

А.С. Макаров¹, Р.Є. Кліщенко¹, О.І. Єгурнов², І.В. Корнієнко¹, Т.А. Пахар¹

РЕОЛОГІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНОГО ВОДОВУГІЛЬНОГО ПАЛИВА НА ОСНОВІ ОРГАНОВМІСНИХ СТІЧНИХ ВОД, СТАБІЛІЗОВАНОГО ВУГЛЕЦЕВИМИ МІКРОЧАСТИНКАМИ

¹ Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України
бул. Академіка Вернадського, 42, Київ, 03142, Україна

² ЗАТ «АНА-темс»

Південний провулок, 4, Дніпро, 49000, Україна, E-mail: ivanywka1993@gmail.com

Запропоновано спосіб знешкодження токсичних органівмісних стічних вод шляхом використання їх як дисперсійне середовище для композиційного водовугільного палива (КВП). Досліджено можливість використання вуглецевих мікрочастинок, отриманих шляхом попередньої плазмохімічної обробки органівмісного дисперсійного середовища для стабілізації композиційного водовугільного палива. Як органівмісне дисперсійне середовище використовували відпрацьовану змащувально-охолоджуючу рідину (ЗОР), дисперсною фазою слугував антрацит. Отримано зразок КВП на основі антрациту родовищ України з вмістом твердої фази (W) 70 мас. % та вивчено його електрокінетичні та реологічні властивості. Встановлено, що попередня плазмохімічна конверсія органівмісних стічних вод, які використовуються як дисперсійне середовище для композиційного водовугільного палива, значно покращує експлуатаційні властивості КВП. Зростання седиментаційної стабільності та оптимізація ефективної в'язкості досягаються в основному шляхом реалізації структурно-механічного фактора внаслідок збільшення числа контактів у присутності високодисперсної фракції карбонових мікрочастинок та підсилення електростатичного відштовхування елементів структури суспензії. Таким чином, седиментаційна стійкість отриманого КВП значно поліпшується в порівнянні зі звичайними суспензіями антрациту в органівмісних стічних водах і досягає 2 діб без добавок стабілізаторів. У перспективі планується подальше поліпшення властивостей КВП шляхом введення до його складу реагентів-стабілізаторів та диспергаторів.

Ключові слова: композиційне водовугільне паливо, антрацит, стічні води, вуглецеві мікрочастинки, плазмохімія, дисперсійне середовище, дисперсна фаза

ВСТУП

Техногенне навантаження на джерела промислового та побутового водопостачання, яке спричиняє викид недостатньо очищених стічних вод, є однією з найбільших екологічних проблем України. Традиційний спосіб розв'язання цієї проблеми, пов'язаний зі знешкодженням таких вод за допомогою адсорбційних, мембранних або каталітичних технологій, має ряд недоліків, пов'язаних з великими об'ємами та широкою номенклатурою забруднювачів, традиційні методи часто потребують підготовчих заходів, пов'язаних з витратами часу, дефіцитних матеріалів та дорогого обладнання. Ідеальним було б створення безвідходних технологій оборотного водопостачання, але ці варіанти все ще далекі від масової реалізації.

Перспективним шляхом вирішення цих проблем є організація таких циклів виробництва, де знешкодження токсичних стічних вод буде поєднане з рекупераційними технологіями. Промислові та побутові стічні води часто містять значну частку органічної складової. Це нафтопродукти, побічні сполуки органічного синтезу, відпрацьовані змащувально-охолоджуючі суспензії, відходи харчової, спиртової й целюлозно-паперової промисловості, барвники та пігменти тощо [1]. Всі ці відходи є енергонасиченими та можуть бути відокремлені та використані у вигляді палива. Проте через невисокі концентрації у більшості стічних вод їхня сепарація є економічно не вигідною.

Перспективним варіантом комплексного розв'язання цих проблем є введення

організовмісних стічних вод до складу композиційного водовугільного палива (КВП). Під час спалювання КВП органічні речовини стічних вод виділяють додаткове тепло, а це дозволяє підвищити енергетичні характеристики одержуваного палива. Особливості процесу горіння КВП у присутності води та температури, які досягаються (до 1400 °С), гарантують повне знешкодження токсичних органічних складових.

Отримання стабільного КВП становить собою складну колоїдно-хімічну проблему, оскільки суспензії повинні мати не тільки максимальну концентрацію дисперсної фази, але й відповідати певним реологічним властивостям (в'язкість η в межах 1–2 Па·с при швидкості зсуву $D_{\dot{\gamma}} = 9 \text{ с}^{-1}$), а також бути седиментаційно та агрегативно стійкими [2].

Стабільність КВП на основі високозольного вугілля марок Б, Г, Д, ДГ значно вища ніж, у низькозольного. При цьому зростає й максимальна концентрація твердої фази водовугільної суспензії [3].

Для підвищення агрегативної та седиментаційної стійкості таких КВП, в дисперсійне середовище слід вводити добавки стабілізаторів. Цей спосіб добре вивчений, запропоновано багато речовин – стабілізаторів. Добре відомими стабілізаторами КВП є лігносульфонати натрію, кальцію і магнію, сульфовані похідні нафталіну і меламіну: С-3, НФ, Дофен, MELMENT [3, 4]. Однак ці стабілізатори чутливі до змін рН, іонного складу розчину і типу вугілля. Ефективність їхнього застосування у рецептурах КВП на основі високозольних марок вугілля Б, Г, Д, ДГ добре вивчена та є достатньою для забезпечення бажаних технологічних властивостей суспензійного палива [5, 6]. Однак зольність цих сортів вугілля складає до третини ваги та є енергетичним баластом, оскільки знижує калорійність та викликає засмічування і вихід з ладу паливних форсунок. Більш цікавими для застосування у складах КВП є висококалорійні та низькозольні марки вугілля антрацит А та Т. Запаси антрациту в Україні поступають лише запасам Росії та Китаю. Антрацит характеризується низьким вмістом золи, шкідливих домішок (S, As, Hg) та високою теплотворною здатністю. На жаль, деякі властивості антрациту обмежують його застосування у водовугільному паливі, зокрема

у КВП. Антрацит має високу питому масу у порівнянні з іншими сортами вугілля (1500–1600 кг/м³), тому його суспензії схильні до седиментації. Однорідна поверхня антрациту з невеликою кількістю функціональних груп мало сприяє утворенню просторових структур, необхідних для реалізації структурно-механічного бар'єру, необхідного для стабілізації ліофобних суспензій. До того ж, при використанні у складі КВП рідких відходів, які містять органічні речовини, змінюється характер просторових колоїдних структур, що формуються при додаванні пластифікаторів, стабілізаторів і диспергаторів. Деякі компоненти стічних вод (ПАР, поліелектроліти) блокують дію стабілізаторів. Органічні молекули, адсорбуючись поверхнею вугільних частинок, модифікують їхні властивості, змінюють електрокінетичний потенціал, а це веде до зміни реологічної поведінки композиційних дисперсій.

Не слід також нехтувати й токсичністю деяких органічних компонентів стічних вод. Їхнє потрапляння до складу КВП небажане, через можливість отруєння технічного персоналу під час виготовлення, зберігання, транспортування та спалювання КВП.

Перспективним шляхом розв'язання цієї проблеми є застосування як дисперсійного середовища попередньо плазмохімічно оброблених організовмісних стічних вод. Найбільш токсичні компоненти при цьому руйнуються, а вуглецевмісні частинки з розгалуженою поверхнею з великою кількістю активних центрів, котрі формуються з органічних забруднень внаслідок конверсії у плазмовому факелі, можуть забезпечити інтенсифікацію контактних взаємодій, бімодальний розподіл дисперсної фази та стабілізацію КВП. Таким чином, введення до складу КВП деякої кількості високо-реакційних високодисперсних вуглецевих добавок для інтенсифікації формування стабільних просторових структур забезпечить бажані властивості КВП. Це також сприяє можливості отримання КВП з максимальним вмістом твердої фази, яке неможливе без застосування бімодального помелу вугілля, де поряд з грубодисперсними частинками з розміром < 250 мкм присутні й дрібнодисперсні частинки < 50 мкм [5].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Метою роботи є вивчення електрокінетичних та реологічних властивостей КВП та порівняння зразків КВП без та після попередньої плазмохімічної обробки органорганічних стічних вод.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Як об'єкт дослідження використовувалися КВП на основі антрациту родовищ України з вмістом твердої фази (*W*) 70 мас. %.

Дисперсійним середовищем слугував зразок промислових органорганічних стічних вод, склад якого наведено в таблиці 1. Зразок є відпрацьованою змащувально-охолоджуючою рідиною (ЗОР), рідким

відходом технології обробки деталей рухомого складу електротранспорту металорізними верстатами на ДВРЗ, Київ.

Зразок характеризується низькою мінералізацією, слабколужним середовищем рН = 8.94. Нафтопродукти, неол-9-12 та етилацетат надходять у результаті промивки готових деталей, добавки АЕРD-WOX та АМР-100 містять у своєму складі аліфатичні аміноспирти та є антикорозійними компонентами ЗОР. Показник хімічного споживання кисню (ХСК) дорівнює 24600 мг О₂/мг, що характеризує цю рідину, як сильно забруднену органічною складовою.

Характеристики антрациту, використаного у рецептурі КВП, наведено в таблиці 2.

Таблиця 1. Склад органорганічної стічної води, використаної у рецептурі КВП

Компонент	Концентрація компонента, мг\дм ³
Cl ⁻	47
SO ₄ ²⁻	18
Na	12
Ca+Mg	41.5
дизельне пальне+ моторні оливи	12700
етилацетат	4570
АЕРD-WOX	470
АМР-100	180
неол-9-12	760

Таблиця 2. Характеристики антрациту, використаного у рецептурах КВП

Параметри	Антрацит марки «А»
Зольність, %	5.4
Початкова вологість, %	2.3
Гранулометричний розмір частинок, мкм	80–150

Плазмохімічну обробку стічних вод для приготування дисперсійного середовища виконували на плазмохімічному реакторі, схему якого наведено на рис. 1.

Основна частина установки – електродний блок, який складається з двох електродів: робочого (розрядного), встановленого вертикально, та допоміжного, розташованого внизу горизонтально. Електроди виготовлено з графіту марки ГЕ. Вертикальний електрод має пристрій регулювання глибини занурення та відстані від горизонтального електрода.

Така конструкція дозволяє забезпечити стабільне плавне горіння плазмового факела. Кількість оброблюваного розчину – 2 дм³. Експерименти виконували при силі струму 45 А та напрузі 22–25 В.

Електрокінетичні експерименти проводили на установці і за методикою, яка описана у роботах [3, 6].

Хімічне споживання кисню (ХСК) виконували за стандартною методикою (COD method # 410.1), заснованою на окисненні органічних речовин надлишком біхромату

калію ($K_2Cr_2O_7$) у розчині сульфатної кислоти при нагріванні за наявності каталізатора – сульфату срібла. Вмістом Cl^- – іонів у розчині

нехтували, через їхню незначну у порівнянні з органічною складовою концентрацією.

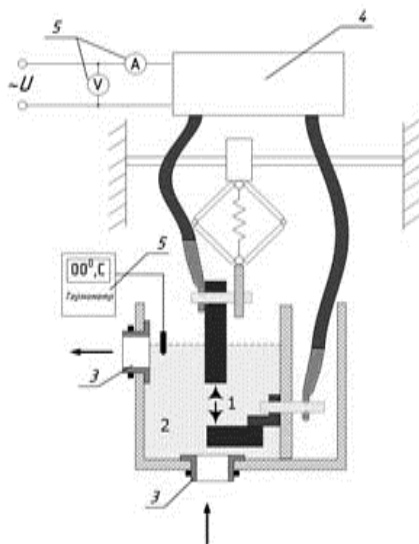


Рис. 1. Схема плазмохімічного реактора для обробки КВП: 1 – електроди, 2 – органічна стічна вода, 3 – патрубки вводу та відведення води, 4 – блок живлення зі спадаючою В/А характеристикою, 5 – прилади контролю

В'язкість зразків вимірювали на приладі Rheotest-2. Ефективну в'язкість η визначали при швидкості зсуву $D_r = 9 \text{ c}^{-1}$. Седиментаційну стійкість вивчали по розшаруванню проби 100 мл КВП у мірному циліндрі.

Гранулометричний склад дисперсної фази вимірювали на приладі і за методикою SOPAT. Докладний опис методики наведено в роботі [7].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

Антрацит є найбільш метаморфізованим сортом вугілля. Вміст елементного карбону (92–98 %) в антрациті найбільший. Його поверхня в основному однорідна і складається з поліконденсованих ароматичних кілець. Антрацит для приготування КВП змелювався у кульовому млині до розмірів 80–150 мкм.

Мікрочастинки вуглецю отримували під час плазмохімічної конверсії органічної стічної води. Зразу ж після вмикання установки під дією комбінованих чинників плазмового факела (t , $h\nu$, генерація високореакційно-здатних радикалів, електродні процеси) починається конверсія органічної складової стічних вод з формуванням мікрочастинок вуглецю. Ці структури мають розгалужену

високореакційноздатну поверхню. Їхні розміри, структура та кількість постійно варіюються у процесі плазмохімічної конверсії. Гранулометричний склад зразків вуглецевих мікрочастинок та антрациту, відібраних за різної тривалості плазмохімічної конверсії, показані на рис. 2 а, б.

Як видно з наведених графіків, основна маса утворених під час плазмохімічної конверсії вуглецевих мікрочастинок має розміри в інтервалі 1–32 мкм. З подовженням часу обробки поступово зростає кількість більших частинок. Сприяє цьому процес конгломерації дрібних частинок у великі завдяки броунівському руху та турбулізації потоків у плазмохімічному конверторі. Такі конгломерати мають розгалужені пори та можуть негативно впливати на стабільність суспензій, поглинаючи воду, підвищуючи ефективну в'язкість та формуючи осередки седиментації. Тому найбільш доцільним часом обробки було визначено 20 хв. За цей час відбувається суттєва деструкція органічної складової, забезпечується необхідна кількість конверсійних мікрочастинок вуглецю. Ступінь конверсії можна оцінити за зменшенням ХСК підданої обробці стічної води (рис. 3).

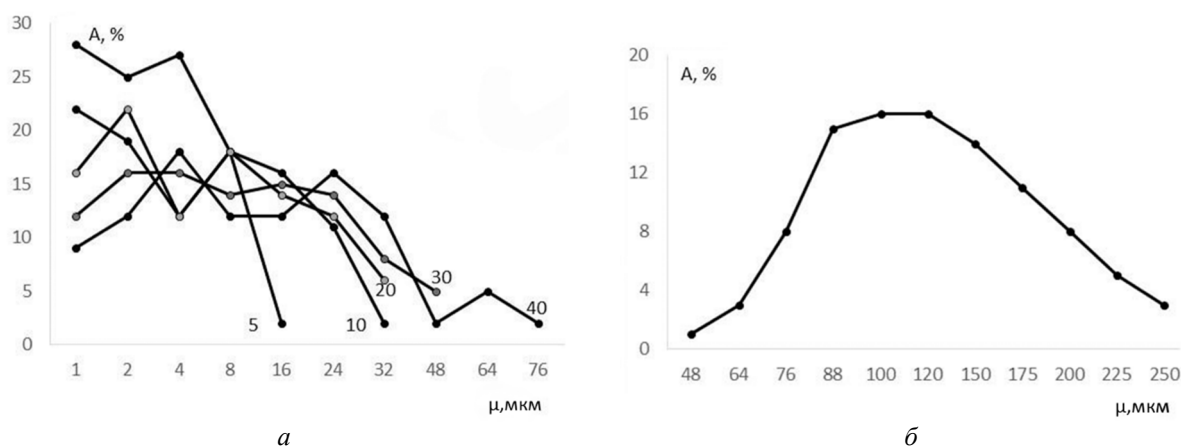


Рис. 2. Відносний розподіл за кількістю вуглецевих мікрочастинок у процесі плазмохімічної конверсії (а), та меленого антрациту (б). Числа біля кривих – час обробки, хв

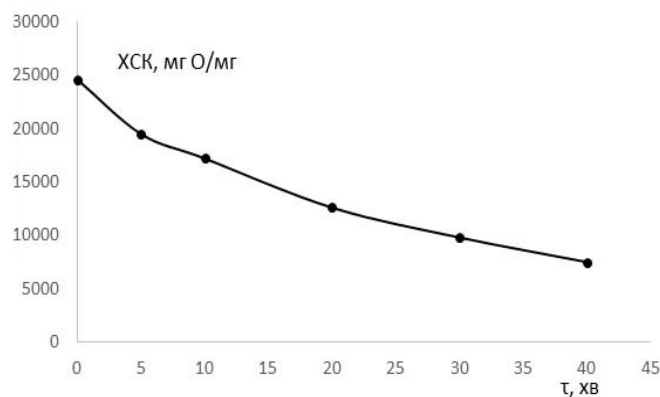


Рис. 3. Зміни ХСК органовмісної стічної води у процесі плазмохімічної конверсії протягом 40 хв

Більш тривалі часи недоцільні ще й тому, що плазмохімічна конверсія супроводжується вигоранням органічних енергонасичених субстанцій, а це веде до зниження теплотворної здатності КВП. Загалом видно, що поєднання у дисперсній фазі КВП частинок антрациту з переважаючими розмірами від 80 до 150 мкм, та згенерованих плазмохімічною конверсією деякої частини вуглецевих мікрочастинок, котрі будуть заповнювати порожнечу між великими частинками антрациту, сприяючи отриманню КВП з високою концентрацією твердої фази. Підвищена реакційна здатність дрібнодисперсного вуглецю з високоактивними щойно утвореними центрами контактної взаємодії створює передумови для формування стабільної просторової структури під дією структурно-механічного фактора стабілізації.

Іншим важливим чинником, що забезпечує бажані властивості КВП, є електростатичне відштовхування частинок дисперсної фази з поверхнями, котрі мають заряд одного знаку. За законом Кулона сила відштовхування прямо пропорційна поверхневим зарядам. Оцінити зміни електроповерхневих властивостей можна за допомогою вимірювання ζ -потенціалу. Слід вказати, що в присутності органічних сполук у дисперсійному середовищі, вклад електростатичного фактора дещо менший, ніж у водному середовищі, через зниження діелектричної проникності ϵ . Але все ж таки у ряді випадків він може давати суттєвий вклад у сумарну стабільність суспензій.

Рис. 4 ілюструє залежності ζ -потенціалу від рН дисперсійного середовища для антрациту, карбонівих мікрочастинок та суміші 85 % антрациту -15 % вуглецевих мікрочастинок.

Як видно з рис. 4, ζ -потенціал карбонових мікрочастинок у кислому середовищі за абсолютною величиною значно перевищує ζ -потенціал антрациту, що пов'язано з високою реакційною здатністю свіжосформованої поверхні вуглецевих мікрочастинок. Вони ж в основному визначають і електроповерхневі властивості суміші (2). За значень $\text{pH} < 2.5$ стабільність КВП може у великій мірі забезпечуватись завдяки введенню до складу КВП вуглецевих мікрочастинок. На жаль, КВП з такою високою кислотністю чинить відчутну корозійну дію на технологічне устаткування і не використовується. У слабколужному

середовищі, прийнятному для КВП, значення ζ -потенціалу частинок дисперсної фази не перевищують за абсолютною величиною 15–20 мВ. Цього зовсім недостатньо для стабілізації КВП.

Для визначення можливості стабілізації КВП за допомогою добавок карбонових мікрочастинок було визначено реологічні властивості, ефективну в'язкість та седиментаційну стійкість КВП на основі антрациту та антрациту з домішками вуглецевих мікрочастинок, отриманих попередньою плазмохімічною конверсією стічної води. Результати представлені у таблиці 3.

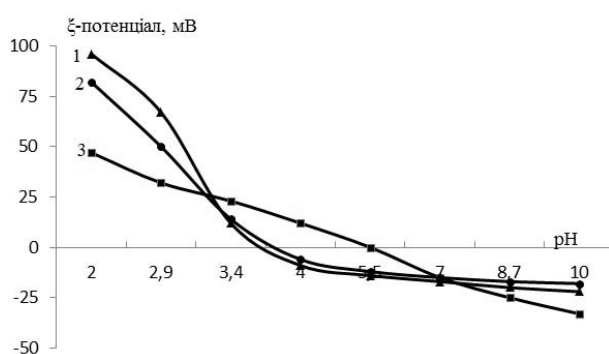


Рис. 4. ζ -потенціал як функція від pH дисперсійного середовища для вуглецевих мікрочастинок (1) суміші 85% антрациту -15 % вуглецевих мікрочастинок (2) та антрациту (3)

Таблиця 3. Ефективна в'язкість $\eta_{\text{еф}}$ та седиментаційна стійкість C КВП на основі антрациту та антрациту з домішками карбонових мікрочастинок. Концентрація твердої фази – $C_{\text{тв}} = 70\%$

Параметр	Антрацит	Антрацит з домішками карбонових мікрочастинок
$\eta_{\text{еф}}$, Па·с	0.87	1.75
C , години	4.5	48

Важливі для КВП технологічні властивості у присутності вуглецевих мікрочастинок значно поліпшуються, хоча і не є оптимальними. У роботі ми не застосовували добавки реагентів-стабілізаторів. Тому надалі планується дослідити дані системи в присутності таких добавок. Але можна відзначити, що і без застосування хімічних добавок системи, котрі пройшли плазмохімічну активацію з утворенням вуглецевих мікрочастинок, демонструють значне покращення реологічних властивостей.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що попередня плазмохімічна конверсія організовмісних стічних вод, які використовуються як дисперсійне середовище для композиційного водовугільного палива, значно покращує експлуатаційні властивості КВП. Зростання седиментаційної стабільності та оптимізація ефективної в'язкості досягаються в основному шляхом реалізації структурно-механічного фактора шляхом збільшення числа контактів при введенні високодисперсної фракції карбонових

мікрочастинок та підсилення електро-статичного відштовхування елементів структури суспензії. Таким чином, седиментаційна стійкість отриманого КВП значно поліпшується в порівнянні зі звичайними суспензіями антрациту в організованих стічних водах і досягає 2 діб

без добавок стабілізаторів. У перспективі планується подальше поліпшення властивостей КВП шляхом дослідження колоїдно-хімічних властивостей даних систем шляхом введення до його складу реагентів-стабілізаторів та диспергаторів.

Rheological and electrokinetic properties of composite coal-aqueous fuel based on organic wastewater stabilized by carbon microparticles

A.S. Makarov, R.E. Klishchenko, A.I. Egurnov, I.V. Kornienko, T.A. Pakhar

*Dumanskii Institute of Colloid and Water Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
42 Akademician Vernadsky Blvd., Kyiv, 03142, Ukraine
CJSC "ANA-Times"*

South Lane, 4, Dnipro, 49000, Ukraine, ivanywka1993@gmail.com

Man-caused load on sources of industrial and domestic water supply, which causes the discharge of insufficiently treated wastewater, is one of the great environmental problems in Ukraine. The traditional way of solving this problem, associated with the disposal of such waters by adsorption, membrane or catalytic technologies, has a number of disadvantages associated with large volumes and a wide range of pollutants, traditional methods often require preparatory measures, time-consuming, scarce materials and expensive equipment. It would be ideal to create waste-free circulating water supply technologies, but these options are still far from being mass-produced.

A promising way to solve these problems is to organize such production cycles, where the disposal of toxic wastewater will be combined with recovery technologies. Industrial and domestic wastewater often contains a significant proportion of the organic component. These are oil products, by-products of organic synthesis, spent lubricating and cooling suspensions, waste from the food, alcohol and pulp and paper industries, dyes and pigments, etc. All this waste is energy saturated and can be separated and used as fuel. However, due to low concentrations in most wastewater, their separation is economically unprofitable.

A method is proposed for neutralizing toxic organic wastewater by using it as a dispersion medium for composite coal-aqueous fuel (CAF). The possibility of priming carbon microparticles obtained by preliminary plasma-chemical treatment of an organic dispersion medium to stabilize composite coal-water fuel were investigated. Waste cutting fluid (JCL) was used as an organic dispersion medium; anthracite served as the dispersed phase. A CAF sample was obtained based on anthracite from Ukrainian deposits with a solid phase (W) content of 70 mass. %, and studied its electrokinetic and rheological properties. It has been found that the preliminary plasma-chemical conversion of organic wastewater used as a dispersion medium for composite water-coal fuel significantly improves the operational properties of CAF. The growth of sedimentation stability and the optimization of the effective viscosity are achieved mainly through the implementation of the structural and mechanical factor by increasing the number of contacts with the introduction of a highly dispersed fraction of carbon microparticles and increasing the electrostatic repulsion of the elements of the suspension structure. Thus, the sedimentation stability of the obtained CAF is significantly improved in comparison with conventional anthracite suspensions in organic wastewater and reaches 2 days without the addition of stabilizers. In the future, it is planned to further improve the properties of CAF by introducing stabilizing reagents and dispersants into its composition.

Keywords: *composite coal-aqueous fuel, anthracite, waste water, carbon microparticles, plasma chemistry, dispersion medium, disperse phase*

ЛІТЕРАТУРА

1. Гончарук В.В. Наука о воде. – Киев: Наукова думка, 2010. – 512 с.
2. Makarov A.S., Klishchenko R.E., Zavgorodnii V.A., Makarova E.V. The impact of the water salt content on the properties of coal-aqueous suspensions // *J. Water Chem. Technol.* – 2011. – V 33, N 6. – P. 357–362.
3. Makarov A.S., Boruk S.D., Egurnov A.I. et al. Utilization of industrial wastewater in production of coal-water fuel // *J. Water Chem. Technol.* – 2014. – V. 36, N 4. – P. 180–183.
4. Макаров А.С. Клищенко Р.Е., Макарова Е.В., Токарев И.И. Влияние поверхностной модификации на электроповерхностные свойства водоугольных суспензий на основе антрацита // *Энерготехнологии и ресурсосбережение.* – 2012. – № 1. – С. 10–15.
5. Макаров А.С., Клищенко Р.Е. Егурнов А.И., Пахарь Т.А. Водоугольное топливо на основе органосодержащих сточных вод // *Водоочистка.* – 2016. – № 10. – С. 61–67.
6. Mishchuk N., Kornilovich B., Klishchenko R. pH regulation as a method of intensification soil electroremediation // *Colloids Surf. A.* – 2007. – V. 306, N 1–3. – P. 171–179.
7. Maaß S., Rojahn J., Hänsch R., Kraume M. Automated drop detection using image analysis for online particle size monitoring in multiphase systems // *Comput. Chem. Eng.* – 2012. – N 45. – P. 27–37.

REFERENCES

1. Goncharuk V.V. *Water science.* (Kyiv: Naukova Dumka, 2010). [in Russian].
2. Makarov A.S., Klishchenko R.E., Zavgorodnii V.A., Makarova E.V. The impact of the water salt content on the properties of coal-aqueous suspensions. *J. Water Chem. Technol.* 2011. **33**(6): 357.
3. 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**(4): 180.
4. Makarov A.S., Klishchenko R.E., Makarova E.V., Tokarev I.I. Effect of surface modification on the electro-surface properties of anthracite-based coal-water suspensions. *Energy technology and resource conservation.* 2012. **1**: 10. [in Russian].
5. Makarov A.S., Klishchenko R.E., Egurnov A.I., Pakhar T.A. Coal-water fuel based on organic wastewater. *Vodoочистка.* 2016. **10**: 61. [in Russian].
6. Mishchuk N., Kornilovich B., Klishchenko R. pH regulation as a method of intensification soil electroremediation. *Colloids Surf. A.* 2007. **306**(1–3): 171.
7. Maaß S., Rojahn J., Hänsch R., Kraume M. Automated drop detection using image analysis for online particle size monitoring in multiphase systems. *Comput. Chem. Eng.* 2012. **45**: 27.

Надійшла 23.07.2020, прийнята 01.03.2021