрофобно-гідрофільної взаємодії формується стійка коагуляційна структура, у якій чергуються гідрофобні (органічні) і гідрофільні (глинисті) ділянки.

Існує декілька найчастіше вживаних реологічних моделей для опису КВП [19]. Криві для досліджених систем із додаванням глинистих мінералів задовільно

апроксимуються рівнянням Освальда – Де Віля:

$$\tau = K\gamma^n \quad (I),$$

де: τ – напруга зсуву; K – коефіцієнт структурованості; γ – швидкість зсуву; n – індекс плинності ($n < 1$ для псевдопластичних структур; $n = 1$ для ньютонівських структур; $n > 1$ для дилатантних структур). Для усіх досліджених кривих $n < 1$, що характеризує дані КВП як псевдопластичні.

Для багатьох псевдопластичних структур характерним є відновлення початкової структури при знятті високих навантажень та у стані спокою. Це явище тиксотропії характеризується гістерезисом кривих плинності і є бажаним для КВП, оскільки дозволяє забезпечити стабільність його властивостей за тривалого зберігання. На рис 5. наведено криві плинності за поступового підвищення та наступного зниження γ для КСП із додаванням 1% монтморилоніту.

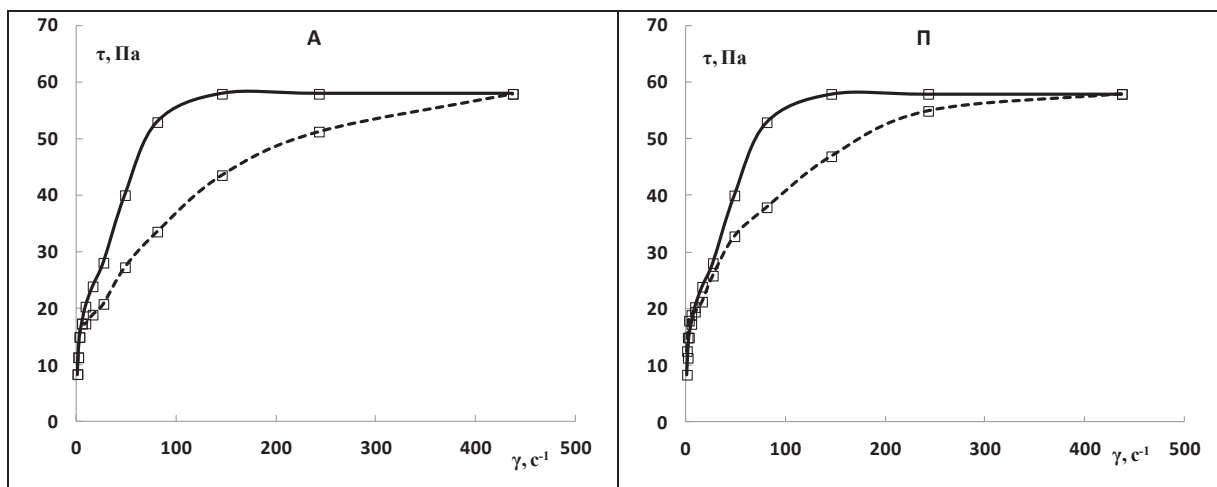


Рис. 5. Криві плинності КВП ($Ст = 62\%$) із додаванням 1% монтморилоніту (неперервна крива – зростання γ , пунктирна крива – спадання γ)

Fig. 5. Flow curves of the CWCF ($W=62\%$) with the addition of 1% montmorillonite (continuous curve – increase of γ , dashed curve – decrease of γ).

Як видно з кривих (рис. 5), спостерігаємо досить значний гістерезис, тобто при спаданні у структура відновлюється досить повільно і відновлюється за досить низьких γ . Можливо, релаксація та відновлення взаємного розташування глинистих та вугільних частинок у зв'язку з різною природою їхньої поверхні є досить інертним процесом.

У стані спокою властивості досліджених КВП повністю відновлюється, тобто всі вони є тиксотропними. З практичної точки

зору це означає, що КВП, модифіковані глинистими мінералами, не схильні до незворотної втрати колоїдної стабільності та відновлюють експлуатаційні властивості після зняття навантажень. Це є перевагою при транспортуванні та зберіганні таких КВП.

Седиментаційна стійкість є одним із найважливіших параметрів якості КВП. Додавання монтморилоніту та, в меншій мірі, гідролюда покращує цей показник. Каолініт не виявив помітної ефективності у наших дослідках (табл. 3).

Таблиця 3

Вплив глинистих мінералів на седиментаційну стійкість КВП ($C_T = 62\%$) на основі вугілля марок П та А

Table 3.

Influence of clay minerals on the sedimentation stability of the CWCF ($C = 62\%$) based on P and A coals.

Мінерал	Концентрація мінералів у суспензії, % (мас.)	St, доби	
		Вугілля А	Вугілля П
Монтморилоніт	0,5	1	2
	1,0	2	3
	1,5	4	5
	2	6	10
	3	8	>14
Гідролюда	0,5	0,5	1,5
	1,0	1	2
	1,5	1,5	4
	2	3	4
	3	3	4
Каолініт	0,5	0,25	0,5
	1,0	0,25	0,5
	1,5	0,5	0,5
	2	0,5	0,5
	3	0,5	0,5

Всі ці феномени пояснюються вищенаведеними механізмами формування 3-D-коагуляційних структур та різною активністю глинистих мінералів у цих процесах. Для вугілля марки П St є дещо вищою, що, можливо, пов'язано як із більшою чисельністю поверхневих груп, так і з його меншою густиною.

ВИСНОВКИ. Глинисті мінерали при введенні їх до КВП сприяють структуроутворенню суспензії. Завдяки колоїдно-хімічним особливостям, що відрізняються від властивостей вугільної фракції, глинисті частинки сприяють утворенню у вугільних суспензіях 3-D-структурної сітки. Вони виступають як стабілізатори вугільних частинок. Таким чином за допомогою добавок глинистих мінералів можна регулювати реологічні параметри КВП. Найбільш ефективною добавкою для регулювання властивостей КВП виявився монтморилоніт.

Встановлено що ξ -потенціал частинок КВП при додаванні глинистих мінералів зміщується у від'ємну область і за абсолютною величиною досягає 45–50 мВ при $\text{pH} > 8$. Системи з добавками глинистих мінералів демонструють псевдопластичний тип течії у діапазоні швидкостей зсуву у 0–100 с^{-1} та ньютонівський тип течії при вищих у. За впливом на підвищення структурної в'язкості глинисті мінерали розташовуються у ряд: каолінит гідрослюда, монтморилоніт. Тиксотропні властивості досліджених систем забезпечують повне відновлення властивостей КВП при зменшенні швидкості зсуву до 0–40 с^{-1} . Седиментаційна стійкість за присутності добавок гідрослюди та монтморилоніту досягає 8–14 діб. На відміну від гідрослюди та монтморилоні-

ту каолінит виявляє дуже слабкий ефект на властивості КВП.



Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Дослідження впливу фізико-хімічних факторів на процеси структуроутворення у композиційних карбонвмісних дисперсних системах», державний реєстраційний номер: 0122U000179.

INFLUENCE OF CLAY MINERAL ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF COMPOSITE WATER-COAL FUEL.

Roman E. Klishchenko, Ivan V. Kornienko, Olena V. Shkutkova

*A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of NAS of Ukraine,
42 Akademika Vernadskoho Blvd., 03142 Kyiv
email: pakhartikhhv34@gmail.com*

The study aimed to examine the electrokinetic and rheological properties of composite water-coal fuel (CWCF) based on anthracite and P-grade coal in the presence of clay minerals.

The influence of clay mineral additives on the electrokinetic and rheological properties of CWCF was studied. The clay minerals used were montmorillonite, illite, and kaolinite from Ukrainian deposits. The fuel was prepared based on P-grade coal and anthracite. The share of the solid phase (coal) in the suspensions was 62 %. According to the particle size distribution, the bulk of the coal has a size of 30–110 μm with a bimodal distribution. To

obtain the CWCF, the coal powder was homogenized with the dispersion medium by wet grinding in a ball mill for 20–25 minutes. The dispersion medium was distilled water. Wet grinding was carried out until particles < 0.25 mm in size were obtained. We obtained a CWCF with a concentration of 62% of the solid phase of coal. Additions of chemicals were not practiced to study the effect of clay minerals in a pure experiment. Clay minerals were added at a concentration of 0.5–3 % by weight of the CWCFs.

Their rheological data were measured using a Rheotest-2 rheometer at a temperature of 20 °C and the shear-stress/shear-rate data for the CWCF covered a range of 0.1 to 470 s⁻¹.

The sedimentation stability of St was studied at the time of stratification of the CWCF sample in a measuring cylinder. After preparation, a 10-mL sample of the CWCF was placed in a 25-mL glass cylinder. St is equal to the time of the beginning of the suspension stratification in days.

It was established that ξ - the potential of CWCF particles with the addition of clay minerals shifts to the negative region and reaches - 45–50 mV at pH>8. Montmorillonite was found to be most effective additive for controlling the properties of the CWCF. Systems with clay mineral additives demonstrate a pseudoplastic type of flow in the range of shear rates γ 0–100 s⁻¹ and a Newtonian type of flow at higher γ . According to their effect on the increase in apparent viscosity, clay minerals are arranged in the following order: kaolinite, illite, and montmorillonite. The thixotropic properties of the studied systems provide complete restoration of the properties of the CWCF when the shear rate is reduced to 0–40 s⁻¹. Sedimentation stability in the presence of illite and

montmorillonite additives reaches 8–14 days. In contrast to illite and montmorillonite, kaolinite has a very weak effect on the properties of CWCF.

Key words: composite water-coal fuel, anthracite, P-grade coal, montmorillonite, illite, kaolinite.

ЛІТЕРАТУРА

1. Hu Shunxuan, Liu Liming, Yang Xin, Li Jun-guo, Zhou Baonan, Wu Changning, Li Weng and Li Ke. Influence of different dispersants on rheological behaviors of coal water slurry prepared from a low quality coal. *RSC Advances*, 2019. 9. pp. 32911. doi.org/10.1039/C4RA12595A
2. Meng Zhuoyue, Yang Zhiyuan, Yin Zhiqiang, Li Yinyan, Song Xiaoyu, Zhao Jingjing, Wu Wanlon. *Powder Technology*, 2020. 359. (1). P. 261–267. doi.org/10.1016/j.powtec.2019.09.053
3. Patton R, Steele P, Yu F. Coal vs. Charcoal-fueled Diesel Engines: A Review. *Energy Sources Part A. Recovery Utilization and Environmental Effects*, 2020. 32. (4). P. 312–323 doi.org: 10.1080/15567030802612028
4. Makarov AS, Boruk SD, Egurnov AI, Dimitryuk TN, Klishchenko RE. Utilization of industrial wastewater in production of coal-water fuel. *J. Water Chem Technol*, 2014. 36. P. 180–3. doi./10.3103/S1063455X14040055.
5. Kuznetsov G.V., Romanov D.S., Vershinina K.Yu., Strizhak P.A. Rheological characteristics and stability of fuel slurries based on coal processing waste, biomass and used oil. *Fuel*, 2021. 302. (10). pp. 121203. doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121203
6. Zhang Yuxing, Xu Zhiqiang, Tu Yanan, Wang Jinyu, Li Jie. Study on properties of coal-sludge-slurry prepared by sludge from coal

- chemical industry. *Powder Technology*, 2020. 366. (15). P. 552–559.
doi.org/10.1016/j.powtec.2020.03.005
7. Özbayoğlu G, Depci T, Ataman N. Effect of Microwave Radiation on Coal Flotation *Energy Sources Part A. Recovery Utilization and Environmental Effects*, 2009. 31 (6). P. 492–499.
doi.org/10.1080/15567030701531337
 8. Guo Zhaobing, Feng Ruo, Zheng Youfei, Fu Xiaoru. Improvement in properties of coal water slurry by combined use of new additive and ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007. 14. (5). P. 583–588.
doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.12.001.
 9. Hossein Ebrahimi, Mohammad Karamoozian. Effect of ultrasonic irradiation on particle size, reagents consumption, and feed ash content in coal flotation. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2020. 6. pp. 00307.
doi.org/10.1007/s40789-020-2.
 10. Zhang Yan , Hu Shunxuan, Yang Xin, Jiang Fenghao, Wu Changning, Li Junguo, Liu Ke. Performance and mechanism of polyacrylamide stabilizers in coal water slurry. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021. 630. pp. 127544.
doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127544
 11. Zhang WB, Luo J, Huang Y, Zhang C, Du L, Guo J. Synthesis of a novel dispersant with topological structure by using humic acid as raw material and its application in coal water slurry preparation. *Fuel*, 2020. 262. pp. 116576.
doi. 10.1016/j.fuel.2019.116576.
 12. Alicia M.Oickle, Sarah L.Goertzen, Katelyn R.Hopper, Yasmin O.Abdalla, Heather A.Andreas. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. *Carbon*, 2010. 48. (4). P. 3313–3322.
doi: 10.1016/j.carbon.2009.11.050.
 13. Макаров А. С., Кліщенко Р. Є., Єгурнов О. І., Корнієнко І. В., Пахар Т. А. Реологічні та електрокінетичні властивості композиційного водовугільного палива на основі органовмісних стічних вод, стабілізованого вуглецевими мікрочастинками. *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 2021. 12. (1). P. 3 2–39.
doi.org/10.15407/hftp12.01.032.
 14. Mishchuk N., Kornilovich B., Klishchenko R. pH regulation as a method of intensification soil electroremediation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2007. 306. (1–3). P.171–179.
doi:10.1016/j.colsurfa.2007.03.014
 15. Yao Dingsong, Zhao Hui, Chen Zhekun, Liu Haifeng. Preparation of high concentration coal water slurry with good fluidity based on only modified fine particles under bimodal distribution using the second fluid and the second particle. *Fuel*, 2022. 317. (1). pp. 123461.
doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123461
 16. Mishchuk N.A. Theoretical problems of stability of Brownian disperse systems. *J. Water Chem. Technol.*, 2011. 33. (4). P. 353–366.
doi.org/10.3103/s1063455x11040011
 17. Mishchuk N.A, Sanfeld A. Steinchen A. Interparticle interactions in concentrate water-oil emulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2004. 112. (1–3). P. 129–157.
doi.org/10.1016/j.cis.2004.09.006
 18. Kim Kunhwi, Jonny Rutqvist, Jon F. Harrington, Elena Tamayo-Mas, Jens T. Birkholzer. Discrete Dilatant Pathway Modeling of Gas Migration Through Compacted Bentonite Clay. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2021. 137. (1). pp. 104569.
doi.org/10.1016/j.ijrmms.2020.
 19. Mingsong Z., Bing P., Dongjie Y., Hongming L., Xueqing Q. Rheological Behavior Investigation of Concentrated Coal-Water Suspension. *J. of Dispersion Sci. and Tech.*, 2010. 31. P. 838–843.
doi.org/10.1080/01932690903333788.

REFERENCES

1. Hu Shunxuan, Liu Liming, Yang Xin, Li Junguo, Zhou Baonan, Wu Changning, Li Weng and Li Ke. Influence of different dispersants on rheological behaviors of coal water slurry prepared from a low quality coal. *RSC Advances*. 2019. **9**: 32911. doi.org/10.1039/C4RA12595A
2. Meng Zhuoyue, Yang Zhiyuan, Yin Zhiqiang, Li Yinyan, Song Xiaoyu, Zhao Jingjing, Wu Wanlon. *Powder Technology*. 2020. **359** (1): 261–267. doi.org/10.1016/j.powtec.2019.09.053
3. Patton R., Steele P., Yu F. Coal vs. Charcoal-fueled Diesel Engines: A Review. *Energy Sources Part A. Recovery Utilization and Environmental Effects*. 2020. **32**. (4): 312–323 doi.org: 10.1080/15567030802612028
4. Makarov A.S., Boruk S.D., Egurnov A.I., Dimitryuk T.N., Klishchenko R.E. Utilization of industrial wastewater in production of coal-water fuel. *J. Water Chem Technol*. 2014. **36**: 180–3. doi./10.3103/S1063455X14040055.
5. Kuznetsov G.V., Romanov D.S., Vershinina K.Yu., Strizhak P.A. Rheological characteristics and stability of fuel slurries based on coal processing waste, biomass and used oil. *Fuel*. 2021. **302**. (10): 121203. doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121203
6. Zhang Yuxing, Xu Zhiqiang, Tu Yanan, Wang Jinyu, Li Jie. Study on properties of coal-sludge-slurry prepared by sludge from coal chemical industry. *Powder Technology*. 2020. **366**. (15): 552–559. doi.org/10.1016/j.powtec.2020.03.005
7. Özbayoğlu G, Depci T, Ataman N. Effect of Microwave Radiation on Coal Flotation *Energy Sources Part A. Recovery Utilization and Environmental Effects*. 2009. **31**(6): 492–499. doi.org/10.1080/15567030701531337
8. Guo Zhaobing, Feng Ruo, Zheng Youfei, Fu Xiaoru. Improvement in properties of coal water slurry by combined use of new additive and ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2007. **14** (5): 583–588. doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.12.001.
9. Hossein Ebrahimi, Mohammad Karamoozian. Effect of ultrasonic irradiation on particle size, reagents consumption, and feed ash content in coal flotation. *International Journal of Coal Science & Technology*. 2020. **6**: 00307. doi.org/10.1007/s40789-020-2.
10. Zhang Yan, Hu Shunxuan, Yang Xin, Jiang Fenghao, Wu Changning, Li Junguo, Liu Ke. Performance and mechanism of polyacrylamide stabilizers in coal water slurry. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. **630**: 127544. doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127544
11. Zhang WB, Luo J, Huang Y, Zhang C, Du L, Guo J. Synthesis of a novel dispersant with topological structure by using humic acid as raw material and its application in coal water slurry preparation. *Fuel*. 2020. **262**: 116576. doi. 10.1016/j.fuel.2019.116576.
12. Alicia M.Oickle, Sarah L.Goertzen, Katelyn R.Hopper, Yasmin O.Abdalla, HeatherA.Andreas. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. *Carbon*. 2010. **48**. (4): 3313–3322. doi: 10.1016/j.carbon.2009.11.050.
13. Makarov A.S., Klishchenko R.E., Egurnov A.I., Kornienko I.V., Pakhar T.A. Rheological and electrokinetic properties of composite coal-aqueous fuel based on organic wastewater stabilized by carbon microparticles. *Chemistry Physics and Technology of Surface*. 2021. **12**. (1): 32–39 (in Ukrainian). doi.org/10.15407/hftp12.01.032.
14. Mishchuk N., Kornilovich B., Klishchenko R. pH regulation as a method of intensification soil electroremediation. *Colloids and Surfaces*

- A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2007. **306.** (1–3): 171–179.
doi:10.1016/j.colsurfa.2007.03.014
15. Yao Dingsong, Zhao Hui, Chen Zhekun, Liu Haifeng. Preparation of high concentration coal water slurry with good fluidity based on only modified fine particles under bimodal distribution using the second fluid and the second particle. *Fuel.* 2022. **317.** (1): 123461.
doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123461
16. Mishchuk N.A. Theoretical problems of stability of Brownian disperse systems. *J. Water Chem. Technol.* 2011. **33.** (4): 353–366.
doi.org/10.3103/s1063455x11040011
17. Mishchuk N.A, Sanfeld A. Steinchen A. Interparticle interactions in concentrate water-oil emulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2004. **112.** (1–3): 129–157.
doi.org/10.1016/j.cis.2004.09.006
18. Kim Kunhwi, Jonny Rutqvist, Jon F. Harrington, Elena Tamayo-Mas, Jens T. Birkholzer. Discrete Dilatant Pathway Modeling of Gas Migration Through Compacted Bentonite Clay. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences.* 2021. **137.** (1): 104569.
doi.org/10.1016/j.ijrmms.2020.
19. Mingsong Z., Bing P., Dongjie Y., Hongming L., Xueqing Q. Rheological Behavior Investigation of Concentrated Coal-Water Suspension. *J. of Dispersion Sci. and Tech.* 2010. **31:** 838–843.
doi.org/10.1080/01932690903333788.

Стаття надійшла 15.11.2023.