

ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ІМ. А.В. ДУМАНСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ІМ. А.В. ДУМАНСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

*Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису*

Кліщенко Роман Євгенійович

УДК 544.778.3:662.757

ДИСЕРТАЦІЯ

КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ПРИНЦИПИ РЕГУЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ
КОНЦЕНТРОВАНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ У СЕРЕДОВИЩАХ РІЗНОЇ
ПОЛЯРНОСТІ

02.00.11 – колоїдна хімія

Е Природничі науки, математика та статистика (Е3 Хімія)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
текстів і результатів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ *Р.Є Кліщенко*

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Кліщенко Р.Є. Колоїдно-хімічні принципи регулювання властивостей концентрованих дисперсних систем у середовищах різної полярності – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – «Колоїдна хімія» (ЕЗ Хімія) Інститут колоїдної хімії та хімії води ім А.В. Думанського НАН України, Київ, 2025.

Дисертація присвячена дослідженням властивостей концентрованих дисперсних систем у середовищах різної полярності з дисперсною фазою на основі вугілля різного ступеня метаморфізму, мікро- та нанокарбонових матеріалів, пірокарбону, глинистих та гальванічних шламів та науковому обґрунтуванню колоїдно-хімічних принципів регулювання їх властивостей з метою одержання стабільних текучих дисперсних систем із заданими параметрами.

Вперше проведено комплексне експериментальне дослідження реологічних та електроповерхневих властивостей висококонцентрованих композиційних дисперсних систем на основі вугілля різного ступеня метаморфізму родовищ України, до складу яких входять карбонові субмікронні матеріали, у середовищах різної полярності. На основі експериментальних даних визначено найбільш ефективні методи отримання, стабілізації та регулювання властивостей концентрованих дисперсних систем з ліофобними компонентами. Удосконалено способи кондиціонування та утилізації глиновмісних та гальванічних шламів з низькою гідравлічною проникністю.

Вивчено електроповерхневі властивості висококонцентрованих композиційних дисперсних систем на основі вугілля різного ступеня метаморфізму у дисперсійних середовищах різної полярності, зокрема в аліфатичних спиртах. Встановлено зв'язок між ξ -потенціалом поверхні частинок дисперсної фази та реологічними властивостями КВП. Досліджено особливості

взаємодії, ефективність широкого спектра хімічних добавок: ПАР, поліелектролітів, субмікронних анізотропних частинок на основі карбону та глинистих мінералів та визначено композиції для оптимального регулювання властивостей КВП.

Встановлено особливості процесів структуроутворення в паливних дисперсних системах на основі вугілля та аліфатичних спиртів ряду C_2-C_5 . Визначено залежність реологічних властивостей та седиментаційної стійкості таких систем від поверхневого натягу та діелектричної проникності середовища. Досліджено електрокінетичні процеси на межі розділу фаз вода-спирт-вугілля. Встановлено, що визначальну роль при структуроутворенні та стабілізації реологічних властивостей КВП відіграють диспергуючі та стабілізуючі добавки, які модифікують поверхню частинок вугілля.

Показано, що важливу роль при регулюванні структурно-механічних властивостей КВП відіграє поєднання механохімічної активації, дотримання бімодального гранулометричного складу, модифікування поверхні дисперсної фази та дисперсійного середовища за допомогою добавок з метою регулювання сил міжчастинкової взаємодії та формування структурно-механічного бар'єра.

Науково обґрунтовано та запропоновано шляхи модифікації властивостей висококонцентрованих композиційних дисперсних систем на основі вугілля різного ступеня метаморфізму шляхом введення добавок кремнійорганічних ПАР.

Вперше показано можливість регулювання властивостей КВП шляхом введення до його складу плазмохімічно конвертованого дисперсійного середовища, з реакційно активними карбоновими мікро- та наноструктурами.

Поглиблено уявлення про механізм зневоднення та електрокінетичної ремедіації глинистих та гальванічних шламів з низькою гідравлічною проникністю. Запропоновано та експериментально досліджено шляхи інтенсифікації масоперенесення у системах такого типу.

Встановлено, що отримання концентрованих суспензій та регулювання їх властивостей є результатом хімічних взаємодій між компонентами системи:

частинками дисперсної фази та компонентами дисперсійного середовища. Визначено, що стабільність високонаповнених дисперсних систем у середовищах різної полярності не може забезпечуватися броунівським рухом, а визначається взаємодією поверхні частинок дисперсної фази з дисперсійним середовищем, і характеризується іонно-електростатичним і адсорбційно-сольватним факторами стійкості.

Показано, що для концентрованих плинних дисперсних систем у середовищах різної полярності іонно-електростатичне відштовхування не достатнє для стабілізації і визначальними у регулюванні властивостей концентрованих плинних дисперсних систем є структурно-механічний та електростеричний фактори стабільності. Динамічна стійкість сформованої просторової структури до зовнішніх впливів є вирішальним фактором забезпечення властивостей висококонцентрованих дисперсій. Реалізація її можлива різними способами залежно від хімічних особливостей складових концентрованої колоїдної системи.

Встановлено, що у сильнокислому середовищі ($\text{pH} < 3$) всі досліджені зразки вугілля мають позитивний ξ -потенціал, а при $\text{pH} > 4$ заряд стає негативним. Ізоелектрична точка досліджених зразків лежить у діапазоні $\text{pH} 3 - 8$. Для регулювання властивостей КВП з анізотропними частинками слід застосовувати ПАР вибіркової дії. Для стабілізації КВП найкращі результати забезпечують комбінації диспергаторів на основі сульфованого нафталін формальдегіду (С-3, Дофен, НФ) з поверхневими модифікаторами на основі сіліційорганічних ПАР.

Продемонстровано, що досягнення максимального вмісту твердої фази при збереженні плинності системи неможливе без забезпечення оптимального гранулометричного складу КВП. Показано, що дотримання бімодального та полімодального розподілу частинок забезпечує отримання КВП з вмістом твердої фази до 70%, седиментаційною стабільністю до 30 діб та ефективною в'язкістю $1,2 - 1,65 \text{ Па} \cdot \text{с}$ при швидкості зсуву 9 с^{-1} .

Показано, що регулювання властивостей КВП у середовищах різної полярності має ряд особливостей. Додавання алкоголів у дисперсійне середовище суттєво знижує абсолютну величину ξ -потенціалу, як у сильноокислій, так і в сильнолужній областях, причому це зниження тем істотніше, чим більше довжина вуглецевого радикала спирту. Недостатня величина ξ -потенціалу у водноспиртових сумішах потребує введення добавок реагентів модифікаторів поверхні для надійної стабілізації властивостей КВП. У присутності органічних реагентів суспензія більш стійка навіть у випадку значних коливань знака й абсолютної величини ξ - потенціалу. Седиментаційна стійкість спиртовугільних суспензій підвищується зі зростанням вуглеводневого ланцюга алкоголю, що пояснюється зростанням в'язкості та поверхневої активності спиртів.

Уперше запропоновано способи регулювання властивостей КВП за допомогою анізотропних субмікронних адитивів на основі карбону та глинистих мінералів. Механізм регулювальної дії субмікронних добавок полягає у вбудовуванні та зміцненні тривимірної просторової структури у КВП. Розроблено та експериментально досліджено метод безпосереднього отримання субмікронного карбону шляхом плазмохімічної конверсії органовмісних стічних вод, які використовуються як дисперсійне середовище для КВП. Синергетичний ефект стабілізації, який спостерігається при спільному впливі субмікронних частинок та реагентних добавок, значно поліпшує техніко-експлуатаційні параметри КВП.

Показано, що регулювання властивостей високонаповнених глинистих та гальванічних шламів з низькою гідравлічною проникністю доцільно проводити за допомогою електроміграційного транспорту, шляхом контролю рН, поєднаного з вилуговуванням іонів металів під дією катодно генерованих H^+ іонів, та наступного їх електроосадження.

Ключові слова: концентровані дисперсні системи, вугілля, мікронанокarbon, пірокарбон, глинисті мінерали, гальванічні шлами, стабілізація, в'язкість, текучість, седиментація, реологія, електрокінетичний потенціал.

SUMMARY

Roman E. Klishchenko. Colloidal-chemical principles of controlling the properties of concentrated dispersed systems in media of different polarity - Qualification research paper on the rights of the manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Chemical Sciences in the specialty 02.00.11 - "Colloidal Chemistry" (E3 Chemistry). – A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2025.

This dissertation focuses on studying the properties of concentrated dispersed systems in media of different polarity. It specifically looks at dispersed phases based on coal of various degrees of metamorphism, micro- and nanocarbon materials, pyrocarbon, clay, and galvanic sludge. The goal is to scientifically establish colloidal-chemical principles for regulating their properties to achieve stable flowing dispersed systems with specified parameters.

The principles of forming fluid composite dispersed systems based on coal of different degrees of metamorphism by optimizing the particle size distribution to achieve the maximum concentration of the solid phase are proposed and scientifically substantiated.

The possibility of using organically dispersed media based on wastewater of technogenic origin by plasma chemical conversion with simultaneous production of submicron carbon particles is investigated. For this purpose:

The design of a plasma-chemical unit for the conversion of organics-containing wastewater was developed;

- the influence of physicochemical parameters of the process on the efficiency of plasma-chemical destruction of organic pollution and the formation of carbon-containing micro- and nanostructures by converting organ-containing pollution in a plasma flare were investigated;

- to experimentally verify the possibility of regulating the properties of the concentrated aqueous – coal fuel (CACF) by introducing into its composition a plasma-chemically converted dispersion medium with active components of carbon-based micro- and nanostructures. To investigate the presence of synergism in multicomponent systems to intensify the mechanisms of controlling the properties of the CACF.

To study the methods of conditioning and utilization of galvanic sludge with low hydraulic permeability.

Based on theoretical and experimental studies, ways to solve the problems of obtaining, stabilizing, and regulating the rheological properties of concentrated fluid dispersed systems in media of different polarities was developed.

It was established that the preparation of concentrated suspensions and the regulation of their properties is the result of chemical interactions between the components of the system: particles of the dispersed phase and components of the dispersion medium. It has been determined that the stability of highly filled dispersed systems in media of different polarity cannot be ensured by Brownian motion, but is determined by the interaction of the surface of the dispersed phase particles with the dispersion medium, and is characterized by ionic-electrostatic and adsorption-solvation stability factors.

It is shown that for concentrated fluid dispersed systems in media of different polarity, ionic-electrostatic repulsion is not sufficient for stabilization, and the structural-mechanical and electrostatic stability factors are decisive in regulating the properties of concentrated fluid dispersed systems. The dynamic stability of the formed spatial structure to external influences is a decisive factor in ensuring the properties of highly concentrated dispersions. It can be realized in different ways depending on the chemical characteristics of the components of the concentrated colloidal system.

It was found that in a strongly acidic media ($\text{pH} < 3$), all the studied coal samples have a positive ξ -potential, and at $\text{pH} > 4$, the charge becomes negative. The isoelectric point of the analyzed samples lies in the pH range of 3-8. To regulate the properties of CACF with anisotropic particles, selective surfactants should be used. For the

stabilization of CACFs, the best results are provided by combinations of dispersants based on sulfonated naphthalene formaldehyde (C-3, Dophene, NF) with surface modifiers based on organosilicon surfactants.

It was demonstrated that achieving the maximum content of the solid phase while maintaining the fluidity of the system is impossible without ensuring the optimal particle size distribution of the cementitious materials. It is shown that the observance of bimodal and polymodal particle distribution ensures the production of CACF with a solid phase content of up to 70%, sedimentation stability of up to 30 days, and an effective viscosity of 1.5 Pa·s at a shear rate of 9 s⁻¹.

It is shown that the control of the properties of the CACF in media of different polarity has several features. The addition of alcohols to the dispersion medium significantly reduces the absolute value of the ξ -potential in both the strongly acidic and strongly alkaline regions, and this decrease is more significant the longer the carbon radical length of the alcohol is.

The insufficient value of the ξ -potential in water-alcohol mixtures requires the introduction of surface modifier reagents to reliably stabilize the properties of the CACF. In the presence of organic reagents, the suspension is more stable even in the case of significant fluctuations in the sign and absolute value of the ξ -potential. The sedimentation stability of alcohol-coal suspensions increases with the growth of the hydrocarbon chain of alcohol, which is explained by the increase in the viscosity and surface activity of alcohols. For the first time, methods for regulating the properties of CACF using anisotropic submicron additives based on carbon and clay minerals have been proposed. The mechanism of regulatory action of submicron additives is to embed and strengthen the three-dimensional spatial structure in the CACF. A method for the direct production of submicron carbon by plasma-chemical conversion of organ-containing wastewater used as a dispersion medium for CACF has been developed and experimentally investigated. The synergistic effect of stabilization observed under the combined influence of submicron particles and reagent additives significantly improves the technical and operational parameters of the CACF.

It was shown that it is advisable to regulate the properties of highly filled clay and galvanic sludges with low hydraulic permeability by electromigration transport, by controlling the pH, combined with the leaching of metal ions under the action of cathodically generated H^{+} ions, and their subsequent electrodeposition.

Keywords: concentrated dispersed systems, coal, micronanocarbon, pyrocarbon, clay minerals, galvanic sludge, stabilization, viscosity, fluidity, sedimentation, rheology, electrokinetic potential.

Список публікацій здобувача:

1. **Klishchenko R.E.**, Chebotareva R.D., Goncharuk V.V. Electromigration purification of galvanic sludge of copper ions. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2010. Vol. 32, no. 4. P. 206–211. DOI: 10.3103/s1063455x1004003x
Особистий внесок здобувача: *Виконання електрокінетичних та реологічних експериментів, участь у написанні статті.*

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. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2011. Vol.33, no. 6. P. 357–363. DOI: 10.3103/s1063455x11060026. Особистий внесок здобувача: *Виконання електрокінетичних та реологічних експериментів, участь у написанні статті.*
(Q3)

3. **Кліщенко Р.Є.**, Макаров А.С., Савицький Д.П. Завгородній В.А. Супрунчук В.І. Вплив ПАР різної природи на заряд поверхні частинок дисперсної фази гідросуспензій вугілля. *Науковий вісник Чернівецького університету. Хімія. Чернівці*. 2011. Випуск 581. С.45–49. Особистий внесок здобувача: *Виконання електрокінетичних експериментів, участь у написанні статті.*

4. **Klishchenko R.E.**, Chebotarova R.D., Goncharuk V.V. Extraction of zink from aqueous solutions by electrically polarized cation exchange fibers. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2012. Vol. 34, issue 6. P. 253–267. DOI: 10.3103/S1063455X1206001X. *Виконання експериментів з електрокінетичного*

кондиціонування гальванічних шламів, участь у інтерпретації даних та написанні статті. (Q3)

5. Кліщенко Р.Є. Електрокінетичне вилучення купруму зі шламів гальванічного виробництва з використанням органічних кислот. *Науковий вісник Чернівецького університету. Хімія. Чернівці.* 2012. Випуск 606. С. 49–52.

6. Макаров А.С., Кліщенко Р.Є., Коновал О.А. Вплив складу водноспиртових дисперсійних середовищ на електрокінетичні і реологічні властивості композиційних водовугільних суспензій. *Наукові вісті КПП.* 2013. №3. С.127–132. Особистий внесок здобувача: *Постановка та планування експерименту, проведення електрокінетичних досліджень, написання статті.*

7. Goncharuk V.V., Klishchenko R.E., Kornienko I.V. Destruction of nonionic surfactants in a plasma-chemical reactor. *Journal of Water Chemistry and Technology.* 2017. Vol.39, no. 6. P. 641–649. DOI: 10.3103/S1063455X1706008X. Особистий внесок здобувача: *Розробка концепції. Постанова та планування експерименту, проведення електрокінетичних досліджень, написання статті.*

(Q3)

8. Гончарук В.В., Кліщенко Р.Є., Корнієнко І.В. Деструкція барвника активний червоний 5СХ у проточному плазмохімічному реакторі. *Наукові вісті КПП.* 2018. № 3. С. 93-97. Особистий внесок здобувача: *Участь у плануванні експерименту, проведення електрокінетичних досліджень та аналіз результатів, написання статті.*

9. Goncharuk V.V., Klishchenko R.E., Kornienko I.V. Destruction of GT Azo active orange dye in the flow-through plasma-chemical reactor. *Journal of Water Chemistry and Technology.* 2018. Vol. 40, no. 4. P. 185-189. DOI: 10.3103/S1063455X1804001X. Особистий внесок здобувача: *Постанова та планування експерименту, проведення електрокінетичних досліджень, аналіз результатів та написання статті.* (Q3)

10. Гончарук В.В., Кліщенко Р.Є., Корнієнко І.В. Деструкція поверхнево-активних і гумінових речовин у плазмохімічному реакторі. *Наукові вісті КПП.*

2018. № 4. С. 1-6. Особистий внесок здобувача: *Участь у плануванні експерименту, проведення електрокінетичних досліджень та аналіз результатів, написання статті.*

11. Макаров А.С., **Кліщенко Р.Є.**, Єгурнов О.І., Корнієнко І.В. Плазмохімічна технологія стабілізації композиційного водовугільного палива на основі органовмісних стічних вод. *Український хімічний журнал*. 2019. Т.85, №7. С. 49-56. DOI:10.33609/0041-6045.85.7.2019.49-56. Особистий внесок здобувача: *Планування дослідження, виконання реологічних та електрокінетичних досліджень, аналіз результатів, написання статті.*

12. 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.Т. 12, № 1. С.32-39. DOI:10.33609/0041-6045.85.7.2019.49-56. Особистий внесок здобувача: *Участь у плануванні експерименту, проведення електрокінетичних досліджень та аналіз результатів, написання статті.*

13. Svietskina O., Bas K., Boruk S., **Klishchenko R.**, Eehurnov O., Haddad J., Khodos O. Composite carbonaceous coal-water suspensions. *Materials Science Forum*. September 2021. Vol. 1045. P.212-225. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1045.212 Особистий внесок здобувача: *Виконання електрокінетичних та реологічних експериментів, участь у написанні статті.*

14. **Klishchenko R.**, Chebotarova R. Removal of nickel from electroplating wastewater by a combination of electrodialysis and electrodeposition. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2023. Vol. 45, no. 4. P. 378-382. DOI: 10.3103/S1063455X23040070. Особистий внесок здобувача: *Планування та виконання експериментів з електрокінетичного кондиціонування гальванічних шламів. Участь у написанні статті*

15. **Кліщенко Р.** Стабілізація композиційного водовугільного палива за допомогою вуглецевого мікронаноматеріалу та аміноспиртів. *Український*

хімічний журнал. 2023. Т.89, № 09. С. 3-13. DOI: 10.33609/2708-129X.89.09.2023.3-13.

16. **Кліщенко Р.Є.**, Корнієнко І.В., Шкуткова О.В. Вплив добавок глинистих мінералів на властивості композиційного водовугільного палива. *Український хімічний журнал*. 2023. Т.89, №11. С.35-50. DOI:10.33609/2708-129X.89.11.2023.35-50. Особистий внесок здобувача: *Планування та виконання електрокінетичних та реологічних експериментів, аналіз та інтерпретація результатів*участь у написанні статті.

17. **Klishchenko R.E.**, Chebotareva R.D., Demchenko V.Ya., Remez S.V. Adsorption of copper on modified galvanic sludge. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2024. Vol. 46, issue 3. P. 302-308. DOI: 10.3103/S1063455X24030068 *Планування та виконання експериментів з електрокінетичного кондиціонування гальванічних шлаків. Участь у написанні статті.*

18. **Klishchenko R.** Destruction of the procion red MX5-B dye in a flow-through plazma chemical reactor. *Slovak international scientific journal*. 2023. №79. P. 3-9. DOI: 10.5281/zenodo.10480850

19. **Klishchenko R.E.**, Kornienko I.V., Honcharuk V.V. Preparation of carbon micro- and nanomaterials through plasmochemical treatment of wastewater contaminated with Acid Violet 7. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2024. Vol. 46, no. 2. P. 169-175. DOI: 10.3103/S1063455X24020097 Особистий внесок здобувача: *Планування та виконання електрокінетичних та реологічних експериментів, участь у написанні статті.*

20. **Klishchenko R.** Influence of submicron carbon obtained by plasmochemical destruction of organics-containing wastewater on the properties of composite water-coal fuel. *Slovak international scientific journal*. 2024. №80. P. 9-14. DOI: 10.5281/zenodo.10651841

21. Макаров А.С., Шкуткова О.В., **Кліщенко Р.Є.**, Лисенко Л.Л., Косигіна І.М., Зінін В.В., Коновал О.А. Властивості композиційного палива на основі пірокарбону – продукту піролізу шин. *Voprosy khimii I khimicheskoi*

tekhнологii. 2024. № 2. Р. 61–69. DOI: 10.32434/0321-4095-2024-153-2-61-69.
Особистий внесок здобувача: *Планування та виконання електрокінетичних та реологічних експериментів, участь у написанні статті. (Q3)*

22. **Klishchenko R.E.** Properties of composite water-coal fuel stabilized with carbon submicron material and amino alcohols. *Journal of Chemistry and Technologies*, 2024, 32(2). Р. 409–416. DOI:10.33609/0041-6045.85.7.2019.49-56.

23. **Klischenko R.Ye.**, Chebotar'ova R.D., Remez S.V. Complex treatment of industrial waste water containing non-ferrous metals. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2024.Vol. 46. Р. 506–511. DOI: 10.3103/S1063455X24050060.
Особистий внесок здобувача: *Планування та виконання експериментів з електрокінетичного кондиціонування гальванічних шламів. Участь у написанні статті.*

24. Шкуткова О.В., Макаров А.С., **Кліщенко Р.Є.** Вплив гумінових кислот на реологічні властивості композиційних суспензій на основі пірокарбону. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2024. № 2, С. 92–98. DOI:10.24144/2414-0260.2024.2.92-99. Особистий внесок здобувача: *Планування та виконання електрокінетичних та реологічних експериментів, аналіз та інтерпретація результатів, участь у написанні статті.*

25. **Klischenko R.Ye.**, Chebotar'ova R.D., Remez S.V. Study of the kinetics of copper leaching from solid electroplating sludge. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2025.Vol. 47, no. 2. Р. 124-130. DOI: 10.3103/S1063455X25020055.
Особистий внесок здобувача: *Планування та виконання експериментів з електрокінетичного кондиціонування гальванічних шламів. Участь у написанні статті.*

Патенти:

1. Спосіб ремедіації ґрунту Маковецький О.Л., Завгородній В.А., Спасьонова Л.М., Корнілович Б.Ю., **Кліщенко Р.Є.** Пат № 85944. UA, C25C 1/00, C22B 7/00, C22B. Заявл.27.06.2007, опубл.10.03.2009, бюл. № 5.

2. Спосіб вилучення міді зі шламів гальванічного виробництва. **Кліщенко Р. Є.**, Гончарук В. В., Чеботарьова Р. Д. Пат. 89299 UA, C25C 1/00, C22B 7/00, C22B 15/00. Заявл.29.05.2008, опубл. 11.01.2010, бюл. № 1.

3. Склад водовугільної суспензії на основі високосірчистого кам'яного вугілля. Макаров А.С., Єгурнов О.І., Борук С.Д., Савіцький Д.П., **Кліщенко Р.Є.**, Дмитрюк Т.М. Пат. на корисну модель. 80611 UA, C10 L 1/32. Заявл.07.11.2012, опубл. 10.06.2013. Бюл. №11.

4. Склад для покриття сонячного колектора та спосіб його нанесення. Макаров А.С., Коновал О.А., **Кліщенко Р.Є.**, Єгурнов О.І., Макарова К.В. Пат. 108908 UA, F24J 2/48, C23C 24/00, C23D 11/00. Заявл.03.06.2013, опубл. 25.06.2015. Бюл. №12.

5. Рідке суспензійне паливо. Макаров А.С., Савіцький Д.П., Сергієнко О.А., Макарова К.В., **Кліщенко Р.Є.**, Лобанов О.Ю. Пат. на корисну модель. 100145 UA, C10 L 1/32. Заявл. 02.02.2015, опубл. 10.07.2015. Бюл. №13.

6. Спосіб відновлення реологічних властивостей некондиційної водовугільної суспензії Макаров А.С., Кузнецов О. С., Лобанов О. Ю., Садовський Д. Ю., Макарова К.В., Савіцький Д.П., **Кліщенко Р.Є.** Пат. на корисну модель 105722 UA, C10 L 1/32. Заявл. 10.12.2014, опубл. 11.04.2016, бюл. № 7.

7. Плазмохімічний реактор для очищення води від органічних речовин. Гончарук В.В., **Кліщенко Р.Є.**, Корнієнко І.В. Пат. на корисну модель. 130092 UA, C02 F 1/46. Заявл.21.05.2018, опубл.26.11.2018, Бюл. №22.

Тези:

1. Goncharuk V.V., **Klishchenko R.E.**, Kornienko I.V. The use of plasma-chemical technologies in the treatment of organic waste water. 8 th International conference Science and society Methods and problems of practical application15 th Vancouver, Canada. August 2019. P. 135-138.

2. Макаров А., **Кліщенко Р.**, Корнієнко І., Пахар Т. Порівняння ефективності плазмохімічної деструкції органовмісних стічних вод у коронному розряді та вертикально орієнтованому факелі Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції "Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки", 25-26 жовтня 2022 р. К.: НУХТ, 2022. С. 141-145.

3. **Кліщенко Р.**, Чеботарьова Р., Ремез С. Очищення промивної води гальванічного виробництва від іонів Cu, Ni і солей жорсткості з використанням завантаження камери знесолення модифікованою катіонообмінною смолою КУ-2. Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції "Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки", 25-26 жовтня 2022 р. К.: НУХТ, 2022. С. 128-130.

4. Шкуткова О.В., Макаров А.С., **Кліщенко Р.Є.** Реологічні властивості композиційної суспензії на основі пірокарбону. XXXIX Наукова конференція з біоорганічної хімії та нафтохімії. Біоактивні сполуки, нові речовини і матеріали. Київ: Інтерсервіс, 30 травня 2024 р. С. 241-245.

5. **Кліщенко Р.**, Кобець С. Особливості будови поверхні вугілля різного ступеня метаморфізму. TOPICAL ASPECTS OF MODERN SCIENTIFIC RESEARCH. Proceedings of XII International Scientific and Practical Conference. Tokyo, Japan. 8-10 August 2024. P.50-56.

6. **Кліщенко Р.**, Чеботарьова Р., Ремез С. Вилучення Cu зі шламу гальванічного виробництва електроосадження на електроді Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції "Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки", 14-15 листопада 2024 р. К.: НУХТ, 2024. С. 104-107 [1–6] *Планування та виконання електрокінетичних, плазмохімічних та реологічних експериментів, участь у написанні статей та тез.*

Додаткові статті:

1. **Клищенко Р.Е.**, Косоруков А.А., Чеботарева Р.Д., Гончарук В.В. Извлечение цветных металлов из шлама гальванического производства. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2010, №2. С. 46–50. Особистий внесок здобувача: *Виконання експериментів з електрокінетичного кондиціонування гальванічних шламів*

2. 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. Особистий внесок здобувача: *Виконання електрокінетичних та реологічних експериментів, участь у написанні статті.*

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. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2014. Vol. 36, no. 4. P. 333–340. DOI: 10.3103/s1063455x14040055. Особистий внесок здобувача: *Планування та виконання електрокінетичних та реологічних експериментів, участь у написанні статті.*

4. Егурнов А.И., Макаров А.С., Макарова Е.В., **Клищенко Р.Е.** Реологические свойства водоугольных суспензий и электрокинетический потенциал частиц антрациту. *Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб.* 2013. Вип. 53 (94). Особистий внесок здобувача: *Виконання електрокінетичних та реологічних експериментів, участь у написанні статті.*

5. Макаров А.С., Егурнов А.И., **Клищенко Р.Е.** Электрокинетические свойства ВУТ на основе углей марок А и Т, модифицированных силоксаном. *Уголь Украины*. 2014. №. 7. С. 41–45. Особистий внесок здобувача: *Виконання електрокінетичних та реологічних експериментів, участь у написанні статті*

6. Макаров А.С., **Клищенко Р.Е.**, Егурнов А.И., Пахарь Т.А. Водоугольное топливо на основе органосодержащих сточных вод. *Уголь*

Украины. 2015. № 1–2. С. 73–78. Особистий внесок здобувача: Виконання електрокінетичних та реологічних експериментів, участь у написанні статті.

7. Макаров А.С., **Клищенко Р.Е.**, Егурнов А.И., Пахарь Т.А. Свойства водоугольного топлива на основе сточных вод, содержащих органические примеси с добавками электроокисленных углей. *Уголь Украины. 2016. № 6–7. С. 57–62. Особистий внесок здобувача: Планування та виконання електрокінетичних та реологічних експериментів, участь у написанні статті.*

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	8
ЗМІСТ	18
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	25
ВСТУП.....	26
1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ОТРИМАННЯ ТА СТАБІЛІЗАЦІЇ КОНЦЕНТРОВАНИХ ТЕКУЧИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	29
1.1 Особливості отримання та стабілізації концентрованих дисперсних систем у середовищах різної полярності	29
1.2 Значення та взаємозв'язок параметрів КВП	31
1.3 Реологічні особливості поведінки концентрованих дисперсних систем	33
1.4 Седиментаційна та агрегативна стійкість висококонцентрованих дисперсних систем.....	46
1.5 Електроповерхневі властивості концентрованих дисперсних систем на основі вугілля.....	50
1.6 Стерична стабілізація, структурний та ентропійний фактори.	63
1.7 Характеристика та отримання субмікронних карбонових частинок для модифікації властивостей концентрованих дисперсних систем за допомогою плазмохімічної обробки.	68
1.8 Електроремедіація гальванічного шламу та утилізація відпрацьованих продуктів	73
1.9 Висновки до розділу 1	75
2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	77
2.1 Об'єкти дослідження.....	77

2.1.1 Характеристика зразків вугілля та субмікронних матеріалів, використаних для приготування концентрованих дисперсних систем.....	77
2.1.4 Характеристика хімічних добавок для регулювання властивостей висококонцентрованих дисперсних систем	83
2.2 Методи та методики дослідження.....	87
2.2.1 Отримання дисперсних фракцій для приготування КВП.....	87
2.2.2 Визначення електрокінетичного потенціалу матеріалу дисперсної фази.....	88
2.2.3 Визначення поверхневих груп зразків вугілля ІЧ-ФТ спектроскопією.....	92
2.2.4 Визначення адсорбційних характеристик зразків вугілля	92
2.2.5 Визначення реологічних характеристик зразків	94
2.2.6 Аналіз гранулометричного складу та форми частинок	95
2.2.7 Вивчення процесів седиментації та стабільності	96
2.2.8 Рентгенофазовий аналіз	96
2.2.9 Плазмові електрохімічні установки для отримання карбонових субмікронних матеріалів	96
2.2.10 Вивчення ефективності плазмохімічного очищення	99
2.2.11. Спектроскопія в УФ-області.....	100
2.2.12 Визначення характеристик випромінювання під час плазмохімічної деструкції.....	100
2.2.13 Визначення хімічного споживання О титриметричним способом	100
2.2.14 Визначення продуктів розкладу барвників хроматографічним методом	101

2.2.15 Визначення фізичних параметрів плазмохімічного очищення води та отримання субмікронних карбонових матеріалів	101
2.3 Оцінка достовірності результатів	101
3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНІ ВУГІЛЛЯ І СУБМІКРОННИХ КАРБОНОВИХ МАТЕРІАЛІВ. МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ ВУГІЛЛЯ ЗА ДОПОМОГОЮ РЕАГЕНТІВ У СЕРЕДОВИЩАХ РІЗНОЇ ПОЛЯРНОСТІ ТА ЇЇ ВПЛИВ НА ВЛАСТИВОСТІ КВП.	103
3.1 Дослідження характеристик пористої структури вугілля.....	103
3.2 Дослідження хімічної природи поверхневих груп вугілля різного ступеня метаморфізму.....	108
3.2 Дослідження електроповерхневих характеристик природного та поверхнево модифікованого вугілля	114
3.3 Особливості модифікування поверхневого заряду шляхом реагентної обробки вугільної поверхні	116
3.4 Електрокінетичні властивості дисперсної фази гідросуспензій вугілля у присутності іоногенних та неіоногенних ПАР.....	122
3.5 Дослідження впливу добавок ПАР на електрокінетичні та реологічні характеристики частинок вугілля у висококонцентрованих гідро суспензіях.	131
3.7 Електрокінетичні та реологічні властивості дисперсної фази гідросуспензій вугілля у присутності іоногенних та неіоногенних пар.....	137
3.8 Дослідження гідрофілізації поверхні вугілля шляхом введення водорозчинних силіційорганічних добавок.....	146
3.9 Вплив силіційвмісних диспергаторів на реологічну поведінку КВП....	150
3.10 Вплив електролітів на реологічні характеристики композиційних водовугільних суспензій	153

3.11 Вплив гранулометричного складу дисперсної фази на реологічні властивості КВП.....	157
3.12 Дослідження електрокінетичних та реологічних властивостей дисперсій на основі модифікованого вугілля в бінарних спиртовугільних середовищах	162
3.13 Електроповерхневі властивості вугілля та модифікованого графіту у середовищах з різною полярністю	175
3.14 Дослідження впливу технології стабілізації на реологічні властивості та стабільність паливних вугільних дисперсних систем в середовищах різної полярності.	182
3.15 Вплив добавок глинистих мінералів на властивості композиційного водовугільного палива	185
3.16 Висновки до розділу 3	205
4. ОТРИМАННЯ СУБМІКРОННИХ КАРБОНОВИХ ЧАСТИНОК ДЛЯ МОДИФІКАЦІЇ КВП ТА РЕГУЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КВП ЗА ДОПОМОГОЮ СУБМІКРОННИХ АДДИТИВІВ.	207
4.1 Дослідження деструкції органічних забрудників плазмохімічним методом	207
4.1.1 Плазмохімічна обробка поверхнево активних речовин	207
4.1.2 Гумінові речовини	212
4.2. Плазмохімічна деструкція барвників.....	213
4.2.1. Деструкція барвника активний червоний 5СХ у проточному плазмохімічному реакторі.....	213
4.2.2 Дослідження інтенсифікації процесу внаслідок регулювання сили струму в реакторі.	216

4.3 Отримання вуглецевого субмікронного матеріалу шляхом плазмохімічної конверсії стічної води, забрудненої барвником активний фіолетовий 7	219
4.4 Порівняння ефективності плазмохімічної деструкції органовмісних стічних вод у коронному розряді та вертикально орієнтованому факелі	224
4.3 Дослідження продуктів деструкції забрудників	226
4.3.1 Формування нових компонентів в процесі плазмохімічної конверсії органічних речовин	226
4.3.2 Дослідження осаду після плазмохімічної обробки води.	228
Дослідження отриманих зразків під електронним мікроскопом.	228
4.3.3 Рентгенофазові дослідження осаду після плазмохімічної обробки води	229
4.3 Висновки до розділу 4	231
5. ЗАСТОСУВАННЯ СУБМІКРОННОГО КАРБОНУ ТА АНІЗОТРОПНИХ МІКРО- ТА НАНОКОМПОЗИТІВ, ДЛЯ РЕГУЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОНЦЕНТРОВАНИХ СУСПЕНЗІЙ	232
5.1 Дослідження електроповерхневих властивостей вугілля та вуглецевих наноматеріалів у рідких органічних середовищах	232
5.2 Реологічні властивості антрациту у присутності монтморилоніту середовищах з різною полярністю	241
5.3 Властивості композиційного водовугільного палива стабілізованого за допомогою вуглецевого субмікронного матеріалу та аміноспиртів	247
5.4 Дослідження впливу вуглецевих наноматеріалів на реологічні характеристики композиційних водовугільних дисперсій з органовмісним дисперсійним середовищем	260

5.2 Дослідження особливостей формування подвійного електричного шару на поверхні вугільних частинок в присутності вуглецевих наноматеріалів.	265
5.6 Вплив ПЕШ поверхні вугільних дисперсій на їх текучість і структурну стабільність в присутності вуглецевих наноматеріалів.	267
5.7 Вплив гранулометричного складу вугілля на реологічні властивості висококонцентрованих водовугільних суспензій з органічним дисперсійним середовищем.	270
5.8 Висновки до розділу 5	276
6. ВЛАСТИВОСТІ КВП НА ОСНОВІ СУМІШЕЙ АНТРАЦИТУ ТА ПІРОКАРБОНУ	278
6.1 Властивості композиційного водовугільного палива на основі пірокарбону– продукту піролізу шин	278
6.2 Властивості композиційного палива на основі сумішей антрациту та пірокарбону.....	289
6.3 Висновки до розділу 6	298
7. РЕГУЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГЛИНИСТИХ ТА ГАЛЬВАНІЧНИХ ШЛАМІВ З НИЗЬКОЮ ГІДРАВЛІЧНОЮ ПРОНИКНІСТЮ	
300	
7.1 Утилізація відходів з низькою гідравлічною проникністю шляхом електроремедіації	300
7.2 Комплексна переробка промислових стічних вод, які містять кольорові метали	303
7.3 Висновки до розділу 7	310
ВИСНОВКИ.....	311
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	315
ДОДАТОК А.....	364

ДОДАТОК Б.....	372
ДОДАТОК В	374
ДОДАТОК Г.....	376
ДОДАТОК Д.....	378

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

КВП	Композиційне концентроване водовугільне паливо
ПЕШ	подвійний електричний шар
ПАР	поверхнево–активна речовина
СНФ	сульфований нафталінформальдегід
СМФ	сульфований меламін формальдегід
ПК	полікарбосилат
АПАР	аніонна поверхнево–активна речовина
КПАР	катіонна поверхнево–активна речовина
НПАР	неіоногенна поверхнево–активна речовина
ХСК	хімічне споживання кисню
ІЧ	інфрачервоний
МНК	мікро-нанокарбон
C_t, φ	концентрація дисперсної фази
η, η'	в'язкість (ефективна в'язкість)
τ	напруга зсуву
σ	поверхневий натяг
r	радіус частинок
l	відстань між частинками
γ	швидкість зсуву,
A_d	зольність вугілля,
W^a	вологість вугілля
St	седиментаційна стійкість
λ	довжина хвилі
i.e.t.	ізоелектрична точка
U	напруга струму
I	сила струму
f	частота струму

ВСТУП

Актуальність роботи. Проблема отримання концентрованих дисперсних систем із регульованими властивостями залишається однією з актуальних і до кінця не розв'язаних задач колоїдної хімії. Тим часом завдання її розв'язання детермінує багато як теоретичних, так і прикладних застосувань. Такі дисперсні системи широко використовуються у багатьох галузях народного господарства і перелік їх дуже великий. У їх числі дисперсії паливного призначення, лакофарбові матеріали, каталізatori, будівельні суміші, засоби захисту рослин та добрива, харчові продукти, полімерні композиції тощо. Крім того, висококонцентрованими дисперсними системами є й побічні продукти різних технологічних процесів — відходи побутового та промислового водоочищення, відпрацьовані гальванічні шлами, сорбенти на основі глинистих мінералів і активованого вугілля. Особливої актуальності це питання набуває в умовах дедалі ширшого застосування мікро- субмікро- та наноматеріалів. По суті, ці новітні матеріали є тими ж колоїдними структурами, однак їхні властивості регулюються на значно вищому рівні завдяки досягненням сучасної науки та техніки.

Прогрес у сфері дослідження й застосування таких матеріалів ґрунтується на потужній теоретичній базі та значному обсязі експериментальних даних. Саме тому теоретичні й практичні аспекти стабілізації та регулювання властивостей концентрованих дисперсних систем тривалий час залишаються у фокусі сучасної фізико-хімічної та колоїдно-хімічної науки.

Фундаментальні положення сучасної теорії стабільності дисперсних систем формувалися протягом останніх 150 років. Одним із найвагоміших досягнень у цій галузі стала розробка теорії стабілізації ліофобних колоїдів, названої за прізвищами фундаторів Дерягіна, Ландау, Вервея та Овербека теорією ДЛФО [1, 2]. Основні якісні положення теорії ДЛФО, що ґрунтуються на взаємодії міжмолекулярних сил притягання та електростатичного відштовхування, а також на концепціях ближнього й дальнього мінімумів і енергетичного бар'єра на

сумарній кривій потенціальної енергії, зберігають актуальність до сьогодні. Проте розвиток колоїдно-хімічних уявлень та накопичення експериментальних даних зумовлюють постійну потребу в уточненні та доповненні цієї теорії, особливо з огляду на розмаїття типів колоїдних систем.

Якщо для дисперсій металів, оксидів металів, нерозчинних солей експериментальні дослідження яких було покладено в основу ДЛФО можна досить чітко передбачити колоїдно-хімічну поведінку як якісно, так і кількісно, то у випадку систем з анізотропними або поліморфними субмікронними частинками в середовищах різної полярності класична модель ДЛФО часто виявляється недостатньою для адекватного опису їх властивостей.

Варто зазначити, що визначення того, яка дисперсна система є концентрованою важко прив'язати до якоїсь визначеної концентрації. Такі оцінки можуть бути виконані не узагальнено, а лише у контексті якоїсь окремої детермінованої системи. З погляду фізико-хімічної механіки найоб'єктивнішим критерієм того, концентрованою чи неконцентрованою є дисперсна система є перебіг міжчастинкових взаємодій. Якщо у дисперсній системі можлива реалізація простої бінарної міжчастинкової взаємодії, таку систему можна вважати неконцентрованою. Натомість у випадку, коли відстані між частинками настільки малі, що бінарні взаємодії неможливі без врахування колективного впливу сусідніх частинок, така система є концентрованою.

Саме в таких умовах виникають нелінійні ефекти, зумовлені інтенсифікацією міжчастинкових взаємодій і формуванням варіативних просторових структур. Броунівський рух у таких системах значно обмежений як граничними, так і структурними ефектами, що унеможливорює самодиспергування частинок, характерне для розбавлених систем із нанорозмірними частинками.

У таких системах відбувається взаємне перекриття ПЕШ частинок дисперсної фази. Активізуються гідродинамічні, ентропійні та стеричні фактори стабільності. Вони можуть як сприяти стабілізації системи, так і навпаки – ініціювати її руйнування, залежно від складу та концентрації дисперсійного

середовища.

Проблема використання та утилізації об'єктів такого типу тісно пов'язана із закономірностями формування, стабілізації та зміни властивостей висококонцентрованих дисперсій. Зростання концентрації та дисперсності супроводжується явищами тиксотропії, дилатансії та реопексії. Висококонцентровані дисперсні системи характеризуються підвищеною η , значною τ та відчутною опірністю до пластичних деформацій.

Фізико-хімічні властивості висококонцентрованих дисперсій обумовлені наявністю у їхньому об'ємі тривимірних просторових структур, формування яких пов'язане зі структурно-механічним бар'єром. Частинки дисперсної фази перебувають у постійному механічному контакті через високу концентрацію, що відрізняє ці системи від розбавлених, де стабільність переважно забезпечується броунівським рухом.

У таких умовах активізуються контактні міжчастинкові взаємодії, зростає ефективна в'язкість, формується відносно стабільна тривимірна мережа. Динамічна стійкість сформованої просторової структури до зовнішніх впливів є вирішальним фактором стабілізації властивостей висококонцентрованих дисперсій.

1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ОТРИМАННЯ ТА СТАБІЛІЗАЦІЇ КОНЦЕНТРОВАНИХ ТЕКУЧИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

1.1 Особливості отримання та стабілізації концентрованих дисперсних систем у середовищах різної полярності

Проблема отримання та стабілізації концентрованих дисперсних систем є одним із ключових напрямів сучасної колоїдної хімії. Оскільки тема цікава з погляду прикладної хімії, більшість оглядів та робіт розглядають в основному давно відомі способи регулювання властивостей висококонцентрованих суспензій та апелюють до дещо застарілих концепцій та засобів, розроблених протягом останніх 50 -70 років. Зрозуміло, що визначати спосіб приготування та напрямки регулювання реологічних властивостей концентрованих текучих дисперсних систем різного ступеня гідрофобності у середовищах різної полярності першочергово буде фізико-хімічна природа дисперсної фази.

Важливим як з практичного, так і з теоретичного погляду прикладом концентрованої дисперсної системи є композиційне концентроване водовугільне паливо (КВП). Дисперсійним середовищем для КВП може бути як вода, так і водоорганічні композиції. Перспективною сировинною базою для готування КВП можуть служити відпрацьовані мастильні, охолоджувальні суспензії, відходи харчової, спиртової й целюлозно-паперової промисловості й інші рідкі відходи, що містять органічні компоненти. Їхнє очищення вимагає застосування дорогих адсорбційних, каталітичних або мембранних технологій, у результаті яких утворюються значні обсяги вторинних техногенних відходів.

Альтернативним варіантом, що дозволяє ефективно й недорого розв'язати проблему їхньої утилізації є застосування їх як дисперсійне середовище для КВП. При цьому органічні речовини, що втримуються в дисперсійному середовищі, під час спалювання КВП виділяють додаткове тепло, поліпшуючи енергетичні характеристики одержуваного палива.

Поверхня вугілля у своїй основі має низьку полярність, тобто гідрофобна. Тому взаємодія у водних розчинах між дисперсною фазою й дисперсійним середовищем реалізується в основному внаслідок мозаїчної структури поверхні вугілля, де присутні високополярні мінеральні включення. Їх кількість збільшується з підвищенням зольності вугілля, тому стабільність систем на основі високозольного вугілля значно вище, ніж у низькозольного. При цьому зростає й максимальна концентрація твердої фази водовугільної суспензії.

Серед способів регулювання властивостей концентрованих дисперсій різного ступеня гідрофобності найбільш є відомими та вивченими є методи поверхневої та просторової модифікації колоїдних систем за допомогою реагентів – модифікаторів. Поряд з широко відомими хімічними добавками на основі традиційних ПАР, перспективними реагентами також можуть слугувати кремнійорганічні сполуки на основі модифікованих силоксанів різної хімічної будови. Їх ефективність при модифікуванні поверхневих властивостей дисперсної фази може бути набагато вищою, ніж ефективність традиційних реагентів.

Недостатньо уваги приділяється застосуванню новітніх реагентів, зокрема ПАР на основі заміщених силоксанів, котрі показали себе з найкращої сторони у процесах модифікації поверхні. До того ж ці речовини мають низьку екотоксичність, стабільні у широкому інтервалі фізико-хімічних параметрів, що важливо при розробці технологічних процесів за їх участю.

Новим засобом регулювання властивостей колоїдних систем може слугувати застосування мікро- та наноматеріалів. Зокрема, у процесах отримання концентрованих дисперсій значну позитивну роль можуть відігравати добавки мікро- та нанодисперсного карбону. Висока реакційна здатність та сильно розгалужена поверхня таких утворень дає можливість трансформувати та поліпшити властивості високодисперсних концентрованих колоїдних систем.

Оскільки КВП використовується як паливо, для найкращої теплотворної здатності важливим є отримання максимально можливого вмісту твердої речовини. 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 вугілля, ліофільність поверхні частинок, яка регулюється за допомогою добавок відповідних ПАР, і η суспензійного середовища. Середня η може бути модифікована за допомогою реагентів, доданих до складу дисперсійного середовища, щоб зменшити седиментацію частинок вугілля, особливо коли КВП знаходиться на зберіганні у статичних умовах.

1.2 Значення та взаємозв'язок параметрів КВП

Вміст твердої фази у КВП є одним з основних та дуже важливих параметрів, котрий визначає енергетичні та технологічні характеристики суспензійного палива. Чим більший вміст твердої фази, тим більша теплотворна здатність палива, тому при розробці рецептур КВП завжди прагнуть до збільшення вмісту дисперсної фази.

Однак збільшення частки вугілля супроводжується небажаним підвищенням η отриманого палива, втратою агрегативної та седиментаційної стабільності при перекачуванні та транспортуванні КВП, що підвищує навантаження на помпове обладнання, ускладнює розпил палива в форсунках. Гранулометричний склад КВП визначає мінімальні розміри отворів форсунки в котлі, тривалість вигорання частинок КВП в топці, необхідні енергетичні витрати на приготування КВП [3]. Крім того, правильно підібраний склад дозволяє знизити η паливної суспензії без використання спеціальних добавок, а також покращити стабільність суспензії. Експериментально визначено, що максимальний розмір частинок вугілля у КВП не повинен перевищувати 250-300 мкм [3, 4], але в більшості випадків обмежуються розмірами 120-150 мкм, оскільки більш грубодисперсні компоненти дуже схильні до седиментації, що небажано. Характеристики КВП значною мірою залежить від вмісту твердої фази в ній та гранулометричного розподілу частинок. Вона визначає також якість розпилу суспензії у топці. Стабільність КВП визначає

здатність частинок вугілля в суспензії тривалий час перебувати у зваженому стані з практично незмінною об'ємною концентрацією.

На цей час у світовій практиці запропоновано багато різних технічних рішень, що забезпечують отримання КВП з високою концентрацією, низькою η , і бажаною стабільністю. Проте слід пам'ятати, що універсального варіанта технології приготування КВП немає, оскільки для кожного конкретного виду вугілля та типу дисперсійного середовища потрібно експериментально визначати набір конкретних параметрів, до яких входять: необхідність попередньої підготовки вугілля (збагачення, сушіння тощо); час та умови помелу, від яких залежить гранулометричний склад частинок дисперсної фази; тип і кількість хімічних добавок, що знижують η і підвищують седиментаційну стабільність, вміст твердої фази та ін.

При застосуванні трубопровідного гідротранспорту для КВП, призначених для прямого спалювання в котлоагрегатах теплових електростанцій, необхідною умовою є оптимальна плинність КВП. Ця величина визначається η суспензії. Збільшення вмісту та дисперсності твердої фази в рідкому середовищі при збереженні необхідної плинності та седиментаційної стійкості дозволяють підвищити ефективність експлуатації вуглепроводів.

Використання КВП у теплоенергетичних комплексах може вирішити ряд проблем, як щодо використання некондиційного вугілля, так і щодо утилізації відходів виробництв. У деяких випадках ці відходи можуть діяти як реологічні добавки.

Впровадження КВП дозволить:

1. Розосередити теплові електростанції на екологічно безпечні відстані;
2. Використовувати промислові та побутові стічні води для виготовлення КВП, для комплексного розв'язання проблем утилізації рідких шкідливих відходів;
3. Зменшити забруднення атмосфери шляхом кращого згоряння КВП, що важливо при поступовому переході на «зелену енергетику»

4. Зменшити використання дефіцитних традиційних енергоносіїв (нафта, газ, дрова, тверде вугілля), забезпечити ритмічне постачання паливом стабільної заданої якості в сезонному та добовому режимі;
5. Виключити втрати вугілля та його самозаймання при транспортуванні та зберіганні;
6. Забезпечити повну автоматизацію технологічних процесів приготування, транспортування та використання палива та покращити умови праці.

1.3 Реологічні особливості поведінки концентрованих дисперсних систем

Реологія структурованих концентрованих дисперсних систем як наука про деформацію та течію цих систем під дією механічного навантаження дозволяє надати фізично обґрунтовану характеристику їхніх основних структурно-механічних параметрів [3–5]. КВП як приклад такої системи, є неньютонівською рідиною [4–7]. Залежно від складу КВП може проявляти різні типи реологічної поведінки: псевдопластичну, в'язкопластичну, реопексну або дилатантну [6–9].

Реологічні властивості КВП та структуроутворення в дисперсних системах залежать від хімічного складу, температури дисперсійного середовища, об'ємної концентрації твердої фази, форми та морфології частинок тощо. Прогнозування структурно-механічних характеристик у таких складних умовах є вкрай непростою задачею. Встановлено, що існує зв'язок між геометричними параметрами частинок висококонцентрованих суспензій та їх реологічними характеристиками [3, 10–13]. Але параметри, котрі визначають форму частинки для реальних суспензій дуже невизначені у реальних дисперсних з варійованими розмірами, що ускладнює застосування геометричних моделей. Важливою характеристикою є питома поверхня частинок, яка залежить від їхньої форми й поверхневих властивостей. У висококонцентрованих системах вміст твердої фази може сягати 70% і більше за об'ємом [14]. За таких умов частинки утворюють

багатоточкові контакти та можуть формувати різні типи упаковок. Відома велика кількість моделей упаковок зернистих матеріалів, складених, як правило, із куль або інших тіл правильної геометричної форми [15]. Ці моделі поділяються на детерміновані та імовірнісні [16,17].

Перелічені вище моделі призначені для теоретичної інтерпретації найпростіших експериментальних систем – слабкозаряджених сферичних або пластинчастих частинок з гладкою поверхнею. З певними допущеннями ці моделі можуть бути використані для опису поведінки КВП та встановлення зв'язку між структурою й реологічними властивостями. У класичних дослідженнях основна увага приділялася сферичним частинкам зі значною різницею в розмірах. Проте в реальних системах частинки часто мають складну форму та безперервний гранулометричний розподіл [18, 19]. Численні дослідження були присвячені підвищенню концентрації твердої фази шляхом градації частинок за розмірами з використанням підходів теорії пакування, геометричних принципів та моделей ущільнення [20–25]. Попри значний прогрес, більшість моделей ефективно описують поведінку систем лише у вузьких межах, і кожна з них має обмежену область застосування. Оптимальний гранулометричний розподіл забезпечує ефективніше заповнення об'єму: менші частинки займають проміжки між більшими, що знижує об'єм зв'язаної H_2O між частинками, що призводить до збільшення кількості вільної H_2O та, відповідно, зменшує η системи. Однак сучасні фізико-хімічні моделі (на основі кінетичної теорії, термодинаміки, рівнянь Смолуховського) здебільшого не враховують хімічні взаємодії між частинками дисперсної фази та компонентами дисперсійного середовища.

Підсумовуючи наведене слід зауважити, що більшість досліджень градації розмірів зосереджено на теоретичній оцінці впливу розподілу частинок на властивості суспензії. Утім, залишається потреба у вивченні ролі окремих фракцій – грубих і дрібних частинок. З практичної точки зору важливішим є використання компонентів із безперервним гранулометричним складом, адже відтворення вузького розподілу в реальному виробництві КВП ускладнене через низьку

відтворюваність параметрів помелу вугілля [26]. Відповідно, розподіл дрібних і грубих частинок з безперервним гранулометричним складом має більше практичне значення для інженерних застосувань і заслуговує на постійне вивчення. Ці дослідження сприятимуть глибшому розумінню впливу гранулометричного складу вугілля на властивості КВП й дадуть змогу розробити та оптимізувати технологію КВП для різних промислових застосувань.

Оскільки бажано, щоб водовугільна суспензія мала якнайвищий вміст твердого вугілля поряд з контролем гранулометричного складу хімічні добавки (диспергатори, пластифікатори, стабілізатори, емульгатори) є незамінними для контролю γ при приготуванні бажаної КВП.

Найпоширенішими є сульфовані похідні нафталінового та лігнінового рядів [8, 27, 28], гумінові кислоти та продукти їх змішування [29], полікарбоксилати [30]. Проте ці добавки були розроблені насамперед для цементно-бетонних сумішей, у яких домінують високо полярні гідрофільні компоненти [31], що не відповідає природі поверхні вугілля. Тому такі традиційні диспергатори не завжди є ефективними добавками для КВП через відносно складну хімічну природу та широкий діапазон молекулярно-масового розподілу.

Таким чином, важко передбачити які реагенти будуть найбільш ефективними стабілізаторами тієї або іншої дисперсної системи. Для заряджених поліелектролітів важливим є високий заряд молекул, тоді як для нейтральних полімерів — здатність формувати міцні адсорбційні шари. Але важливо враховувати і те, що стабільність повинна поєднуватися з прийнятною ефективною η у бажаному діапазоні γ , до того ж забезпечувати й бажану St. Збалансувати всі ці параметри є досить нетривіальною задачею, далекою від остаточного розв'язання, особливо у дисперсіях комплексного складу.

Висококонцентровані дисперсні системи належать до зв'язано-дисперсних [32], тобто характеризуються сукупністю механічних властивостей (η як $f(\gamma)$, пружність, пластичність, міцність структури). Ці властивості визначаються утвореною структурою тому називаються структурно-механічними. Вони

формуються в результаті поверхневих явищ і міжчастинкових взаємодій, що залежать як від хімічної природи компонентів, так і від форми, розміру, концентрації та розподілу частинок [33–36].

Структуроутворення починається з формування міжчастинкових контактів [37]. Контакти можуть бути коагуляційними та фазовими. Для коагуляційних структур характерними є первинний та вторинний енергетичні мінімуми, фазові контакти характерні для кристалізаційних структур.

Міцність коагуляційних контактів є виявом міжмолекулярних сил, залежить від міжчастинкової відстані l , сталої Гамакера A_H та описується виразом [38]:

$$F = \frac{rA_H}{12l^2} \quad (1.1)$$

Для частинок радіусом r від 1 нм до 1 мм ця величина зростає від 10^{-11} до 10^{-4} Н.

Після механічних навантажень коагуляційні контакти можуть самовідновлюватися. Це явище тиксотропії реалізується і в концентрованих вугільних суспензіях [32]. Міцність коагуляційної структури у найпростіших випадках визначається добутком числа контактів на міцність одного контакту. Але у системах з мозаїчною структурою, типовою для вугілля, коагуляційні контакти мають енергетичну анізотропію, що ускладнює кількісне описання. При повному витісненні стабілізуювальних шарів утворюються фазові контакти, в яких поряд із молекулярними силами діють сили когезії та хімічного зв'язку. Такий контакт можна розглядати як коалесценцію між твердими тілами. Ці контакти руйнуються незворотно.

КВП як і будь-яка інша концентрована суспензія має свої особливості реологічної поведінки які визначають її властивості. Важливо відзначити, що КВП повинна бути стабільною не тільки у статичних умовах, але й при механічних навантаженнях, пов'язаних з процесами приготування, перекачування, розпилю у форсунках тощо. Пружна поведінка систем характеризується рядом фундаментальних параметрів. Під дією напруги зсуву τ

КВП деформується. Пружна поведінка характеризується прямою пропорційністю між напругою зсуву та деформацією γ [37].

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (1.2)$$

G-модуль пружності. Така поведінка є типовою для твердих тіл, хоча у реології всі тіла є текучими тобто рідинами. Для твердих тіл характерна лише висока величина τ .

Деформації при течії викликають накопичення енергії $E_{\text{деф.}}$:

$$E_{\text{деф.}} = \int_0^\gamma \tau(\gamma) d\gamma = \frac{G\gamma^2}{2} \quad (1.3)$$

Для звичайних рідин характерна постійна η , інваріантна щодо до γ .

В'язка поведінка рідин характеризується законом Ньютона:

$$\tau = \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (1.4)$$

Відповідність характеру течії закону Ньютона вказує на відсутність структурних неоднорідностей у рідині (ньютонівські рідини).

Давно встановлено, що η структурованих систем не є постійною величиною, оскільки залежить від γ [33, 37]. В'язкість дисперсійного середовища істотно впливає на процеси седиментації та агрегації [29, 36, 37]. В'язкість структурованих систем характеризується ефективною η , яка визначається величиною, обчисленою для даної γ за рівняннями Ньютона або Пуайзеля, і вже не є інваріантною характеристикою системи, оскільки залежить від γ [29–33].

Внаслідок цього, структуровані дисперсні системи не можуть характеризуватись одним значенням ефективної η без зазначення γ на відміну від ньютонівських рідин, η яких у ламінарній області постійна і не залежить від γ . У результаті детального вивчення структурованих колоїдно-дисперсних систем у багатьох роботах [34 – 37] було показано, що при будь-якій швидкості течії в структурованій системі одночасно протікають два протилежних явища –

руйнування і відновлення структури. Залежно від взаємної швидкості цих процесів системи можуть демонструвати псевдопластичні, в'язкопластичні, реопексні або дилатантні властивості. Підсумковою характеристикою, яка описує рівновагу між процесами руйнування і відновлення, і є ефективна η . Для визначення реологічних характеристик системи досліджують залежності η системи від $\dot{\gamma}$. Отримана повна реологічна крива несе найбільшу інформацію для встановлення закономірностей формування, умов збереження стійкості та руйнування структур для конкретної концентрованої дисперсної системи. Повні реологічні криві течії структурованих дисперсних систем, що характеризуються перепадом η від найбільшої η практично незруйнованої структури до найменшої η гранично зруйнованої структури, були отримані багатьма дослідниками, зокрема Д. Л. Ребіндером [37]. Різке падіння η на реологічній кривій відповідає процесу руйнування структури, що встановлюється у стаціонарному ламінарному потоці у вузькому проміжку між коаксіальними циліндрами ротаційного віскозиметра.

За класифікацією, запропонованою П. А. Ребіндером, структуровані дисперсні системи поділяються на два типи: рідкоподібні та твердоподібні [37]. В основу такої класифікації покладено залежність періоду релаксації системи під дією деформаційної напруги. Для рідкоподібних структурованих систем характерна плавна зміна η залежно від τ . Плин цих систем відбувається при скільки завгодно малій τ із встановленням стаціонарного потоку постійної η , якщо час дії напруг перевищує період релаксації.

Оскільки у концентрованих дисперсних системах можлива реалізація трьох типів контактних взаємодій: коагуляційних, атомних та фазових, то їх відносна кількість і визначає тип структурованої системи. Слід зауважити, що на початкових етапах між частинками формуються здебільшого неміцні оборотні коагуляційні та атомні контакти. У міру старіння системи у процесі зближення частинок під дією різноманітних сил (механічного перемішування, гравітаційних, сил Ван дер Ваальса) частинки поступово долають енергетичні бар'єри, пов'язані з електростатичним відштовхуванням, витісненням приповерхневого шару рідини

або подоланням адсорбційних шарів. При цьому можуть виникати більш стійкі фазові контакти і система переходить від рідкоподібного до твердоподібного стану.

При деякій достатньо великій деформації можуть руйнуватися і фазові контакти, причому незворотно, і система знову стає рідкоподібною. При високих γ , характерних для робочих режимів транспортування вугільних суспензій трубопроводами, ці суспензії мають в'язкопластичні властивості, наближені до поведінки ньютонівських рідин, при малих γ вугільні суспензії демонструють складнішу реологічну поведінку, характерну для неньютонівських систем з нестационарними властивостями. Маючи в'язкопластичні властивості, КВП можуть утримувати у зваженому стані досить великі та важкі шматочки вугілля у стані спокою.

Щодо максимального ущільнення подрібненого матеріалу було виконано багато досліджень, реології висококонцентрованих суспензій загалом і, зокрема КВП. У 1931 році Фурнас [16] розробив математичний апарат для визначення оптимального розподілу твердих частинок за розміром для виробництва бетону з метою отримання найвищої щільності бетону. Було розроблено дві методики для визначення найкращого розподілу для матеріалів з періодичним або безперервним розподілом частинок за розміром. Виявилось, що найбільшу C_T у суспензії можна отримати на частинках середнього розміру $> 1-5$ мкм. Полімодальний розподіл розмірів є кращим, але для промислових матеріалів більш імовірний безперервний розподіл розмірів. Експериментальна перевірка [18] продемонструвала придатність цієї моделі для підбору оптимального розподілу твердих частинок за розміром для деяких випадків, але найчастіше модель потребує корегування оскільки полімодальні розподіли можуть бути дуже різними й оптимізація для бетону часто несумісна з суспензіями частинок іншої природи.

У роботі [17] було запропоновано математичний підхід для прогнозування в'язкості бімодальних та мультимодальних суспензій. Встановлено, що значне зниження γ може бути досягнуто при співвідношенні між розміром дрібно- та

грубодисперсної фракції 1:10 або більше. На жаль, все це досить проблематично реалізувати в умовах промислового виробництва КВП, де матеріал, який отримують у процесі подрібнення часто має широкий невизначений розподіл частинок за розміром. Встановлено також, що η для неконцентрованих суспензій описується відомим рівнянням Ейнштейна (1.5), точність її зростає з розбавленням суспензії, тому для висококонцентрованих об'єктів вона непридатна:

$$\eta/\eta_0 = (1 + a\varphi) \quad (1.5)$$

Де a емпіричний коефіцієнт, для сферичних частинок використовують найчастіше значення 2,5, а для висококонцентрованих систем досить добру збіжність з експериментальними даними дає формула Брінкмана-Роско [39]:

$$\eta/\eta_0 = (1 - \varphi)^{-2,5} \quad (1.6)$$

В області ньютонівської течії добру кореляцію з експериментальними даними також дає формула Догерті [17]:

$$\eta = (1 - a\varphi)^{-[\eta_0]/a} \quad (1.7)$$

Загалом таких формул для систем різного складу запропоновано достатньо, але загальноприйнятих аналітичних виразів для анізотропних частинок у висококонцентрованих суспензіях, які б задовільно узагальнено описували їхню η , не існує. У кожному окремому випадку емпіричні залежності можна отримати чисельними методами шляхом обробки експериментальних даних, проте сфера їх застосування зазвичай обмежена конкретною системою та не є універсальною. Навіть незначна зміна параметрів колоїдної системи може докорінно змінити її реологічну поведінку.

Суспензії з твердими частинками — одні з найпростіших типів складних рідин, для яких можлива побудова частково аналітичної теорії. Через те, що розмір частинок у таких системах часто > 100 мкм, число Рейнольдса на рівні частинок не задовольняє умові $Re = \frac{\rho \gamma a^2}{\eta} \ll 1$ (ламінарного плину) й означає, що

не можна знехтувати інерційними ефектами на рівні частинок у колоїдних дисперсіях. Якщо припустити, що система складається з монодисперсних сферичних частинок, то її мікроструктура й реологічні властивості у випадку простого зсувного плину визначаються двома безрозмірними параметрами: об'ємною концентрацією твердої фази, $\phi = \frac{4\pi n a^3}{3}$, де n – густина частинок, а другий – критерій Пекле (співвідношення гідродинамічного та теплового транспорту), $Pe = \frac{6\pi\eta\gamma a^3}{kT}$, де k – стала Больцмана, а T – абсолютна температура. При $Pe = 0$ дисперсія знаходиться в рівновазі, а коли $Pe \rightarrow \infty$ структура і реологія дисперсії визначаються гідродинамікою. Використання Pe повністю коректне лише для неконцентрованих суспензій. Для високо наповнених така ситуація спостерігається лише при великих γ . Для точнішого опису поведінки концентрованих дисперсій слід враховувати не тільки гідродинаміку, але й міжчастинкові взаємодії: електростатичне відштовхування, сили Ван-дер-Ваальса тощо [38]. Порівняння з експериментальними даними свідчить, що ключовий вплив має метод урахування термодинамічного зв'язку, тоді як спосіб моделювання гідродинамічних функцій відіграє другорядну роль. Зазначені результати релевантні переважно для $Pe < 1$ і не поширюються на $Pe > 1$, де гідродинамічні ефекти домінують. Інтегральні рівняння, які успішно описують рівноважний стану рідини, нелегко поширити на далекі від рівноваги умови у структурованих концентрованих системах.

У роботах [39–41] також показано, що значне зниження η концентрованих суспензій досягається шляхом змішування грубого матеріалу з дрібнодисперсним, якщо співвідношення розмірів частинок становить щонайменше 5:1. Аналогічні ефекти спостерігаються й у багатокомпонентних системах.

На жаль ці та переважна більшість інших робіт оперують частинками цементу, глин та інших мінеральних субстанцій з високополярними поверхнями, складеними з алюмосилікатів і не беруть до уваги особливості, притаманні саме вугільним частинкам [31]. Інші ж роботи розглядають полімери та латекси з

гідрофобним характером поверхні та низьким поверхневим зарядом [38]. Тому наявні моделі виявляються непридатними для точного опису поведінки вугільних суспензій з анізотропною поверхнею, хоча можуть використовуватись як база для подальшої адаптації до специфіки КВП. Слід зауважити, що моделі зі сферичними однорідними частинками [33, 35] не дозволяють прогнозувати поведінку систем, у яких домінують анізотропні та поліморфні дисперсні фази – саме такі, які розглядаються у дисертаційній роботі.

У [42] також підтверджують ідею про те, що бімодальний розподіл твердих частинок зменшує η суспензії. Визначено, що поведінка суспензії може бути розрідженою при низьких γ та супроводжуватися згущенням при високих γ . Повідомляється [44] про дослідження КВП, виготовлених з унімодальними та бімодальними розподілами частинок. В обох випадках було виявлено оптимальний розподіл розмірів, який мінімізує η . Проте на практиці цей розподіл часто далекий від теоретичного, визначеного за [17].

Дослідники [45–47] дійшли подібних висновків. Найбільш навантажені КВП мають бімодальний розподіл частинок за розміром, де груба фракція повинна бути в п'ять і більше разів більшою за дрібну. Автори також відзначили, що реологічна поведінка таких систем варіює від ньютонівської до бінгамівської, псевдопластичної чи дилатантної [48, 49], залежно від C_T та γ .

Здатність частинок залишатися агрегативно стабільними в суспензії залежить від балансу сил тяжіння і відштовхування [50–53]. У теорії ДЛФО розглядаються сили Ван-дер-Ваальса та відштовхування електричного подвійного шару [1,2, 38, 53 – 55]. Однак, згідно з оцінками [56], класична теорія ДЛФО застосовна лише до систем, що характеризуються контактними кутами Θ від 20° до 40° . Для гідрофобних поверхонь ($\Theta > 40^\circ$) переважають гідрофобні сили тяжіння, і змочувальні плівки на таких поверхнях нестійкі. Для гідрофільних систем дуже важливу роль відіграють гідрофільні структурні сили (відштовхування) [57, 58]. Оскільки поверхневий заряд вугілля та змочуваність змінюються у різного вугілля, та навіть у різних локаціях на поверхні однієї

частинки, очевидно, що на реологію КВП, виготовлених з різного вугілля, електростатичні та структурні сили впливатимуть по різному [59–61].

Для регулювання в'язкості КВП дуже важливою є змочуваність частинок вугілля [49, 56]. Змочуваність є функцією σ , цей параметр значною мірою визначає ліофільність або ліофобність вугільної поверхні та є одним з важливих чинників отримання стабільних КВП. Змочуваність поверхні вугілля водою змінюється залежно від класу вугілля. Вона дуже низька для бурого вугілля, проходить через максимум для низьколетких сортів вугілля з помірним метаморфізмом (Г, Ж) та знову падає для пісного вугілля (П) й антрацитів. Змочуваність водою дуже добре корелює з вмістом кисню та мінеральної компоненти (зольності) в сортах вугілля [60]. В органо-водних системах також потрібно враховувати взаємодію з органічними компонентами. Через складність досягнення термодинамічної рівноваги на анізотропних поверхнях, вимірювання кута змочування слід доповнювати іншими аналітичними методами.

Змочуваність опосередковано впливає на стабільність та інші характеристики КВП, тому практично більше сенсу є у вимірюванні залежностей η від γ та C_T . Змочуваність вугільної поверхні можна варіювати за допомогою добавок. Відомо багато робіт на цю тему і запропоновано та досліджено ряд різних ПАВ [62–66]. Автори [67] модифікували поверхню вугілля за допомогою гумінових кислот. Показано, що адсорбція гумінові кислоти здатні модифікувати гідрофобну поверхню бітумінозного вугілля, роблячи її більш гідрофільною, з одночасним зростанням негативного заряду частинок. Така поверхня наближається за властивостями до окисненого вугілля [68, 69].

Ласковскі [70] показав що хімічні добавки, які використовуються для зниження η КВП, діють шляхом підвищення гідрофільності поверхні та її електричного заряду. На попередньому етапі збагачення вугілля зниження зольності підвищує гідрофобність вугілля. Реагенти, що використовуються у флотації, додатково змінюють властивості поверхні вугілля та роблять його більш гідрофобним. Такий продукт, особливо коли флотаційні реагенти також

включають нерозчинні у воді олії, має тенденцію до агломерації та може потребувати різних присадок для зменшення η . Показано, що ці два типи добавок, флотореагентів і знижувачів η несумісні. Хоча виробництво чистого вугільного продукту з бімодальним розподілом частинок за розміром технологічно складне, оптимізація цих двох операцій щодо властивостей поверхні вугільних частинок вимагає більш ґрунтовних досліджень.

Крім ПАР [71], використовуються поліелектроліти та неіоногенні блок-сополімери. Вони впливають як на гідрофільно-гідрофобну рівновагу, так і на флокуляцію, змінюючи стабільність суспензії. Оптимальна довжина полімерного ланцюга визначається за ізотермами адсорбції.

Дослідження [72] із використанням чотирьох типів вугільних порошоків (три грубі з вузьким діапазоном розмірів та один дрібний) показали, що форма частинок впливає на седиментацію та реологію. Для дрібнодисперсних частинок спостерігалася сильно неньютонівська поведінка: наявність межі текучості, псевдопластичне розрідження та наближення до ньютонівської течії при високих γ . Визначено швидкості осідання, межі текучості та залежності τ/γ від концентрації твердих речовин для суспензій у воді вугільних частинок вузьких фракцій. Аналіз даних швидкості St показує, що зазвичай сильне уповільнення седиментації ускладнюється ефектами форми частинок. Крім того, спостережувані форми частинок включені до класів форм частинок, виведених з даних осідання. Дані про τ/γ для концентрованих суспензій трьох частинок більшого та відносно меншого розміру в широкому діапазоні γ від ~ 1 до 104 s^{-1} припускають, що поведінка є фактично ньютонівською, хоча й із помітним зростанням концентрації частинок. Суспензії найдрібніших частинок вугілля з ширшим розподілом розмірів були сильно неньютонівськими, мали межу текучості при низькому зсуві, фактично степеневу поведінку розрідження при зсуві в проміжному діапазоні та наближалися до ньютонівської граничної поведінки з високим зсувом вище приблизно 103 s^{-1} . Розроблені співвідношення включають кореляції η та межі текучості – концентрації, включаючи максимальну

об'ємну частку твердих речовин в упаковці. Отримані кореляції між τ та C_T можуть бути використані для оптимізації рецептур КВП. Дослідження проводились без застосування добавок, при $C_T < 50\%$.

У [73] запропоновано підхід до математичного моделювання седиментації полідисперсних систем із використанням інтегральних кривих. Отримані результати свідчать про можливість опису даних седиментаційного аналізу для фракцій із широким розподілом частинок за допомогою такого підходу.

У [74] аналізували вплив розміру частинок та складу вугілля: дуже дрібні частинки підвищують стабільність, але водночас значно збільшують η . Підвищена η також досягається за допомогою більш грубого помелу з дуже вузьким діапазоном розмірів. Автор віддає перевагу широкому розподілу частинок за розміром, дотримуючись теоретичного оптимального розподілу, запропонованого у [16, 17].

У [75] було досліджено текучість і структурну стабільність дисперсій, виготовлених із шести різних типів вугілля та з різними гранулометричними розподілами. Зразки очищеного вугілля ретельно дефлокулювали у воді з використанням аніонного диспергатора при концентрації твердих частинок від 47,7 до 56,4 об.% для отримання стабільних суспензій. Поведінка дисперсій вивчалася в умовах течії Куетта як функція від γ та від часу, якщо застосовувалася постійна γ . Результати температурного тестування свідчать про те, що зі збільшенням полідисперсності частинок зменшується інтенсивність потовщення при зсуві. Переривчасте потовщення, яке спостерігалось у зразках з дрібними частинками, вдалося апроксимувати єдиною функцією, що враховує концентрацію твердої фази, зменшену на значення максимальної упаковки.

Експерименти з постійною γ порівнювали з погляду швидкості антитиксотропії, ступеня зростання напруги та загальної енергії, розсіяної до моменту потовщення, що визначалося за характерними точками на реограмах «напруга – час». Було виявлено значні відмінності у формі антитиксотропних кривих залежно від розподілу частинок за розміром. Зокрема, величина зростання

напруги в процесі антитиксотропії зменшувалася зі збільшенням ширини гранулометричного розподілу, що утруднювало виявлення самої події потовщення при більших розмірах частинок.

Результати, отримані в цьому та інших вищезгаданих дослідженнях, свідчать про те, що ретельний контроль розподілу частинок за розміром є шляхом приготування «оптимальної» КВП, яка має низьку η й високу C_T . Однак автори у своїй роботі не розглядалися вплив хімічних добавок й C_T у суспензії становив не $> 50\%$ за вагою.

Можна очікувати, що запропонований підхід буде ефективним і в більш концентрованих системах, особливо у поєднанні з додатковим регулюванням властивостей за допомогою хімічних модифікаторів [76,78]. Проте це потребує докладного вивчення та перевірки на різних сортах вугілля [78,79].

Перебіг колоїдно-хімічних феноменів у КВП, диспергованих у середовищах із додаванням низькополярних рідин (лінійних, розгалужених, ароматичних і циклічних вуглеводнів, спиртів, етерів, естерів тощо), вивчалися в [79] з огляду на перспективність таких КВП. Підсумовуючи вищевказане, можна відзначити, що основні зусилля дослідників спрямовані на розробку способів отримання стабільних суспензій. Основними складовими колоїдної стабільності є седиментаційна та агрегативна стійкість [80].

1.4 Седиментаційна та агрегативна стійкість висококонцентрованих дисперсних систем

Седиментаційна стійкість дисперсних систем базується на рівномірності розподілу частинок у дисперсійному середовищі за висотою, та описується законом Стокса [80]. Для вільнодисперсних систем виконується нерівність [81]:

$$h_{e.} = \frac{3kT}{4\pi^3 (\rho_s - \rho_l)g} > h. \quad (1.8)$$

Де: h_e – висота, на якій концентрація падає в e разів;

h_c – висота ємності;

ρ_s – густина частинок дисперсної фази;

ρ_l – густина дисперсійного середовища.

У зв'язанодисперсному стані на частинки додатково діють сили контактної взаємодії та, оскільки частинки знаходяться у взаємодії, тиск більш масивних частинок на менш масивні. Для забезпечення седиментаційної стійкості необхідно зменшувати розмір частинок. Проте це не завжди можливо, оскільки зменшення розміру веде до загущення системи.

Агрегативна стійкість висококонцентрованих систем ліюфобних колоїдів забезпечується модифікацією поверхні частинок із метою інтенсифікації іонно-електростатичних та адсорбційно-сольватних механізмів, а також створенням у дисперсійному середовищі просторових структур із полімерів та поліелектролітів, які реалізують структурно-механічні бар'єри [25, 82]. У висококонцентрованих системах частинки можуть утворювати агрегати різного типу – тісні, фрактальні або нерегулярні.

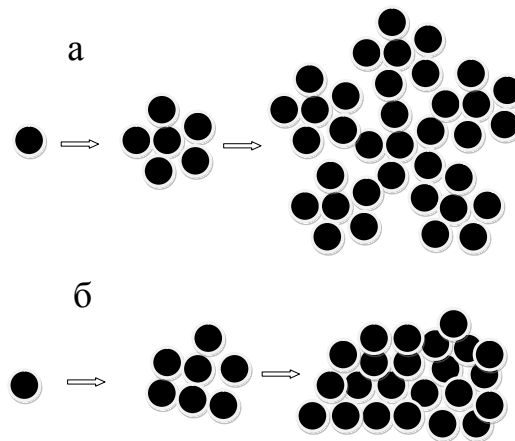


Рисунок 1.1. Фрактальне (а) та тісне (б) розташування вугільних частинок у КВП.

$$\text{Для тісних агрегатів виконується співвідношення: } N = k_f \left(\frac{r_q}{q} \right)^3 \quad (1.9)$$

де: k_f – фактор форми; r_q – розмір агрегата; q – розмір частинки.

$$\text{Для фрактальних агрегатів: } N = k_f \left(\frac{r_q}{q} \right)^{df} \quad (1.10)$$

де: df – фрактальна розмірність агрегата.

Для висококонцентрованих систем на основі вугілля типовою є саме фрактальна структура, тобто самоподібність форми на різних рівнях масштабу. Водночас це не виключає існування певної кількості тісно взаємодіючих частинок.

Взаємодія між частинками визначається особливою будовою поверхневих (граничних) шарів, які можуть мати суттєву товщину [82– 85]. Термодинаміка передбачає, що при близькому розташуванні міжфазних поверхонь граничні шари залишаються незмінними, тобто не відбувається їх перекриття. Якщо граничні шари не перекриваються, тиск у центральній частині плівки співпадає із зовнішнім тиском у об'ємній фазі, і робота при зближенні поверхонь не здійснюється. При перекритті граничних шарів гідростатичний тиск у прошарку вже відрізнятиметься від об'ємного. Цей додатковий до об'ємного тиск називають розклинюючим тиском P_r . Він дорівнює різниці між тиском у прошарку та тиском об'єму, що контактує з ним.

Розклинюючий тиск P_r входить як нова термодинамічна змінна у рівняння систем, що містять міжфазні поверхні, і поділяється на складники:

$$P_r = P_e + P_d + P_m + P_a \quad (1.11)$$

де: P_e – іонно-електростатичний складник розклинюючого тиску, пов'язана з перекриттям дифузних частин подвійних електричних шарів, P_d – молекулярна компонента, обумовлена силами дисперсійної взаємодії, P_m – структурна компонента розклинюючого тиску, викликана перекриттям граничних шарів зі зміненою структурою, P_a – адсорбційний складник пов'язаний з перекриттям дифузних адсорбційних шарів [85].

У багатьох випадках агрегативна стійкість дисперсних систем зумовлена не лише електростатичними відштовхувальними силами, а й силами неелектростатичної природи, що часто пов'язано зі зміною властивостей H_2O поблизу поверхні частинок. У водних системах молекули H_2O формують водневі зв'язки між собою або з полярними гідрофільними групами поверхні, а гідрофобні частинки зазвичай відштовхуються.

Розподіл молекул води біля поверхні частинок впливає на сумарний поверхневий потенціал. Якщо щільність H_2O біля частинки нижча, ніж в об'ємі, виникає негативний надлишок молекул H_2O , що спричиняє збільшення щільності води від поверхні частинки до об'єму. Цей негативний надлишок призводить до того, що вода у об'ємі «штовхає» частинки одна до одної, що сприяє агрегації. Це пояснюється більшою схильністю H_2O формувати водневі зв'язки між собою, а не з гідрофобними частинками, які при цьому витісняються на периферію. Гідрофільні ділянки частинок, навпаки, оточуються гідратною оболонкою. У разі позитивного надлишку води між поверхнями виникають сили відштовхування, які називають тиском гідратації.

Структура граничних шарів, а отже їх властивості, визначаються природою та розташуванням активних центрів на поверхні частинок. Умовно зв'язану воду поділяють на три типи [80, 85]:

- адсорбційно (міцно) зв'язана вода;
- вода на граничних шарах;
- осмотично зв'язана вода.

Відмінність між цими типами добре простежується у їх фізико-хімічних властивостях. Густина H_2O зовнішньої частини граничного шару ($\rho < 1 \text{ кг/дм}^3$) відрізняється від густини адсорбційно зв'язаної води ($\rho > 1 \text{ кг/дм}^3$) і від густини осмотично зв'язаної води ($\rho \sim 1 \text{ кг/дм}^3$). Крім ρ можуть змінюватися η та температури фазових переходів. Зокрема, температура замерзання пов'язаної води може бути значно нижче 0°C . Наявність зв'язаної H_2O на поверхні частинок може сприяти структуроутворенню в системі. Тиксотропна структура формується

внаслідок взаємного впливу поверхні частинок на структуру полішарів води та їх властивості. Особливо це помітно у присутності полімерних поліелектролітів, де виникають стеричні та ентропійні перепони, які будуть розглянуті нижче. У висококонцентрованих системах важливу роль відіграє гідродинамічний фактор, пов'язаний із необхідністю витіснення в'язкої рідини з прошарків між частинками або їх агрегатами. Це можна формально розглядати як зниження рухливості частинок при їх зближенні. Швидкість коагуляції знижується, особливо при додатковому електростатичному відштовхуванні між частинками.

Молекулярна компонента взаємодії забезпечується силами дисперсійної (лондонівської) взаємодії, що проявляються незалежно від полярності взаємодіючих середовищ [38, 82]. Залежить від константи Гамакера та описується теорією ДЛФО. Енергетична крива взаємодії має ближній та дальній мінімуми. Все це докладно розглянуто у викладах теорії ДЛФО [1,2, 54, 86]. Можна лише відзначити, що для опису взаємодій частинок невизначеної форми точність теорії ДЛФО є обмеженою [86]. Електростатична компонента розклинюючого тиску виникає внаслідок перекриття дифузних атмосфер ПЕШ, що формуються біля міжфазних поверхонь. Якщо дифузні шари мають однакові знаки зарядів, поверхні відштовхуються; при різнойменних – притягуються. Цей ефект помітний лише у присутності дисоційованих іонів у дисперсійному середовищі. Оскільки цей феномен практично завжди присутній, дослідження електроповерхневих властивостей частинок концентрованих дисперсних систем є надзвичайно важливим.

1.5 Електроповерхневі властивості концентрованих дисперсних систем на основі вугілля

Колоїднохімічна поведінка концентрованих дисперсних систем у рідких середовищах значною мірою визначається електростатичними зарядами на поверхні частинок і їх взаємодією як між собою, так і з компонентами дисперсійного середовища [87, 88]. Подібно до будь-якої твердої речовини у

водному розчині електролітів, поверхня вугілля набуває електричного заряду в результаті іонізації/дисоціації функціональних груп або адсорбції іонів, ПАР та поліелектролітів з об'єму розчину [87, 89]. Концентрація іона, ПАР або поліелектроліту, при якій сумарний поверхневий заряд дорівнює нулю, називається точкою нульового заряду або ізоелектричною точкою. Оскільки функціональні групи вугілля переважно слабокислі, ступінь їх іонізації залежить від рН середовища. Тому ізоелектричну точку визначають як таке значення рН, при якому поверхня вугілля є нейтральною [90,91]. У цій точці відбувається перезарядження поверхні, що супроводжується зміною поведінки частинок дисперсної фази. Враховуючи важливість цього параметра у процесах стабілізації висококонцентрованих дисперсних систем, йому приділяється значна увага [92, 93].

Речовини кислотного-основного типу взаємодії, такі як катіони водню (H^+) та гідроксильні аніони (OH^-) називають іонами, що визначають потенціал для вугілля, оскільки вони безпосередньо впливають на знак і величину поверхневого заряду та електрокінетичного (ξ -потенціалу) вугілля [94–95].

Другий визначальний параметр це поверхневий заряд – сумарний заряд поверхні частинки. Але, оскільки пряме експериментальне вимірювання поверхневого заряду з ряду принципових причин нереалізоване, для опису електричних властивостей поверхні широко використовують або ξ -потенціал, котрий проявляє себе в електрокінетичних явищах і може бути визначений експериментально. Сучасні уявлення про формування ПЕШ ґрунтуються на теорії Штерна, котра поєднує моделі Гельмгольца (плоский конденсатор з лінійним спаданням потенціалу від поверхні в об'єм) та Гуї-Чепмена (дифузний шар з експоненціальним спаданням заряду) [80]. Ця комбінована теорія дає кількісне уявлення про розподіл іонів біля межі розділу фаз. Основні положення теорії та визначення ξ -потенціалу викладено у [80, 82, 93, 95].

Формування ПЕШ на поверхні частинки визначається формуванням поверхневого електричного заряду шляхом дисоціації активних центрів на

поверхні частинки або внаслідок адсорбції іонів із рідкої фази (дисперсійного середовища) активними центрами поверхні.

Вугілля є досить складною системою, яка складається з неорганічної та органічної частин [96, 97]. Суттєві варіації поверхневих властивостей пов'язані також із впливом технологій добування та збагачення вугілля [98–102]. Мінеральна компонента вугілля різного ступеня метаморфізму складає від 3–5 до 30–40% [103,104]. Деяка частина мінеральної субстанції може бути пов'язана з органічною за допомогою неміцних хімічних зв'язків, або утворювати з нею однорідну суміш (так звана внутрішня неорганічна частина, наприклад, аргіліт) [104]. Переважна кількість неорганічної маси згрупована у порівняно великі конгломерати й становить зовнішню частину. Основними елементами, що входять до складу неорганічної субстанції є Si, Al, Ca, Fe, O, S, P, C [104]. Це глинисті мінерали, сульфати, сульфіді, оксиди, алюмосилікати, фосфати [104]. Так, характер змін електрокінетичного потенціалу та точки нульового заряду при зміні величини рН рідкої фази для зразків, що вивчені у роботах [105–109] дуже нагадує розподіл цих величин для глинистих мінералів, зокрема, для каолініту [105, 106, 109]. Деякі марки вугілля, зокрема, антрацит, характеризуються високим ступенем метаморфізму та низьким вмістом мінеральної частини. Завдяки цьому у його поверхневі властивості визначальний вклад повинна вносити саме органічна компонента та особливості будови поверхні [110].

Попри тривале вивчення, немає єдиної моделі будови вугільної матриці через різноманітність сортів. Вугілля передусім не мінерал з визначеним діапазоном характеристик, а гірська порода, яка є генетичною сумішшю різних компонент. Але, систематизуючи та сумуючи наявні дані можна дійти висновку, що зі зростанням ступеня метаморфізму вугілля неухильно зростає вміст ароматичних структур і зменшується – аліфатичних. При цьому зростає частка карбону, а гідрогену й кисню – зменшується. Для антрациту характерне різке переважання структур, що складаються з вуглецю (висококонденсовані ароматичні структури, графітоподібна сітка). Така поверхня вже є здебільшого гідрофобною, і будова

ПЕШ її поверхні принципово відрізняється від ПЕШ вугілля низького та середнього ступеня метаморфізму. Зольність, як правило, зменшується зі зростанням метаморфізму, проте має значний діапазон варіації.

Взаємодії між дрібними частинками у рідких середовищах зазвичай аналізуються в аспекті теорії ДЛФО. У теорії колоїдної стабільності ДЛФО, запропонованій незалежно Derjaguin й Landau (1938–1941) [1] і Verwey й Overbeek (1948) [1, 2, 53, 54], сумарні сили, що діють між частинками, визначаються балансом атрактивних, Ван-дер-Ваальсових взаємодій, V_A , і репульсивних, електростатичних сил, V_R . Загальна взаємодія V_3 приймається як сума:

$$V_3 = V_A + V_R = \frac{Ar}{12d} + 2\pi\epsilon\psi^2 r \ln(1 + e^{-k}) \quad (1.12)$$

де: A — константа Гамакера,

r — радіус частинки,

d — відстань між частинками,

ϵ — діелектрична проникність середовища,

ψ — потенціал Штерна (електростатичний потенціал у шарі Штерна) k — параметр Дебая-Гюккеля [52–54].

Залежно від значення потенціалу дифузного шару ξ розрізняють слабо заряджені та сильно заряджені поверхні. Якщо ξ -потенціал частинок перевищує 25–30 мВ, їх поверхню вважають сильно зарядженою, і системи, що містять такі частинки субмікронних розмірів зазвичай агрегативно стійкі [82, 87]. Для слабо заряджених частинок товщина дифузної частини ПЕШ зазвичай, менша ніж їх радіус та збільшується при зростанні ξ -потенціалу [111]. Але для високонаповнених систем, де ПЕШ різних частинок перекриваються, цей параметр менш впливовий, і, як правило, не визначає поведінку систем.

Відповідно до рівняння 1.9, коли сили тяжіння Ван-дер-Ваальса переважають над електростатичним відштовхуванням, колоїдні частинки утворюють агрегати, і це явище, відоме як коагуляція [112]. І навпаки, при домінуванні електростатичного відштовхування, частинки дезінтегруються і

добре розсіюються [113]. Така поведінка характерна для ліофільних систем, вони термодинамічно стабільні й такі дисперсні системи вважаються стійкими до агрегації.

За відсутності хімічних неелектростатичних взаємодій між поверхневими та фоновими іонами в розчині ізоелектрична точка частинки дисперсної фази має дорівнювати точці нульового заряду. У ізоелектричній точці електростатичні сили зникають, і система стає нестійкою до коагуляції через переважні сили Ван-дер-Ваальса. Для систем, які підкоряються класичній теорії ДЛФО (рівняння 2.15), максимальна коагуляція та агрегація спостерігається саме в ізоелектричній точці [80, 82].

Теорія ДЛФО добре описує взаємодію між двома частинками сферичної форми з гладкою поверхнею [86, 114]. Реальні колоїдні системи досить віддалені від таких параметрів. Навіть найбільш наближені до сферичних частинок суспензії латексів мають неоднорідну поверхню та не досить задовільно описуються рівняннями теорії ДЛФО. Для високонаповнених систем слід враховувати нелінійні ефекти, обумовлені впливом довкільних частинок на бінарну взаємодію. Експериментальні дані, свідчать про те, що не всі системи можна описати за допомогою теорії ДЛФО і що деякі інші сили також повинні бути включені в загальний баланс сил особливо при високих концентраціях частинок [54].

Сили сольватації, або у випадку H_2O гідратації відіграють важливу роль у взаємодії з гідрофільними поверхнями (сляда, глинисті мінерали) [115]. Для гідрофобних поверхонь типу вугілля значно вагомішим є інший тип взаємодії. Відомо, що взаємодія між неполярними молекулами, наприклад, парафінами, у воді надзвичайно сильна [116]. Ця «гідрофобна взаємодія» належить до класу важливих явищ, які разом називаються «гідрофобним ефектом» [117–119]. Гідрофобна гідратація відповідає за дуже низьку розчинність гідрофобних молекул у воді та разом із гідрофобною взаємодією відіграє центральну роль у формуванні міцел, структурі біологічної мембрани та у визначенні конформацій

білків [115]. Це також пояснює високий міжфазний натяг поверхонь розділу рідкий вуглеводень – вода (~ 50 мДж/м²) і великі контактні кути, які вода виявляє на гідрофобних поверхнях. Гідрофобні поверхні можна розділити на ті, які є природно гідрофобними (наприклад, тальк, віск, тефлон, молібденіт, поліетилен, деякі види вугілля) і ті, що стають гідрофобними шляхом адсорбції поверхнево-активної речовини (наприклад, шляхом адсорбції катіонних ПАР на склі, кварці, слюді). Вивчення гідрофобної взаємодії необхідно для розуміння властивостей незмочування гідрофобних поверхонь, коагуляції гідрофобних колоїдів [117–119]. Природа цих сил, відмінних від ДЛФО, залежить від ліофобності частинок дисперсної фази та є функцією змочуваності твердої поверхні [53, 55, 56]. Величина структурних сил, що виникають в тонких плівках рідини між поверхнями, експоненційно залежить від товщини плівки і не враховується класичною теорією ДЛФО [55]. Ці сили впливають на коагуляцію гідрофобних колоїдів і пов'язані зі змочуваністю поверхні. [120–124].

Отже, молекулам Н₂О енергетично вигідніше утворювати водневі зв'язки між собою, відштовхуючись від гідрофобних компонентів, що концентруються на периферії. Цю поведінку можна кількісно описати експоненційною залежністю структурних сил F_S [54, 56]:

$$F_S = K \exp\left(-\frac{h}{l}\right) \quad (1.13)$$

де: h – товщина тонкої плівки між частинками,

l – відстань між частинками, $l > 0$;

K – постійна.

Значення параметра K є додатним у ліофільних системах, де структурні сили викликають відштовхування частинок. У ліофобних системах навпаки – значення K від'ємне, що відповідає структурним силам тяжіння. Рівняння (1.13) досить точно описує експериментальні результати для ряду полярних рідин, незважаючи на спрощення, зокрема ігнорування зміни енергії міжмолекулярних

зв'язків під час перекриття граничних шарів. Тому значення K і l , включені в це рівняння, слід розглядати як деякі емпіричні параметри.

Коли поверхні міжшарів заряджені, а це практично завжди супроводжується формуванням електричного подвійного шару (ПЕШ), значення K залежить також від величини поверхневого заряду. Включення структурних сил у розрахунки стабільності колоїдів і змочувальних плівок дозволяє отримати результати, що добре узгоджуються з експериментальними даними не лише якісно, але і в деяких випадках кількісно.

Як було зазначено вище [56], для гідрофільних поверхонь $K > 0$, а для гідрофобних поверхонь $K < 0$. При певному ступені гідрофільності поверхні значення K проходить через нуль, що відповідає відсутності структурних сил — таке визначення відповідає поняттю «гідрофобні колоїди». Відомі теорії ДЛФО та гетерокоагуляції розроблені спеціально для опису стабільності саме цих гідрофобних колоїдів. Їх слід відрізнити від систем з повністю гідрофобними частинками, наприклад, тефлону або гідрофобізованого SiO_2 у воді, де можуть проявлятися сили гідрофобної взаємодії (структурні сили тяжіння). В останньому випадку можуть впливати структурні сили тяжіння ($K < 0$), які відповідають за ефект «гідрофобної взаємодії». Як аналогію, структурне відштовхування ($K > 0$) можна назвати «гідрофільною взаємодією» [125–128].

Експерименти показують, що для сильно ліофобних поверхонь, які мають великий кут контакту з H_2O ($>80^\circ$ – 90°), ліофобні сили тяжіння є домінантними. Інші дослідники вказують на початок прояву ліофобних сил як тільки кут контакту перевищує 64° [118] або навіть 40° [56].

Згідно з даними робіт [117, 118] для систем зі скляними сферами та плоскою поверхнею гідрофобізованого SiO_2 на відстанях < 13 нм сили гідрофобної взаємодії переважають над іонно-електростатичним відштовхуванням. Ці сили, не пов'язані з ДЛФО, автори відносять до сил первинної гідратації. При вивченні коагуляції тонкодисперсних суспензій вугілля було встановлено, що гідрофобні частинки коагулюють у широкому діапазоні рН, далеко від їх ізоелектричної

точки, тоді як для окисненого (більш гідрофільного) вугілля коагуляція спостерігається в діапазоні рН, близькому до і.е.т для початкового вугілля, для окисненого вугілля, відповідно до теорії ДЛФО, коагуляція чітко спостерігається лише в діапазоні рН, близькому до і.е.т. Висока гідрофобність дозволяє силам тяжіння протидіяти електростатичному відштовхуванню, навіть при значних ξ -потенціалах вугілля (до -40 мВ) [94].

Цей тип рН-незалежної не ДЛФО агрегації також спостерігався в концентрованих водних суспензіях бітумінозного вугілля за допомогою реологічних вимірювань, але реакція вугільних суспензій стала більш схожою на ДЛФО після того, як вугілля було навмисно окиснено, що ефективно усунуло гідрофобні сили з системи [129,130].

Змочуваність частинок вугілля у цих роботах була підвищена сухим окисненням бітумінозного вугілля. Реологічні дослідження концентрованих водних суспензій бітумінозного вугілля підтверджують ці висновки: гідрофобні частинки утворюють міцніші агрегати з високою межею текучості, а з підвищенням ступеня окиснення вугілля (підвищення змочуваності) межа текучості знижується і стає чутливою до рН, корелюючи із зарядом поверхні, визначеним за допомогою електроакустичних вимірювань.

Для суспензій, виготовлених зі зразків із середнім ступенем окиснення, дуже важливим стає вплив неоднорідності поверхні вугілля. Ці результати також вказують на те, що на агрегацію вугільних частинок і, отже, на межу текучості водних суспензій вугілля сильно впливає змочуваність вугільних частинок.

Ці спостереження для концентрованих водних суспензій (50% – 60% вугілля) повністю відповідають наведеній вище роботі [117], де також вивчали вплив окиснення вугілля на агрегацію частинок у дуже розбавлених суспензіях. Ці, та деякі інші феномени обумовлюють введення до рівнянь ДЛФО додаткового члена, котрий зумовлений стеричними та структурно-механічними особливостями частинок дисперсій. Запропоновано багато емпіричних та напівемпіричних способів представлення цього доданка, але цілісної вичерпної теорії, котра б

коректно описувала весь масив даних зі стабільності різних колоїдних систем до цього часу не створено [71, 75, 130, 131]. Тому підбір способів стабілізації висококонцентрованих ліофобних дисперсій значною мірою базується на емпіричних припущеннях та експериментальних випробуваннях того чи іншого методу [87, 132].

Сумуючи можна відмітити що електростатичне відштовхування є одним з суттєвих чинників стабілізації висококонцентрованих дисперсних систем і йому повинна приділятися велика увага. Кількісним мірилом цього феномену слугує ξ -потенціал. Значення цього параметра $> 30 - 40$ мВ за абсолютною величиною у багатьох випадках достатньо для електростатичної стабілізації частинок суспензії [114, 115].

Для діапазонів іонної сили та розмірів частинок, які зустрічаються у суспензіях вугілля, формула Енштейна – Смолуховського для визначення ξ -потенціалу цілком застосовна [89, 106]. Однак через притаманну вугільній поверхні мозаїчність, де області з різною мірою ліофільності межують між собою і їх кількість в зразках вугілля точно не визначена [133, 134], безсумнівно, що різні компоненти вугілля можуть характеризуватися досить різними властивостями поверхневого заряду, а структура ПЕШ, фіксація у просторі шару Штерна і, отже, значення ξ -потенціалу навколо частинок вугілля не є обов'язково рівномірними. Ще більше ускладнюють картину наявність неорганічних включень і значна пористість вугілля [135–138]. Тому ξ -потенціали вугільних частинок, виміряні будь-яким із доступних методів, слід розглядати як опосередковані чи, можливо, уявні значення. Проблема дещо подібна до визначення ξ -потенціалу інших анізотропних частинок. Наприклад, частинки каоліну є алюмосилікатами зі структурою 1:1 з почерговим розташуванням шарів оксиду силіцію та оксиду алюмінію тому мають поверхні, подібні до SiO_2 , і краї, подібні до Al_2O_3 , з абсолютно різними електроповерхневими властивостями, обумовленими різною кислотністю SiO_2 та Al_2O_3 , локалізованими на різних гранях і краях [139–143]. Наразі немає теорії чи моделі, яка б точно описувала ПЕШ

навколо таких частинок, хоча такі системи теоретично аналізуються [144]. Очевидно, що це ж справедливо й для анізотропних частинок іншої природи (вугілля, пірокарбон гальванічні шлами тощо).

Систематичні дослідження показують, що електрокінетична поведінка вугілля також залежить від ступеня метаморфізму вугілля. Проаналізувавши велику кількість доступної літератури з цього питання, можна узагальнити доступний матеріал і отримати основні залежності ξ -потенціалу від рН для різних сортів вугілля різного класу.

Згідно з цими даними, для найбільш гідрофобного вугілля і.е.т. знаходиться розташована у діапазоні рН від 4 до 8 [60, 61, 92]. Для менш метаморфізованого вугілля (Д, Г) ізоелектрична точка зміщується в бік більш кислих значень (рН 3 – 4) [93], оскільки це вугілля, як відомо [104], містить більше карбоксильних груп, локалізованих на поверхні, в тому числі і як результат поверхневого окиснення елементів вугільної матриці при зберіганні на повітрі у кисневій атмосфері. Сильно окиснене вугілля, поверхня якого щільно вкрита карбоновими та/або гуміновими кислотами, має рН ізоелектричної точки, ще більш зміщене в область < 3 .

За вітчизняною класифікацією цим сортам вугілля відповідають марки Б, Д. Тобто це сорти вугілля початкових стадій метаморфізму з досить великою відносною поверхневою активністю, значний, а іноді й вирішальний вклад до якої вносить і неорганічна компонента оскільки ці сорти вугілля мають високу зольність. Ця, так звана материнська зольність складається з оксидів Si та Al, а також глинистих мінералів. Усі ці компоненти містять слабкокислі групи та мають ізоелектричну точку у межах рН 4 – 8. Взагалі присутність неорганічної компоненти часто є вирішальною для високозольних вугілля у формуванні поверхневого заряду. Так у роботі [144] були проведені теоретичні аналізи ДЛФО взаємодій між монтморилонітом і дрібним вугіллям за різних рН і двовалентних катіонів шляхом вимірювання ξ -потенціалу за відповідних умов. ξ -потенціал

вугілля різко змістився з 8,60 до – 46,96 мВ, коли рН суспензії збільшився з 2,87 до 9,99.

Для більш метаморфізованого вугілля ізоелектрична точка знаходиться у слабокислій та нейтральній областях [90, 92]. До цієї категорії належить пісне вугілля марки П та антрацити. Ці сорти, зокрема антрацит, характеризуються низькою зольністю та меншою кількістю активних функціональних груп порівняно з менш метаморфізованими вугіллями. Схожість цих вугілля, ймовірно, пов'язана з їхнім подібним хімічним складом, зокрема високим вмістом ароматичних вуглеводнів, що наближає їхні властивості до графіту. Поверхневий заряд цих сортів вугілля, імовірно, обумовлений також підвищеною електронною густиною ароматичних кілець через делокалізовані р-електрони. Це пояснює їхню схильність до реакцій електрофільного заміщення в ароматичних кільцях.

Таким чином встановлено, що негативний заряд на поверхні вугілля виникає через наявність полярних функціональних груп, переважно карбоксильних і фенольних. Значення pK_a (рН, при якому 50% груп дисоціюють) для карбонових кислот коливається в межах рН від 3,5 до 5,5. При рН, вищому за pK_a , концентрація поверхневих карбоксилатних груп ($-\text{COO}^-$) переважає над недисоційованими формами ($-\text{COOH}$). Криві залежності ξ -потенціалу від рН для сильно окисненого вугілля демонструють буферну дію системи COOH/COO^- у діапазоні рН $\approx 4-5$.

Окрім карбоксильних, на поверхні вугілля можуть знаходитися гідроксильні, фенольні та лактонні групи. Для фенольних груп значення pK_a знаходяться приблизно в межах рН 8–10, залежно від заміщувачів в ароматичному кільці. Ця притаманна фенолам слабка кислотність проявляється у слабколужних розчинах та дає додатковий вклад у зростання від'ємних значень ξ -потенціалу частинок вугілля при рН > 8 .

Для окисненого малометаморфізованого вугілля всі окисгеновмісні групи можуть виступати акцепторами протонів, формуючи позитивно заряджені центри. Ці полярні групи мають залишковий негативний заряд на атомах кисню, і

механізм їх заряджання подібний до утворення іона H_3O^+ у водних розчинах. Також позитивний заряд можуть утворювати сполуки N та S, а також домішки полівалентних металів у вигляді оксидів.

Графіт демонструє поведінку, подібну до високометаморфізованого вугілля: частинки графіту негативно заряджені у діапазоні pH 2–10 [125], хоча присутність домішок може зміщувати ізоелектричну точку у менш кислотний бік. Шунгіт, маловивчений карбоновмісний мінерал, за структурою і пористістю, ймовірно, має електроповерхневі властивості, подібні до високометаморфізованих вугільних сортів і графіту.

Негативний заряд поверхні гідрофобного графіту і шунгіту, ймовірно, має таке ж походження, як і в ароматичних сполук, з урахуванням можливостей поверхневого окиснення. Враховуючи велику пористість та сорбційну здатність цих матеріалів, а також їхню схильність до поверхневої модифікації, можна керувати їхніми поверхневими і електроповерхневими властивостями в бажаному напрямку.

Взагалі графіт та інноваційні похідні карбону (графен, нанотрубки тощо) дуже докладно вивчаються в плані електрофізичних властивостей і зовсім мало даних у відкритому доступі з їх електрокінетичної поведінки.

Походження негативного заряду на поверхні гідрофобного графіту та шунгіту може бути таким же, як і у випадку ароматичних сполук. Слід також враховувати й можливості поверхневого окиснення цих матеріалів. Оскільки пористість та сорбційна місткість графіту та його похідних досить велика, а для карбонових наноматеріалів одна з найвищих, слід очікувати їх велику схильність до поверхневої модифікації. Таким чином можна варіювати у бажаному напрямку поверхневі та електроповерхневі властивості даних об'єктів. Використання добавок модифікованих мікро- та нанодисперсних похідних карбону відкриває можливості регулювання властивостей колоїдно-хімічних об'єктів у тому числі й КВП. Слід відзначити, що карбонові мікро- та наноматеріали є спорідненими за

хімічною природою до вугілля і тому слід очікувати різного роду синергетичні ефекти у КВП, модифікованих карбоновими мікро- та наноматеріалами.

Присутність у дисперсійному розчині ПАР та поліелектролітів з високою поверхневою активністю часто відіграє ключову роль у формуванні поверхневого заряду частинок. Адсорбція ПАР змінює заряд і визначає як іонно-електростатичні, так і адсорбційно-сольватні взаємодії в системі [38, 80].

Електростатичне відштовхування між частинками дуже чутливе до концентрації електролітів [145, 146]. Це проявляється у тому, що електростатично стабілізовані колоїди коагулюють при досягненні критичної концентрації коагулянту (к.к.к.). Значення к.к.к. здебільшого залежить від заряду протиіонів: іони з більшим зарядом (Fe^{+3} , Al^{+3} , Cr^{+3}) викликають коагуляцію при значно нижчих концентраціях, ніж іони з меншим зарядом (Na^+ , K^+ , NH_4^+) [82]. Специфічні властивості іонів відіграють другорядну роль, а системи, стабілізовані ПАР, часто слабо реагують на зміну протиіонів.

Теорія електростатичної стабілізації має суттєві обмеження, пов'язані зі спрощеними уявленнями про структуру подвійного електричного шару (ПЕШ), де іони розглядаються як точкові заряди [80, 82, 86]. Така інтерпретація не є коректною з погляду елементарної хімії, оскільки вона припускає досягнення неймовірно високих концентрацій іонів у ПЕШ. У випадку адсорбції поверхневими центрами великих іонів (поліелектроліти, ПАР розгалуженої будови) різниця з теоретичними оцінками дуже суттєва, де стеричні перешкоди заважають заміщенню іонів меншого розміру [147]. Високомолекулярні адсорбанти можуть орієнтуватися на поверхні у непередбачуваний спосіб завдяки гнучкій молекулярній будові, що ускладнює прогнозування мінімуму стійкості системи, який не завжди збігається з точкою нульового заряду. Додатково критичним спрощенням є уявлення про сферичну форму частинок з однорідною, гладкою поверхнею, що не відповідає дійсності навіть для латексів, які мають менший заряд у порівнянні з твердими частинками [38].

Корекція цих прогалин у теоріях, наприклад, Чепмена-Гуї, через введення додаткових параметрів, припущення про зміни ϵ у при поверхневому шарі й т.п. [82] недостатньо обґрунтовані та експериментально доведені.

Крім того, коагуляції з глибоким первинним мінімумом трактує коагуляцію як незворотний процес, що виключає можливість повторної пептизації. Однак, як показано авторами [148], репептизація є правилом, а не винятком, а незворотність виникає лише після тривалого перебування зкоагульованих частинок у статичних умовах.

Також важливими є припущення про «структурні сили» внаслідок модифікації параметрів та структури рідини поблизу поверхонь розділу [36, 82]. Суттєвими є також не враховані ефекти релаксації у дифузній частині ПЕШ [86]. Ці ефекти важливі, оскільки час зіткнення і характерний час коагуляції можуть бути меншими за час релаксації поверхневого заряду. Можливо, що у ПЕШ, особливо у присутності ПАР та поліелектролітів значення η та ϵ відрізняються від показників у об'ємі. Це також ускладнює теоретичний опис при поверхневих феноменів [38, 55].

Загалом, теорія електростатичної стабілізації дає можливість оцінити основні закономірності коагуляції і пептизації, однак для більш точного опису експериментальних даних необхідно враховувати додаткові фактори, зокрема стеричні ефекти, які класична теорія ДЛФО ігнорує.

1.6 Стерична стабілізація, структурний та ентропійний фактори.

Ліофобні дисперсії можна стабілізувати проти агрегації та седиментації не тільки за допомогою електростатичного відштовхування, а й внаслідок "стеричного" або структурно-механічного ефектів. Цей механізм реалізується якраз у високо наповнених дисперсіях шляхом взаємодій між поверхнею, високомолекулярною структуроутворюючою добавкою та дисперсійним середовищем. Адсорбційна та структурна компоненти відіграють важливу роль у

стабілізації суспензій та емульсій [85]. Адсорбційні сили можуть бути як силами відштовхування, так і силами тяжіння. Найбільше вплив адсорбційного фактора стійкості проявляється у системах, для стабілізації яких застосовують ПАР або високомолекулярні сполуки. Адсорбція ПАР (особливо високомолекулярних), котрі утворюють міцний гелеподібний шар на поверхні частинок по перше ліофілізує ліофобну поверхню частинок і робить диспергування термодинамічно вигідним, по друге, формування при поверхневого шару підвищеної η є фактором утворення структурно - механічного бар'єра. Така структура запобігає агрегації частинок не тільки у результаті броунівського руху, а й при пошаровій течії суспензії. Підвищення структурної η збільшує значення числа Рейнольдса та посуває трансформацію ламінарного режиму течії суспензії зі збереженням режиму «чистого зсуву» до вищих значень γ .

Структурний чинник виникає при перекритті граничних сольватних шарів дисперсійного середовища. Стеричне відштовхування частинок виникає при перекритті адсорбційних шарів ПАР чи поліелектролітів. Стерична компонента тиску, що розклинає, складається з двох компонент, які проявляються при різних відстанях між частинками. Якщо відстань між частинками більша, ніж товщина адсорбційного шару, але менша, ніж дві його товщини, то стерична взаємодія виникає в результаті взаємного проникнення шарів. Якщо ж відстань між частинками менша за товщину адсорбційного шару, то в результаті стиснення адсорбційних шарів відбувається їх пружна взаємодія.

Крім адсорбційної та стеричної компонент розклинаючого тиску в системах, на поверхні частинок яких є розвинені сітки ПАР або поліелектролітів на стійкість може вплинути ентропійний фактор. Існує кілька теорій його виникнення, ось основні [82]:

- 1) Кінці ланцюгів і петлі адсорбованих молекул ПАР і полімерів, що знаходяться в дисперсійному середовищі, можуть здійснювати мікроброунівський рух;

2) При зближенні частинок, на поверхні яких адсорбовані макромолекули, зменшується кількість конформацій, що здійснюються гнучкими ланцюгами стабілізатора, що призводить до зниження ентропії, а отже, до підвищення вільної енергії;

3) Стабілізація здійснюється осмотичними силами в адсорбційних шарах, тобто присутність адсорбованих гідрофільних (ліофільних) макромолекул забезпечує осмотичний тиск і приплив дисперсійного середовища у міжчастинковий простір.

З вищесказаного випливає що адсорбційний, стеричний та ентропійний фактори стійкості проявляються в основному у системах, стабілізованих ПАР або високомолекулярними сполуками. Такий спосіб стабілізації є досить перспективним, оскільки у такому випадку можна цілеспрямовано змінювати властивості поверхні частинок за допомогою ПАР та поліелектролітів. Цим самим можна регулювати у бажаному напрямку колоїдні властивості всієї системи.

Стабілізація за допомогою "стеричного" або структурно-механічного ефектів, викликаного присутністю великих молекул на межах розділу досить давно відома та широко застосовується. Особливо важливою є її ефективність при стабілізації концентрованих колоїдних дисперсій, оскільки суспензії та емульсії особливо широко застосовуються у висококонцентрованому вигляді, а броунівський рух у таких системах майже повністю відсутній і не забезпечує самодиспергування.

Кількісна теорія стеричної стабілізації представлена низкою робіт, котрі є напівемпіричними та емпіричними наближеннями експериментальних даних. Як приклад – дослідження [126–128]. Це накладає обмеження на їх використання та не сприяє узагальненням. Питання, які саме методики та речовини слід застосовувати у конкретних концентрованих системах, залишається відкритим. У випадку стабілізації частинок вугілля це ускладнюється його переважно гідрофобною поверхнею, взаємодія якої з водорозчинними поліелектролітами є нестабільною. Без поверхневої модифікації вугілля, скерованої на гідрофілізацію,

часто не обійтися. Відомо що одні й ті ж самі макромолекули можуть викликати стабілізацію при високій концентрації та сенсibiliзацію при низькій концентрації. У концентрованих системах на відміну від розбавлених формування стеричних та структурних перепон залежить від параметрів частинок, як геометричних, так і фізико-хімічних [126]. Але де проходить межа між цим переходом для різних систем у загальному вигляді невідомо. Тому кількісна застосовність сучасних теорій стеричної стабілізації обмежена. Вірогідно, що адсорбційна взаємодія між частинками дисперсної фази та молекулами стабілізаторів на фоні варіацій властивостей дисперсійного середовища, очевидно, є ключовим фактором механізму структурно- механічного захисту. Це впливає з впливу властивостей дисперсійного середовища на активність різних стабілізаторів. Але невідомо у загальному вигляді які кількісні величини адсорбції є достатніми? Яка оптимальна хімічна будова ПАР для використання їх як стабілізаторів та диспергаторів? Який вплив дисперсійного середовища, зокрема його ϵ та ρ ? Морфологія, геометрія та гранулометричний розподіл частинок дисперсної фази? Хімічним особливостям перебігу феноменів у дисперсних середовищах взагалі не приділяється достатньої уваги на фоні вивчення фізичних аспектів, оскільки врахування хімічних взаємодій дуже ускладнює й без того досить громіздкі теоретичні викладення.

Окрім статичних параметрів стабілізації концентрованих дисперсій слід враховувати й динамічні параметри, оскільки система повинна не тільки зберігати колоїдну стабільність у статичних умовах при зберіганні, а й бути стійкою до динамічних навантажень. Це важливо, оскільки крім КВП водовугільні суспензії можуть слугувати основою ще одного інноваційного підходу [5, 6, 149, 150]. Транспортування вугілля від місця його видобування (шахти, кар'єри у випадку місцевого вугілля та порти у випадку імпортного вугілля) до місця використання є серйозною технологічною та екологічною проблемою. Тому існує потреба в транспортній системі, яка є технічно зручнішою, екологічно чистою та

економічно дешевшою, ніж наявні звичайні транспортні системи, такі як залізниця, авто— та водний транспорт [150].

Гідравлічне транспортування твердих частинок у формі суспензії через трубопровід може бути альтернативним способом постачання на великі відстані. Оскільки у промислових енергогенерувальних установках вугілля спалюється у дрібнодисперсному вигляді то вигідно доставляти його у вигляді суспензії по трубопроводах. Вартість транспортування твердої речовини по трубопроводу часто менша ніж $1/5$ вартості транспортування такої ж кількості твердої речовини залізницею чи автотранспортом. Крім того, трубопровідна система використовує лише близько 20–25% енергії автомобільного транспорту [150].

У випадку використання органовмісних стічних вод для транспортування є можливість комплексного розв'язання екологічних проблем. Такий підхід є бажаним оскільки замість забруднення чистої води для транспортування використовуються рідкі відходи, що сприяє охороні водних ресурсів та зменшує техногенне навантаження на довкілля.

Однією з основних проблем гідравлічного транспортування суспензій є отримання сприятливої поведінки потоку КВП з погляду споживання енергії, втрати напору на тертя та вартості енергії. Вкрай важливою є й стабільність суспензії у часі та при різних швидкостях транспортування, особливо коли велика маса КВП переміщується на великі відстані. Тут важливу роль у прогнозуванні поведінки потоку в трубах відіграють реологічні дослідження. Наведені вище приклади показують, що збільшення вмісту твердої речовини у воді викликає перехід від ньютонівської до неньютонівської поведінки течії, що призводить до збільшення в'язкості. Їх цінність у вивченні дисперсних систем у динамічних умовах.

Вплив розміру частинок на реологію суспензії розглядався раніше, і було встановлено, що суспензії з дрібними частинками демонструють вищу η і що додавання більш грубих частинок у суспензію з дрібними частинками знижує η суспензії [17, 20]. Однак тенденція частинок до осідання зростає зі збільшенням

концентрації грубих частинок. Тому існує обмеження на додавання грубих частинок у суспензії дрібних частинок для контролю в'язкості стабільної суспензії. З іншого боку, регулювання властивостей високо наповнених дисперсій можливе за допомогою добавок субмікродисперсних частинок, які маючи розгалужену активну поверхню забезпечують формування у концентрованих дисперсії стійких просторових структур, що забезпечують фіксацію частинок дисперсної фази та підвищують колоїдну стабільність. У цій якості може бути перспективним використання глинистих мінералів та субмікронного карбону.

1.7 Характеристика та отримання субмікронних карбонових частинок для модифікації властивостей концентрованих дисперсних систем за допомогою плазмохімічної обробки.

Карбонові мікро- та наноструктури перебувають у фокусі наукової уваги в останні 35 років починаючи з відкриття фулеренів шляхом плазмового випаровування карбонових препаратів [151] оскільки ці матеріали є дуже перспективними для багатьох галузей науки та промисловості. Карбонові нанотрубки відкриті у 1991 році у сажі [152] показали, що цей клас алотропних видозмін карбону не є екзотичним феноменом, а може зустрічатися у широко розповсюджених вуглецевмісних матеріалах.

Хоча графен давно відомий як 2-D компонента 3-D структури графіту та описаний у теоретичних роботах [153, 154] поштовхом до інтенсифікації досліджень у цій галузі було відкриття способів отримання 2-D шарів шляхом ексfolіації високовпорядкованого лускатого графіту. Уперше проблема отримання, ідентифікації та вивчення властивостей графену була успішно вирішена у [155]. Пізніше було запропоновано й інші способи його отримання. Перепоною до широкого використання графену є все ще його висока вартість, хоча вона має тенденцію до здешевлення, та відчутна непередбачуваність властивостей матеріалів, отриманих різними способами.

Карбонові мікро- та наноструктури до яких відносяться фулерени, графен, оксид графіту, карбонові нанотрубки, терморозширений графіт завдяки поєднанню цінних технічних властивостей широко вивчаються та мають перспективи застосування у багатьох галузях промисловості. Попри велику кількість методів, запропонованих для отримання карбонових мікро- та наноматеріалів, проблема далека від остаточного вирішення. Традиційні підходи до отримання карбоновмісних наноструктур, що включають осадження з газової фази в інертних середовищах, термодеструкцію та ексfolіацію похідних графіту, не дозволяють отримати зразки зі стабільними властивостями [151]. Методи механічної ексfolіації, придатні лише для лабораторних досліджень через труднощі отримання бездефектного вуглецевого моношару, слабкої відтворюваності та контрольованості [155].

Одним з поширених способів синтезу карбонових структур є випаровування графіту під дією високої температури. Ці методи базуються на використанні дугового розряду у газовій фазі [156] або термодеструкції за допомогою лазера [157]. Перший спосіб інтенсивніший, але й більш енерговитратний. Ці способи потребують складного прецизійного обладнання, дорогих лазерних установок. Витратними матеріалами є інертні гази високого ступеня очищення. Тому для отримання карбонових наноматеріалів все частіше застосовують плазмовий або дуговий розряди у рідкій фазі або в атмосферних умовах [158, 159]. У цих процесах анод з графіту диспергується у рідку фазу шляхом електроерозії. В роботі [158] джерелом карбонових субмікронних частинок є простий олівець з графітовим стрижнем. При такому способі витрачається графіт, котрий вже є карбоном, але недиспергованим. На жаль, використання погано очищеного графіту як аноду не дає хороших результатів. Усі ці технології мають суттєві недоліки: складний робочий процес, використання токсичних прекурсорів і низький вихід вуглецю та слабка відтворюваність. Тим часом джерелом карбону може слугувати й рідка фаза [160]. Гідротермальний процес має перевагами низьку вартість, м'які умови приготування та відсутність потреби в інертних

середовищах, шкідливих органічних розчинниках, ПАР і каталізаторах, і, таким чином, є одним із перспективних інноваційних методів отримання субмікронного карбону. Якщо у дисперсійному середовищі є органовмісні компоненти, то під впливом чинників плазмового факела вони можуть трансформуватися до чистого карбону [161–162]. Процес формування та конденсації нової фази, відомий у колоїдній хімії для отримання колоїдних дисперсій різної природи [80], можна адаптувати й для генерації високодисперсних карбонових матеріалів. При цьому отримання чистого графену, нанотрубок тощо не обов'язкове та й утруднене через високу реакційну та адсорбційну здатність конденсованої фази. Але для стабілізації КВП це не є перешкодою, а часто навіть є перевагою, оскільки дозволяє проводити поверхневу модифікацію прямо у рідкій фазі.

Плазмові технології досить широко застосовуються у процесах водоочищення та водопідготовки. Є досить багато оглядових робіт з плазмохімічних технологій, наприклад [163–168]. Але досліджуються в основному саме процеси деструкції забруднень в апаратах різної конструкції, а характеристики та застосування карбонових частинок, як одного з результатів деструкції залишаються поза увагою більшості дослідників. Тим часом застосування високотемпературної плазми ($T = 3000 - 8000 \text{ K}$) може слугувати перспективним способом кондиціонування дисперсійних середовищ у разі використання органовмісних стічних вод для приготування КВП.

В Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України (ІКХХВ) запропонована та розробляється методика отримання вуглецевих субмікронних частинок шляхом плазмового очищення стічних вод. Ряд органічних компонентів, що містяться в них, зокрема барвники містять у своїй структурі ароматичні структури з конденсованих бензольних кілець. У процесі плазмової обробки у водному розчині з цих речовин формується нова фаза, що містить каркас двовимірних шарів із sp^3 -гібридизованих атомів карбону. Наявність високополярного середовища (вода з розчиненими солями) створює адсорбційно-сольватні шари на поверхні новосформованої фази, стабілізує їх

агрегативну та коагуляційну стійкість і не дозволяє утвореним вуглецевим моношарам формувати конгломерати, укрупнюватися та коагулювати [169].

Поряд із формуванням наноструктур відбуватиметься очищення та знезараження стічних вод і забезпечується отримання додаткової кількості теплової енергії, що виділяється в процесі термодеструкції органічних забруднень.

Під час плазмохімічної обробки, відбувається комбінований вплив електричного поля, температури й УФ - випромінювання на об'єкт обробки (рис. 1.2). Це призводить до розкладу молекул води під час роботи плазмохімічного реактора з утворенням та рекомбінацією різноманітних радикалів та формування високоактивних проміжних сполук. Механізм реакцій утворення вільних радикалів ґрунтується на утворенні в розчині від плазми вільних електронів e^- , електромагнітного випромінювання (β - та γ -), фотокаталізу. Це призводить до генерації $H^\bullet$ та $OH^\bullet$ іонів внаслідок дисоціації, іонізації та коливально обертальне збудження молекул H_2O :

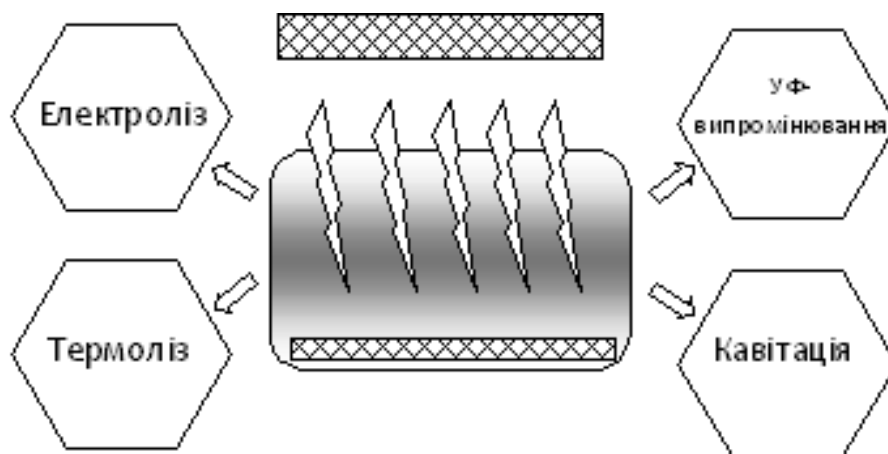


Рисунок 1.2. Основні чинники плазмохімічної обробки.

Основні реакції генерування та рекомбінації радикалів наведено нижче [169, 170]:





Вільні радикали рекомбінуючих між собою та іонами, присутніми у водному розчині дають активні сполуки H_2O_2 , O_2 , H_2 за наступними схемами:



Реакції 1.15–1.26 та деякі інші виникають і при дії на H_2O УФ- випромінювання, електромагнітного випромінювання (β - та γ -), фотокаталізу. З ними пов'язані основні механізми деструкції складних органічних молекул забруднень, які є у стічних водах.

Як видно із вищенаведених реакцій збуджені молекули H_2O можуть утворювати активні радикали. Контакт плазми з рідкою фазою призводить до активних хімічних перетворень в розчині. Найпростішим способом реалізації плазмохімічного методу є спосіб прямого розряду. При цьому електроди занурені в рідку фазу і плазмовий факел утворюється між ними внаслідок високої різниці потенціалів. Якщо прикладене електричне поле одного з електродів досягає ~ 1 МВ/см, то утворюється розгалужений стримерний розряд, який поширюється в рідкій фазі [171]. Границя розділу фаз плазма – рідина є джерелом активних форм кисню. Можливі також варіанти формування O_3 та H_2O_2 . Плазмовий розряд також створює ударні кавітаційні хвилі та УФ- випромінювання, які можуть стимулювати деструкцію та, зрештою, руйнування навіть дуже стійких органічних компонент розчину. Частина вільних радикалів рекомбінує з утворенням води та виділенням тепла, проте в присутності реакційноздатних компонентів розчину вільні радикали реагують і з ними. Процес має

нестационарний характер, відбуваються як реакції окиснення, так і відновлення. В результаті молекули забрудників зазнають трансформацій, що супроводжуються зміною і руйнуванням їх структури, розкладання одних і формуванню інших напівпродуктів. Деструкції також сприяє нагрівання розчину й утворення реакційноздатних частинок в розчині внаслідок інтенсивного УФ-випромінювання плазмового факела.

У органоводних середовищах трансформація карбонвмісних забруднень внаслідок локальної нестачі окисників або відновників та/або через попадання напівпродуктів розкладу у холодну частину плазмохімічної комірки веде до неповноти випалювання карбону у вигляді CO_2 . Формується значна частина субмікронного карбону. Це вигідно, як для зниження токсичності небезпечних органічних полютантів, котрі не попадають у КВП і, надалі не контактують з обслуговим персоналом, так для поліпшення експлуатаційних властивостей суспензії паливного призначення.

Варіюючи параметри плазмохімічного процесу та конструкції плазмохімічних модулів можна підібрати умови, за яких значна частина органічної компоненти буде трансформуватися у субмікронні карбонові частинки. Досліджень у цьому напрямку поки що недостатньо для визначення оптимальних умов цього процесу. Але перспектива оптимізації стабільності та плинності КВП за допомогою субмікронного карбону є досить привабливою.

1.8 Електроремедіація гальванічного шламу та утилізація відпрацьованих продуктів

Відходи техногенного походження, зокрема шлами гальванічного виробництва є великою проблемою для довкілля. За своєю природою це високонаповнені суспензії. Утилізація їх ускладнюються варіативним складом, значною обводненістю на фоні низької гідралічної проникності. Відомо досить багато способів їх утилізації [172–181]. Пряме використання їх у промисловості обмежується їх екотоксичністю через високий вміст важких металів [179]. Їх

видалення проводять гідрометалургійними методами [171,175,177] з подальшим електролізом отриманих розчинів вилуговування [175, 178]. До цього часу досить широко застосовується іммобілізація токсичних відходів у будівельні матеріали [175,177, 181, 183] з попередньою термічною обробкою мікрохвильовим випромінюванням [173, 174]. Завдяки досить високому вмісту важких металів, ці відходи можна розглядати як їхнє вторинне джерело і, перш ніж утилізувати їх у будь-який спосіб – шляхом пірометалургійного перетопу, іммобілізації або використання як добавок у будівельні вироби, доцільно провести попереднє вилучення важких металів [177, 179]. Екстракцію металів із розведених розчинів можна проводити за допомогою спеціальних режимів електродіалізу. Великою проблемою є, однак, отримання таких розчинів. Через низьку гідравлічну проникність гальванічних шламів на фоні високої обводненості та значного вмісту баластних речовин їх вилуговування часто неефективне та вимагає витрат реагентів. Метод двостадійного гідрометалургійного вилучення металів зі шламу – шляхом кислотного вилуговування сполук металів, з подальшим електроосадженням металу на електроді з вилуговувального розчину, характеризується істотними недоліками – великою витратою реагентів з утворенням вторинних стічних вод. Для практично повного вилуговування Cu (до 99%) необхідно не менше ніж 5-кратний надлишок розчину до маси шламу, а для електроосадження Cu в чистому вигляді з розчину, що вилуговує, потрібно близько 5 кВт·год/кг електроенергії [171, 181].

Проблему можна вирішити за допомогою електроремедіації [184]. Вилуговування відбувається завдяки інтенсифікації електроосмосу та електроміграції у порах концентрованої суспензії гальванічного шламу. Однак, електрокінетичне очищення для цього практично не застосовується. Тим часом у багатьох випадках кислотне вилуговування можна проводити без витрат реагентів оскільки H^+ або OH^- – іони є продуктами електродних реакцій під час електроремедіації [186]. Для ефективного застосування електроремедіації слід враховувати всі особливості формування високонаповнених дисперсних систем,

оскільки такі параметри як пористість, звивистість, склад, концентрація та розмір частинок дисперсної фази, рН дисперсійного середовища визначають ефективність електроре mediaційної технології [184, 187].

Підсумовуючи наведене можна зауважити, що оскільки гальванічні та глиновмісні шлами є гідрофільними, то, з погляду фізико-хімічної механіки, основні проблеми їх перероблення лежать у площині їх кондиціонування для вилучення з них цінних компонентів та для зменшення їх шкідливого впливу на довкілля. Перспективним у цьому відношенні може бути електроміграційне вилучення Cu та ряду інших кольорових металів з дисперсійного середовища, що безпосередньо контактує з твердим шламом. Електроміграційне вилучення Cu, Ni, Zn найефективніше може бути здійснено за принципом електрокінетичного очищення дисперсії при незначному попередньому зволоженні шламу [188, 189].

1.9 Висновки до розділу 1

Проблема отримання, стабілізації та регулювання фізико-хімічних властивостей висококонцентрованих дисперсій із різним ступенем гідрофобності є однією з фундаментальних колоїдно-хімічних задач, що має як вагоме теоретичне, так і прикладне значення.

Хоча формування та стабілізація висококонцентрованих дисперсних систем уже давно є предметом досліджень у сфері колоїдної хімії, більшість наукових праць акцентує увагу переважно на класичних підходах. Ці підходи базуються на концепціях, розроблених протягом останніх 50–70 років, зокрема працях Бінгама, Ребіндера, Шведова, Ейнштейна та інших дослідників. Попри великий обсяг накопиченого теоретичного та експериментального матеріалу, стверджувати про повне розуміння реологічної поведінки структурованих систем передчасно. Численні аспекти, зокрема механізми структуроутворення у багатокомпонентних системах, залишаються недостатньо вивченими.

У концентрованих високонаповнених системах тепловий (броунівський) рух

істотно обмежений і не може забезпечити агрегативну та седиментаційну стійкість. Для багатокомпонентних систем (наприклад, сумішей різних типів вугілля, нанокарбону, мінеральних добавок, ПАР тощо) відмінності в природі фазових компонентів створюють значні труднощі в розробці універсальних принципів стабілізації й регулювання реологічних властивостей. Особливої уваги заслуговує недостатньо досліджене застосування сучасних реагентів, зокрема поверхнево-активних речовин (ПАР) на основі заміщених силоксанів. Ці речовини мають низьку токсичність, високу хімічну інертність і стабільність у широкому діапазоні фізико-хімічних умов, що робить їх перспективними для модифікації поверхні частинок у КВП та інших дисперсних системах.

Перспективним напрямом регулювання властивостей колоїдних систем є також використання мікро- та нанодисперсних карбонових матеріалів (наприклад, шунгіту, пірокарбону, графену, вуглецевих нанотрубок). Завдяки високій поверхневій активності й здатності до утворення структурованих систем, вони сприяють підвищенню стабільності та покращенню реологічної поведінки концентрованих водовугільних суспензій.

2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкти дослідження

2.1.1 Характеристика зразків вугілля та субмікронних матеріалів, використаних для приготування концентрованих дисперсних систем

Як дисперсну фазу суспензій застосовувалися такі зразки вугілля: марка "Б" (Дніпровський басейн, ДХК "Олександріявугіль", Протопопівське розріз), марка Г, марка "ДГ" і "П" (Донецький басейн, ДХК "Луганськвугіль", шахта Пролетарська і шахта ім. Артема), марка "А" (Донецький басейн, ДХК "Свердловантрацит", шахта ім. Свердлова). Елементний аналіз вугілля наведено в табл. 2.1. Під елементним складом у хімії вугілля розуміють вміст основних елементів – С, Н, О, N та органічної S – у його органічній частині. Утворюючи складні за молекулярною будовою речовини, перелічені елементи є у всіх видах твердих горючих копалин. Крім них, до складу органічної маси вугілля входять Р і деякі рідкісні елементи, зміст яких зазвичай не перевищує тисячних, а іноді й мільйонних часток відсотка.

Основні хімічні елементи, які входять до складу вугілля це карбон, кисень, водень, азот та сульфур.

Фізико-хімічні характеристики зразків вугілля є орієнтовними та можуть зазнавати коливань у межах 3–5% через притаманну цьому об'єкту неоднорідність. Особливістю антрациту, як об'єкту дослідження є значний розбіг його материнської зольності, який для різних зразків коливався від 0,7 до 12,7%.

Таблиця 2.1. Елементний аналіз вугілля та МНК.

Марка вугілля	С	Н	N	О	S
Д	70,7	7,1	1,2	18,7	2,3

продовження таблиці 2.1

ДГ	72,5	7,3	1,3	15,9	3,0
Г	76,2	4,9	1,1	13,7	4,1
П	88,5	3,8	0,67	5,33	1,7
А	95,7	2,3	0,4	1,1	0,5
МНК	96,1	1,8	0,2	1,8	0,1

Кількість кисню, як правило, розраховується по різницях. Вміст С зростає від 60 % у бурому вугіллі до 98% в антрацитах (рис 2.1).

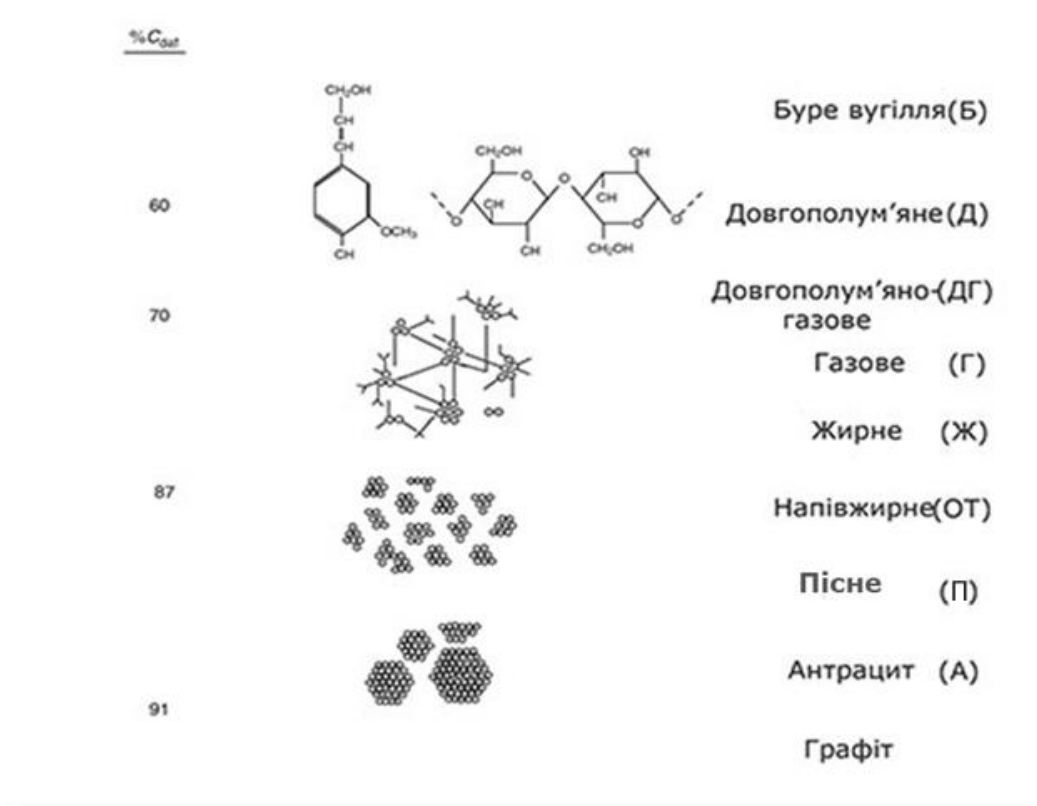


Рис. 2.1. Залежність будови вугілля від ступеня метаморфізму [190].

Концентрація Н в гумусовому вугіллі змінюється від 1,3 до 6,5 %, у бурому вугіллі — від 4 до 6,5 %, у кам'яному — від 3,5 до 6 % і в антрацитах — від 1,3 до 3 % та істотно залежить від їхнього петрографічного складу: збільшується зі зростанням кількості ліптиніту і зменшується у фюзинітових різницях.

Максимальна концентрація водню (до 7,5–10,5%) відзначається в сапропелітовому вугіллі.

Вміст О у вугіллі наступний %: бурі – 20-30, кам'яні – 2-18, антрацити – 0,1-2. Концентрація N в гумусовому вугіллі змінюється від 0,3 до 3,0 % [104].

S присутня в трьох типах сполук – сульфідах (в основному марказит і пірит), органічних речовинах (тіофен та ін.) і сульфатах (гіпс). Співвідношення її у вугіллі у формі неорганічних та органічних сполук коливається в широких межах. Вугілля, що залягає в басейнах України, відрізняється високим вмістом S (> 1,5 %). Зокрема, у вугіллі окремих басейнів її кількість варіює у таких межах, %: Дніпропетровському – 3,5-5; Донецьком – 1,5-4,5; Львівсько-Волинському – 2,5-4,5.

Як глинисті мінерали використовували монтморилоніт Черкаського $[(Ca_{0,12}Na_{0,03}K_{0,03})_{0,18}(Al_{1,39}Mg_{0,13}Fe_{0,44}^{3+})_{1,96}[(Si_{3,88}Al_{0,12})_{4,0}O_{10}](OH)_2 \cdot 2,6H_2O]$, гідрослюду Закарпатського та каолініт Просянівського $[Ca_{0,05}(Na,K)_{0,01}](Al_{3,87}Fe_{0,08}^{3+}Mg_{0,05})(Si_{3,99}Al_{0,01})O_{10}(OH)_8]$ родовищ.

Як шлам гальванічного виробництва у дослідженнях було використано відходи ВО «Електронмаш» м. Київ. Основними складниками шламу є 38,6 % Fe та 9,8% Cu в основному у вигляді гідроксихлоридів змінного складу. Шлам також містить до 1% Ni, Zn, Cr, силікати та алюмосилікати. Вологість шламу складала 30% і залежно від умов експерименту регулювалась додаванням дистильованої води або розчинами реагентів-інтенсифікаторів.

Об'єктом дослідження середовищ різної полярності слугували водоспиртовугільні суспензії на основі вугілля родовищ України. Використовували аліфатичні спирти – етанол, н-пропанол, ізопропанол, ізобутанол, ізопентанол. Вибір їх обумовлений їх широким застосуванням в якості промислових розчинників, компонентів побутової хімії, також ці алкоголі складають основну частину сивушних олив. На додачу спирти різної будови та структури добре змішуються як з водою, так і з органічними компонентами, тому

є прийнятними речовинами для варіювання ліофільно-ліофобних характеристик дисперсійних середовищ. Їх характеристики наведено у табл.2.2.

Таблиця 2.2. Діелектрична проникність ϵ та густина $\rho_{20^\circ\text{C}}$ води та спиртів.

речовина	ϵ	$\rho_{20^\circ\text{C}}$, г/см ³
вода	80,4	0,998
етанол	24,3	0,789
ізопропанол	18,3	0,785
ізобутанол	18,7	0,803
ізопентанол	15,3	0,812

Дисперсійним середовищем також слугували промислові органовмісні стічні води, склад яких наведено в табл. 2.3. Зразки є відпрацьованою змащувально-охолоджуючою рідиною (ЗОР), рідким відходом технології обробки деталей рухомого складу електротранспорту металорізними верстатами на ДВРЗ м. Київ.

Таблиця 2.3. Склади органовмістних стічних вод, використаних у складах КВП

Компонента	Концентрація компоненти, мг/дм ³	
	зразок 1	зразок 2
pH	8,90	8,94
Cl ⁻	47,0	8,0
SO ₄ ²⁻	18,0	14,4
Na	12,0	9,3
Ca+Mg	41,5	56,7
дизельне пальне + моторні оливи	12700	15200

продовження таблиці 2.3

етилацетат	4570	3010
АЕРD-WOX	470	440
AMP-100	180	175
неонол-9-12	760	620
ХСК	20850	23500

Зразки характеризуються низькою мінералізацією, слабо лужним середовищем. Нафтопродукти, неонол-9-12 та етилацетат надходять у результаті промивки готових деталей, добавки АЕРD-WOX та AMP-100 містять у своєму складі аліфатичні аміноспирти та є антикорозійними компонентами ЗОР. Показники хімічного споживання кисню в межах 20850 – 24600 мг О/мг, що характеризує ці рідини, як сильно забруднені органічною компонентою.

Дисперсійними середовищами також слугували стічні води спиртзаводу (1), які містять сивушні масла, стічні води після промивання автомобільного скла (2) і модельні розчини (3,4), які містять аліфатичні алкоголі – ізопропанол і ізобутанол, широко представлені в рецептурах побутової та промислової хімії (табл.2.4).

Таблиця 2.4. Зразки дисперсійних середовищ, які використовувалися для приготування КВП

Концентрація компоненти, мг/дм ³	Зразки дисперсійних середовищ			
	1	2	3	4
-SO ₄ ²⁻	3,5	–	2,8	2,7

продовження таблиці 2.4

-Cl ⁻	1,8	—	4,5	4,8
-CO ₃ ²⁻	—	490		
пентанол-2	11340	—	—	—
пропанол-2	350	8280	12460	—
бутанол-2	980	—	—	10860
оцтова кислота	550	—	—	—
етанол	320			
морфолін	—	79	—	—
pH	4,84	8,71	6,88	6,83

Інші варіанти органовмісних промивних розчинів представлено у табл.2.5.

Таблиця 2.5. Склад органовмісних стічних вод, використаних для приготування КВП.

Концентрація компоненти, мг/дм ³	№ зразка	
	1 (pH=5,4)	2 (pH=9,3)
SO ₄ ²⁻	260	25
Cl ⁻	1275	87
CO ²⁻		280
CH ₃ COOH	21,5	
дизельне пальне		12,6
толуол		1,1
бутанол-2	5,3	
пропанол-2	1,8	
пентанол-2	7,6	
Також зразки містять < 5 мг/дм ³ ПАР (ROKAnol NL6). ROKAnol NL6 є неіоногенною ПАР з групи етоксильованих жирних спиртів.		

Об'єктом дослідження були також рідкі відходи цеху поточного та капітального ремонту електрообладнання рухомого складу електровозного депо м. Київ. Стічна вода складається з відпрацьованих змащувально-охолоджувальних рідин на основі естерів жирних кислот, промивних та травильних розчинів. Хімічний склад стічної води до та після плазмохімічної (ПО) та електродіалізної обробки (ЕД), наведено у табл. 2.6. рН вхідного розчину – 4,3–4,5.

Таблиця 2.6. Концентрація компонентів у стічній воді до і після обробки плазмою.

Розчин	ХСК	Соле вміст	Cu^{2+}	Na^{+}	$\text{Ca}^{2+} +$ Mg^{2+}	Fe^{3+}	Cl^{-}	SO_4^{2-}
	мг/дм ³							
Вхідний	7450	2,94	973	161	108	78	924	288
Після ПО	454	2,05	642	143	98	57	690	278
Після ЕД	20	0,21	8	35	43	3	70	44
	мг-екв/дм ³							
Вхідний			15,3	7,0	5,4	1,4	26,0	3,1
Після ПО			10,1	6,2	4,8	1,0	19,4	2,9

2.1.4 Характеристика хімічних добавок для регулювання властивостей висококонцентрованих дисперсних систем

Як диспергатори, пластифікатори, емульгатори та стабілізатори використовували ряд хімічних речовин, формули яких наведено у табл. 2.7.

Таблиця 2.7. Хімічні сполуки, застосовані для модифікації поверхні.

Назва сполуки	Хімічна будова
Лігносульфонат Na (Chinnao Chem GJ. CAS 8061-51-6)	
Сульфонафталінформальдегіди: (СНФ) ДФ – дофен ТУ.У В.2.7.-02494868-001-98; НФ (ООО “Пігмент-Днепр”, ГОСТ 6848-79); СПНФ – супронафт (ООО “Пігмент-Днепр”. ТУ 5745-004-589855443); С-3 – (ООО “АКИВ”. ТУ 5870-005-58042865-05)	
Сульфомеламінформальдегід (СМФ) Melment F10 (BASF)	
Полікарбоксилати (ПК) Melflux F1610 (BASF)	
(AMP) CAS: 124-68-5 (DOW Chemical) (AEPD) CAS:115-69-5 (DOW Chemical)	2-аміно-2-метил-1-пропанол, 2-аміно-2-етил-1,3-пропандіол
КМЦ (карбоксиметилцелюлоза)	$[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2COOH)_x]_n$, де $x = 0,08-1,5$

продовження таблиці 2.7

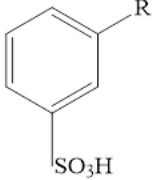
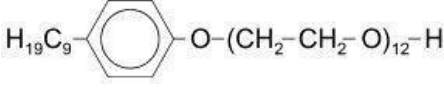
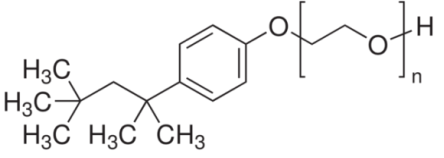
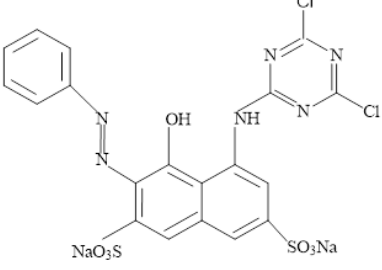
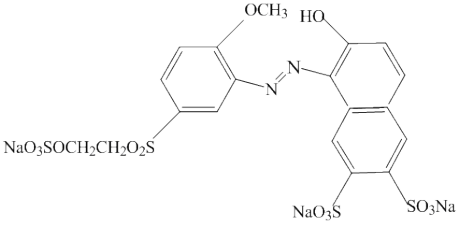
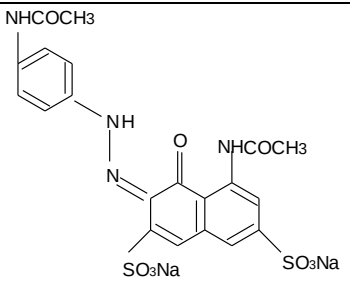
DS-602 – сополімер полідіалкілсилоксану й ефіру поліоксіалкілену (DOW Chemical).	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{OH}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{R}_2 \end{array} \left\{ \begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{R}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \backslash \\ \quad \text{O} \end{array} \right\}_n \text{H}$
Тергитол 15-S-n (DOW Chemical) CAS: 84133-50-6	Етоксильовані вторинні спирти, де n=5, 7, 9, 15 (ступінь етоксильовання)
Алкілглікозид BG-10 (DOW Chemical) CAS: 111-87-5	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{-O-(CH}_2\text{)}_{(7-9)}\text{-CH}_3$
BC-10 (DOW Chemical)	$(\text{CH}_3)_2\text{N}=(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)\text{R}$, де R – вуглеводневий радикал $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$.
Лаурилсульфат Na (SLS) CAS: 151-21-3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$
Лауретсульфат Na (SLES) CAS: 9004-82-4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3\text{Na}$
OE-OP – (Genapol PF-80, Clariant, Германія)	співполімер оксиду етилену і пропілену

Реагенти застосовували без попередньої підготовки, оскільки в такому вигляді вони застосовуються у промисловості.

Як матеріал електродів та завантаження (насадки) у експериментах з плазмохімічної та електрокінетичної обробки використовували електротехнічний графіт марки А (ГОСТ 17022-81), а також Pt, Cu, Fe, Ti, Ni, W. Як катод і анод при отриманні оксиду графіту використовували кристалічний графіт марки ГЕ-3 (ГОСТ 17022-81).

У процесах плазмохімічної конверсії та отримання субмікронного карбону застосовували наступні реагенти (табл. 2.8):

Таблиця 2.8. Хімічні речовини, використані при вивченні плазмохімічної конверсії та отримання карбонових субмікронних матеріалів.

Тип забрудника	Забруднювальна речовина	Примітки
Аніоноактивні ПАР		АБСК, де R – вуглеводневий радикал C ₁₂ -C ₁₄ .
Неіоногенні ПАР		Оксиетильовані алкіл феноли (Неонол АФ 9-12, ОП-10)
		Triton X-100, CAS: 9002-93-1
Барвники		Активний червоний 6CX Procion red MX-5B, Sigma-Aldrich CAS: 17804-49-8
		Активний помаранчевий ЖТ Orange GT, λ _{макс.} = 478 нм
		Активний фіолетовий 7 CAS: 4321-69-1
Гумінові речовини	Гумат натрію	

2.2 Методи та методики дослідження

2.1.1 Отримання дисперсних фракцій для приготування КВП

Дезінтеграція вугілля та інших матеріалів для дисперсної фази проводилася за допомогою кульового млина. Для отримання КВП проводилася гомогенізація порошку вугілля з дисперсійним середовищем способом мокрого помелу у кульовому млині тривалістю 20-25 хв. Дисперсійним середовищем слугувала дистильована вода або органовмісні середовища. Мокрий помел вели до одержання частинок розміром $< 0,25$ мм. Добавки хімічних реагентів та субмікронного карбону вводили перед мокрим помелом.

Пірокарбон автошин у порівнянні з вугіллям є більш тонкодисперсним та гідрофобним. Переважна більшість частинок має субмікронні розміри, тому оптимальним методом його збагачення була масляна агломерація. До основних переваг метода масляної агломерації відносять високу селективність при розділенні частинок > 100 мкм, що враховує широкий діапазон зольності збагаченого матеріалу.

Спочатку пірокарбон змішували з технічною водою протягом 1 хв за допомогою лопатевого змішувача. Додавали рідку фракцію піролізу автошин в кількості 10 % до маси вуглецевого залишку і перемішували ще 6 хвилин. В результаті турбулізації пульпи відбувається утворення пірокарбонових агрегатів, які ущільнюються в гранули сферичної форми. При цьому зольність концентратів не перевищувала 10-12 % мас, що задовольняє технологічним нормам і дозволяє їх використовувати для приготування КВП. Одержаний концентрат з гранулами 2-3 мм відділяють на ситі з комірками 0,5 мм від води та мінеральних домішок.

Потім проводили мокрий помел у кульовому млині тривалістю 5-10 хвилин із додаванням хімічних реагентів. Мокрий помел вели до одержання частинок розміром $< 0,25$ мм.

Глинисті мінерали очищали від домішок польових шпатів, кварцу, цеолітів наступним чином: попередньо подрібнену на шматки породу засипали в сулію з дистильованою водою у співвідношенні 1 : 100, ретельно перемішували і відстоювали протягом 4 - 24 годин залежно від природи мінералу. Після відстоювання воду з неосілими частинками зливали. Для кращого осадження до суспензії додавали 1М 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 при 80°C до постійної маси. Висушені зразки розтирали у фарфоровій ступці та просіювали крізь сито для отримання фракції < 0,25 мм.

2.2.2 Визначення електрокінетичного потенціалу матеріалу дисперсної фази

Вимірювання ξ -потенціалу шляхом вивчення електрофоретичної рухливості частинок вугілля не є достатньо точним. Частинки вугілля мають різну форму та значний розбіг за розмірами, тому відомі формули [80] для визначення ξ -потенціалу виходячи зі значень електрофоретичної рухливості частинок у випадку анізотропних частинок з варіаціями форми, густини та розмірів не дають достатньо точних результатів [188]. Тому для визначення ξ -потенціалу використовувалися вимірювання електроосмотичного потоку у діафрагмах, сформованих з матеріалу дисперсної фази [191]. Для отримання даних з ξ -потенціалу частинок дисперсної фази використовували установку зображену на рис. 2.2. При тривалих експериментах високодисперсне завантаження може руйнуватися з торців і просідати, а в порожнинах, що утворилися, можлива циркуляція розчину. Для мінімізації цих небажаних явищ завантаження цієї установки розташовується U-подібно. Довжина однієї секції 10 мм, діаметр робочої частини 12 мм. Максимальна довжина завантаження, що очищається (з урахуванням електродних камер) – 16 см. Кожна секція має вбудовані Ag-AgCl електроди, що дозволяють контролювати різницю потенціалів по довжині

установки під час проведення електрокінетичних експериментів. Токопідведення здійснювалося за допомогою платинових електродів, закріплених в електродних камерах. Замість поширених у практиці електроосмотичних вимірювань гелевих ключів для передачі напруги з електродів на завантаження використовувалися целофанові мембрани. При цьому через малу товщину целофану виключається електроосмотичний потік крізь такий ключ, матеріал має достатню міцність і стабільність у часі, високий гідродинамічний і низький омичний опір.

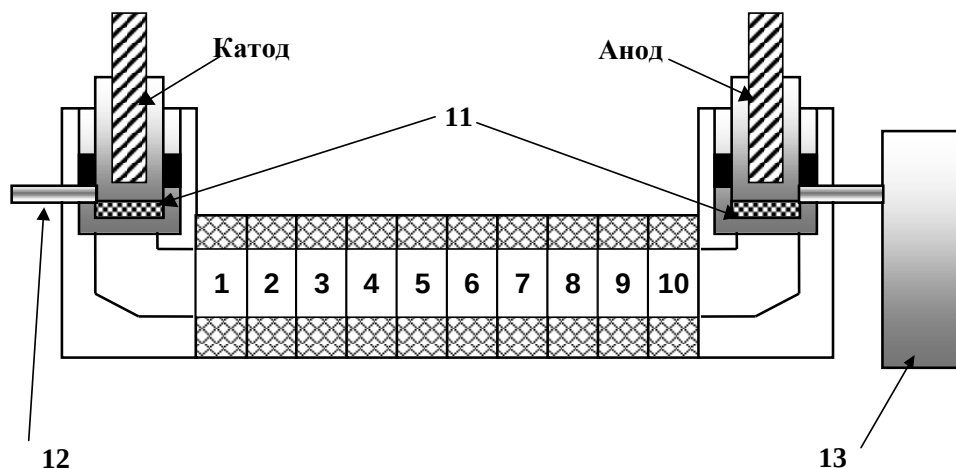


Рисунок 2.2. Схема лабораторної установки для вимірювання електроосмотичного потоку вугільної діафрагми:

1– 10 – секції, котрі заповнюються зі сформованою з вугільного порошку пористою діафрагмою (кількість секцій може варіюватися залежно від кількості вугілля та цілей експерименту);

11 – мембрани з негідрофобізованого целофану;

12 – градуйований капіляр для вимірювання електроосмотичного потоку;

13 – сполучний резервуар для подачі фонового електроліту в електродну камеру.

Це забезпечує надійну герметизацію та достатню напругу живлення, а також виключає витік електроліту та паразитний електроосмотичний транспорт, який за певних умов може відбуватися крізь гелеві ключі. Електродні камери забезпечені входними та вихідними патрубками, що дозволяють залежно від умов

експерименту здійснювати прокачування розчинів або проводити вимірювання електрокінетичного потоку шляхом вимірювання швидкості бульбашки в капілярі. Фіксація зібраної установки здійснюється за допомогою струбцини.

Для живлення установки використовували або гальваностатичний ($I = \text{const}$) або потенціостатичний ($U = \text{const}$) режими. Для досліджень очищення у потенціостатичному режимі використовували джерело живлення ВСА-6Д. Для вимірювання в гальваностатичному режимі використовували джерело живлення постійного струму типу Б5-50.

Контроль напруги здійснювали з використанням універсального вольтметра В7–21. I вимірювалася амперметром типу М2038. З метою додаткового регулювання I та напруги в процесах очищення електричну схему вводили автотрансформатор ЛАТР-2. Прокачування розчинів в електродних камерах здійснювалося за допомогою перистальтичних pomp НП-1М.

Діафрагму з частинок дисперсної фази формували у центральній частині установки. Електродну камеру 1 заповнювали фоновим електролітом Na_2SO_4 0,1М і щільно закривали гумовою пробкою з електродною трубкою, також заповненої Na_2SO_4 0,1М. Пухирець повітря, за рухом якого реєстрували швидкість і напрямок ЕОПу, вводили у вимірювальний капіляр голкою шприца через силіконову сполучну трубку. Після включення струму регуляторами встановлювали потрібне значення I чи U . Вимірювання ЕОП починали через 2–3 хвилини після замикання електричного ланцюга (для встановлення рівномірного руху рідини через діафрагму). За цей час визначали знак ξ -потенціалу, спостерігаючи за напрямом переміщення бульбашки повітря.

Після встановлення стаціонарного потоку в капілярі приступали до вимірювання швидкості переміщення пухирця повітря у градуйованому капілярі. Секундоміром вимірювали час проходження пухирцем в градуйованому капілярі відстані між двома поділами (τ). Вимірювання повторювали 4-5 разів (n), контролюючи при цьому сталість електричних параметрів системи.

Об'ємну швидкість ЕОП обчислювали за формулою:

$$U_{30}=k/\tau_{\text{ср.}}, \quad (2.1)$$

де: $\tau_{\text{ср}}=\tau/n$ – середній час проходження пухирцем однієї поділки, с; k – константа приладу (об'єм однієї поділки градуйованої трубки), дм^3 .

Електрокінетичний (ξ) потенціал обчислювали за формулою Енштейна-Смолуховського:

$$\xi = 4 U_{30} \eta \pi / E \varepsilon, \quad (2.2)$$

де: η – динамічна в'язкість, $\text{Па}\cdot\text{с}$; E – напруженість електричного поля, В/см ; ε – діелектрична проникність.

Утилізацію розчинів після кондиціонування та електрокінетичної обробки гальванічних шламів проводили в апараті (рис. 2.3) (утворені після плазмової обробки частинки осаджували на фільтрі, а освітлений розчин подавали в камеру знесолення 5-камерного електродіалізного апарату (ЕДА) (відокремленою від електродних камер гомогенними іонітовими мембранами – катіонітовою МК-100 і аніонітовою МА-100М, яка має високу стійкість до дії органічних речовин [188–192].

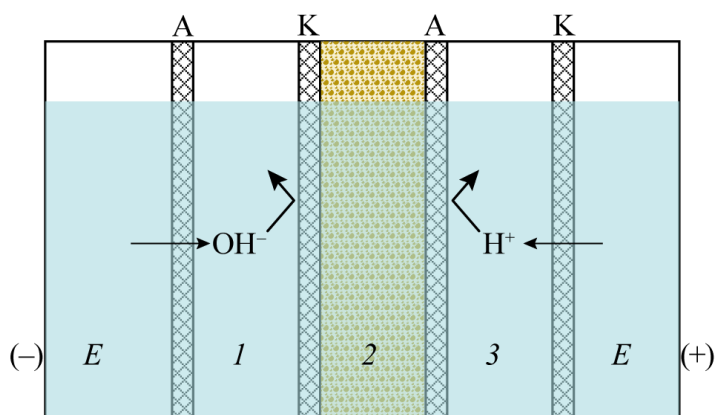


Рисунок 2.3. Схема електродіалізного апарату: 1, 3 – камери концентрування; 2 – камера знесолення; Е – електродні камери; А – аніонітові мембрани МА-100М; К – катіонітові мембрани МК-100.

Стрілками вказано перенесення аніонів (в напрямку анода) і катіонів (в напрямку катода). Площа електродів складала 1 дм^2 , міжмембранна відстань – 5 мм. Камеру знесолення заповнювали карбоновмісним осадом. Процес

здійснювали при густині струму $0,3 \text{ А/дм}^2$ в циркуляційному режимі протягом 8 год. Об'єм робочого розчину – 1 дм^3 ; в камерах концентрування та електродних камерах циркулював розчин $0,1 \text{ М KNO}_3$.

2.2.3 Визначення поверхневих груп зразків вугілля ІЧ-ФТ спектроскопією

Визначення хімічного складу поверхневих груп досліджуваних зразків виконувалося методом ІЧ-спектроскопії на приладі "Avatar 370FT-IR, Thermo Nicolet" у діапазоні $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$. Зразки (приблизно $0,3\text{-}0,5 \text{ г}$ кожен) після висушування під ІЧ лампою аналізувалися на Zn-Se склі. Кожен аналіз виконувався три рази. Для ідентифікації компонентів проводилося порівняння отриманих спектрів з еталонними та стандартними спектрами бази даних приладу (програми Omnic v. 7.0) та спектрами, приведеними до літературних даних.

Велика кількість різноманітних поверхневих груп вугілля та карбонових матеріалів ускладнюють коректну інтерпретацію отриманих спектрів, тому для уточнення даних використовувалися програми розгортання спектрів та пошуку схованих піків. Математична обробка проводилася у пакеті Матлаб 13.

Кількість кислих поверхневих функціональних груп: COOH –; OH ; $>\text{C}=\text{O}$ визначали титруванням за Боемом $0,05 \text{ М NaOH}$, Na_2CO_3 і NaHCO_3 за методикою, викладеною в [193], кількість основних груп (NH_2 –, $\text{NH}=\text{}$, $\text{N}\equiv$) визначалась за методикою, викладеною в [194].

2.2.4 Визначення адсорбційних характеристик зразків вугілля

Адсорбційні характеристики вугілля вивчалися на зразках з розміром частинок від 1 до 5 мм. Репрезентативні зразки були отримані методом квартування, дроблення та просіювання і використовувалися для отримання необхідних діапазонів розмірів для аналізів. Зразки спочатку продували газоподібним повітрям для сушки та зберігали в ексікаторі. Визначення адсорбції

у мікропорах з використанням як адсорбату CO_2 було проведено на аналізаторі площі поверхні та пористості Micromeritics ASAP 2020 з наступною обробкою даних програмним забезпеченням Дані адсорбції були автоматично отримані програмним забезпеченням ASAP 2020 v4.0 у діапазоні відносного тиску: $0 < P/P_0 < 0,04$ для CO_2 .

Дослідження адсорбції у мезопорах було проведено на аналізаторі площі поверхні та пористості Quantachrome ASsQwin. Адсорбатом слугував N_2 . Обробка даних виконувалась програмним забезпеченням Quantachrome Instruments. v. 3.0 у діапазоні відносного тиску $0 < P/P_0 < 0,50$.

Зразки (приблизно 0,1– 0,2 г кожен) дегазували під вакуумом (0,13-0,22 Па) при 80-90 °C протягом 80 хв перед адсорбційним аналізом (0 °C у крижаній бані для CO_2 та при –196 °C (77 K) у рідкому N_2 для вимірювань адсорбції N_2 відповідно). Для адсорбції N_2 , особливо вугіллям, P/P_0 зазвичай обмежується $\sim 0,5$, оскільки цей діапазон відносного тиску відповідає багат шаровому покриттю кількох шарів N_2 , а $1/[Q(P_0/P - 1)]$ але графік (P/P_0) залишається лінійним у цьому діапазоні. При вищих значеннях P/P_0 починається конденсація N_2 у порах, що призводить до широкого розкиду, нелінійного графіка $1/[Q(P_0/P - 1)]$ проти (P/P_0) і значно нижчого коефіцієнта кореляції та поверхні. Нижня межа P/P_0 ($\sim 0,03$) використовується для оцінки площ адсорбційної поверхні CO_2 у вугіллі, оскільки мікропори заповнюються при значно нижчому P/P_0 , ніж мезопори.

Площі мікропористої поверхні зразків визначали за даними адсорбції CO_2 методом Дубініна-Радускевича (D-R). Максимальний об'єм мікропор, середній діаметр мікропор і розподіл розмірів пор (РРП) зразків визначали за результатами адсорбції CO_2 за методом Хорвата-Кавазо. Розрахунки ґрунтувалися на повних ізотермах у діапазонах приведенного тиску. Метод Хорвата-Кавазо є модифікацією рівняння Кельвіна, але відрізняється від нього тим, що заповнення пор здійснюється утворенням шару адсорбату рідкою фазою, а не газовою фазою і враховуються розміри пор у формі щілини, що дає більш реалістичний РРП мікропори в нижньому діапазоні P/P_0 ($0 < P/P_0 < 0,07$), ніж рівняння Кельвіна.

2.2.5 Визначення реологічних характеристик зразків

Визначення η , τ та γ дисперсних систем виконувалися за допомогою ротаційного віскозиметра RHEOTEST-2 з використанням вимірювальної системи S/S₂. Прилад має циліндровий вимірювальний пристрій в кільцевому проміжку якого знаходиться вимірювальна система. Зовнішній циліндр не обертається та жорстко встановлений на вібростенді. Внутрішній циліндр обертається за допомогою електродвигуна. Наявність коаксіальних циліндрів дає можливість визначати реологічні характеристики дисперсних систем в умовах практично «чистого плин». Вимірювання моментів за допомогою торсійного датчика. Принцип вимірювання полягає у визначенні величини обертового моменту на валу внутрішнього циліндра в умовах, які задаються швидкостями деформації.

Межі виміру η – $0,1-1,8 \cdot 10^4$ Па·с, τ – $1,6-3 \cdot 10^3$ Па, γ – $0,2-1,3 \cdot 10^3$ с⁻¹. У експериментах з КВП діапазон γ обмежувався значеннями $1-437$ с⁻¹.

Джерело віброколиваль – електродинамічний вібростенд, що створює вертикально направлену вібрацію зовнішнього циліндра віскозиметра, та дозволяє вимірювати реологічні параметри дисперсної системи, котра знаходиться між двома коаксіальними циліндрами.

Вимірювання проводять наступним чином. Досліджувана дисперсна система засипається або заливається у циліндр, котрий за допомогою спеціального фіксувального підіймача позиціюється строго коаксіально щодо осі вимірювального внутрішнього циліндра віскозиметра. Вимірювана величина обертового моменту зчитується зі стрілкової шкали вимірювального блока віскозиметру. Особливістю ротаційного віскозиметра RHEOTEST-2 є те, що γ задається дискретно з наступними кроками, с⁻¹: 1; 1,8; 3; 5,4; 9; 16,2; 27; 48,6; 81; 145,8; 243; 437,4. Для калібрування η застосовувалася рицинова олія ДСТУ 18102-95.

Реологічні характеристики визначаються з наступних співвідношень:

$$\text{Напруга зсуву } \tau = M/2\pi H \tau^2 \quad (2.3)$$

$$\text{Швидкість деформації } \dot{\epsilon} = 2\omega R^2 / (R^2 - \tau^2) \quad (2.4)$$

$$\text{Ефективна в'язкість } \eta = M(R^2 - \tau^2) / 4\pi H \omega R^2 \tau^2 \quad (2.5)$$

де: М – обертальний момент; Н – висота циліндра; ω – кутова швидкість обертання внутрішнього циліндра; R та τ радіуси зовнішнього та внутрішнього циліндрів, відповідно.

Реологічні криві описувалися рівнянням Освальда де Віля:

$$\tau = K\gamma^x \quad (2.6)$$

$$\text{оскільки } \eta = \frac{\gamma}{\dot{\gamma}} \quad (2.7)$$

$$\text{то, } \eta = K\gamma^{x-1} \quad (2.8)$$

де: τ – напруга зсуву; K – коефіцієнт структурованості; γ – швидкість зсуву; η – в'язкість; x – індекс плинності ($x < 1$ для псевдопластичних структур, $x = 1$ для ньютонівської течії, $x > 1$ для дилатантних структур).

Реологічні параметри порівнювалися при $\dot{\gamma} = 9\text{с}^{-1}$ вибраний з дискретності швидкостей приладу RHEOTEST-2 та широко застосовуваний у літературі як стандартну для оцінки властивостей КВП [96].

2.2.6 Аналіз гранулометричного складу та форми частинок

Вихідне вугілля змелювали на валковому млині, та фракціонували на ситах СЛМ 200 для одержання однорідної дисперсності та гранулометричного складу: фракція 250-100 мкм – 37%, 100-40 мкм – 29%, 40-1 мкм – 33%. Детальний гранулометричний аналіз здійснювали на установці та за методикою SOPAT за допомогою оптичного аналізатора суспензій, оснащеного оптоволоконним модулем з оптичною системою та програмою комп'ютерної обробки отриманих даних [194]. Діапазон розмірів частинок, придатних до аналізу – 10^{-7} - 10^{-2} м. Прилад дає можливість отримання інтегрального та диференційного розподілу частинок суспензії прямо у дисперсійному середовищі у динамічних умовах з візуалізацією форми та розмірів частинок.

2.2.7 Вивчення процесів седиментації та стабільності

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

Коефіцієнт стійкості розраховували за наступною формулою:

$$K_c = \frac{V_{\Pi} - V_K}{V_{\Pi}} \quad (2.9)$$

де V_{Π} – початковий об'єм, V_K – кінцевий об'єм, K_c – коефіцієнт стійкості.

2.2.8 Рентгенофазовий аналіз

Фазово-компонентний склад дисперсної фази досліджували за допомогою рентгендифрактометра ДРОН–2,0 з двома щілинами Солера та фільтрованим Со-випроміненням. Зразки були отримані методом квартування, висушені в ексикаторі над силікагелем, подрібнені та просіяні. Під мікроскопом вибирався зразок з найкраще сформованою структурою та опрацьовувався в експерименті.

2.2.9 Плазмові електрохімічні установки для отримання карбонових субмікронних матеріалів

Одержання оксиду графіту та окисне модифікування шунгіту здійснювали в електролізері. Електролітом служив розчин $4M\ H_2SO_4 + 1M\ Na_2SO_4$. Як катод і анод при отриманні оксиду графіту використовували кристалічний графіт марки ГЕ-3 (ГОСТ 17022-81). При анодному окисненні шунгіту анодом служив шунгіт. Анодне окиснення проводили в діапазоні густин струму $30 - 40\ A/m^2$. Для отримання мікро- та нанодисперсного карбоновмісного матеріалу шляхом плазмохімічної деструкції органовмісних дисперсійних середовищ, було

сконструйовано та виготовлено ряд установок з різними реакторами за способом орієнтації плазми у площині: горизонтальний, вертикальний, каскадний. Метод утворення плазмового розряду – контактно-розривний.

Початкові дослідження плазмохімічних процесів процесу виконувалися на установці з реактором із горизонтально орієнтованою плазмою, що зображена на рис. 2.4. Установка складається з блока живлення 1, механічної системи утримання електродів 2 та електродів 4, реакційної ємності з розчином 3. Як блок живлення використовується спеціалізований трансформатор марки ТДМ-180 (виробник ВАТ «Фирма СЕЛМА»).

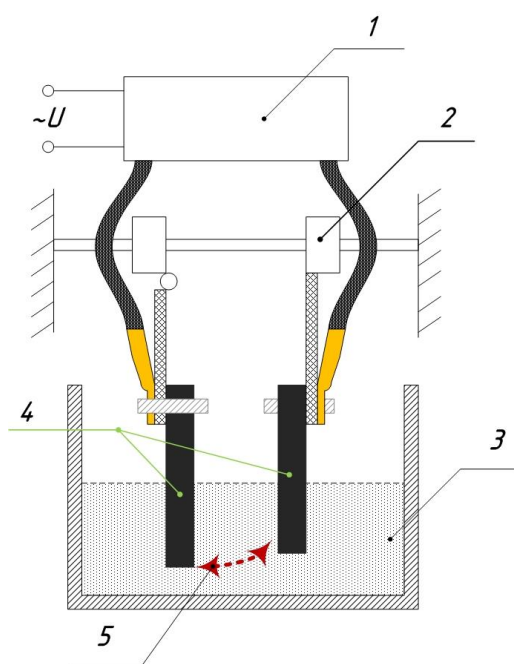


Рисунок 2.4. Плазмохімічна установка з горизонтально орієнтованою плазмою: 1 – блок живлення; 2 – механічна система утримання електродів; 3 – реактор; 4 – рухомий та нерухомий електроди; 5 – плазмовий факел

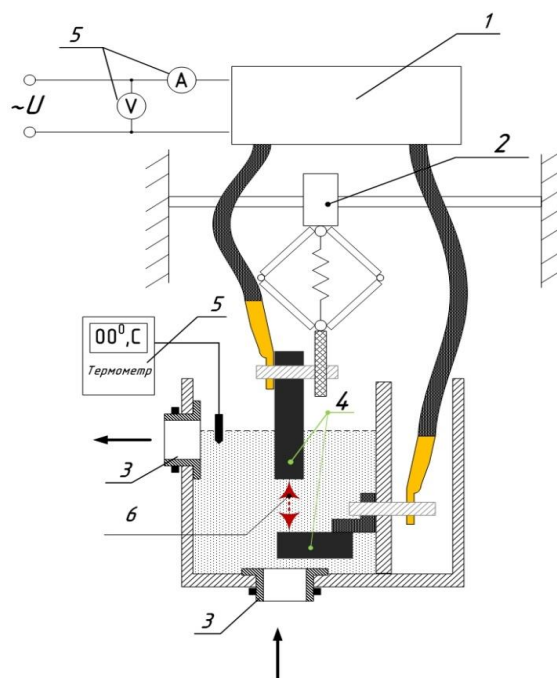


Рисунок 2.5. Проточна плазмохімічна установка з вертикально орієнтованою плазмою: 1 – блок живлення; 2 – механічна система утримання електродів; 3 – фланці; 4 – рухомий та нерухомий електроди; 5 – вимірювальні прилади; 6 – плазмовий факел

Плазмовий реактор із вертикально орієнтованою плазмою (рис. 2.5), відрізняється конструкцією рухомого контакту, обладнаного пантографним механізмом 2 для забезпечення регулювання відстані між електродами. Конструкція установки із каскадним реактором зображена на рис. 2.6. Вона складається із блока живлення 4, виводи від якого під'єднанні до графітових електродів 1.

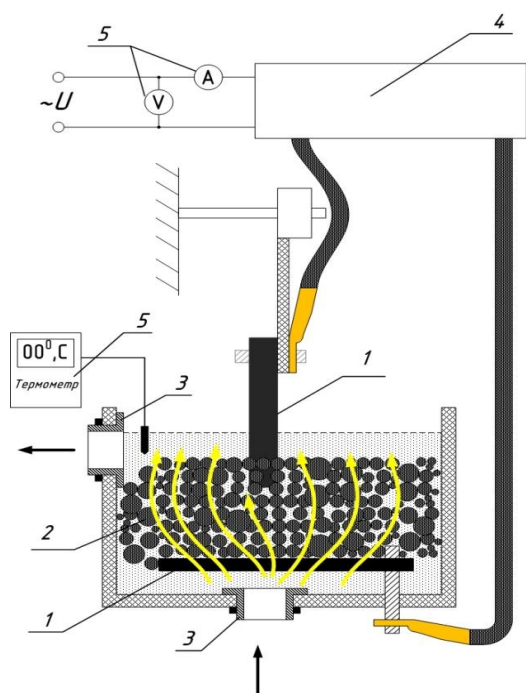


Рисунок 2.6. Проточна

плазмохімічна установка з каскадним реактором: 1 – електроди; 2 – розряд; 3 – фланці; 4 – блок живлення; 5 – вимірювальні прилади.

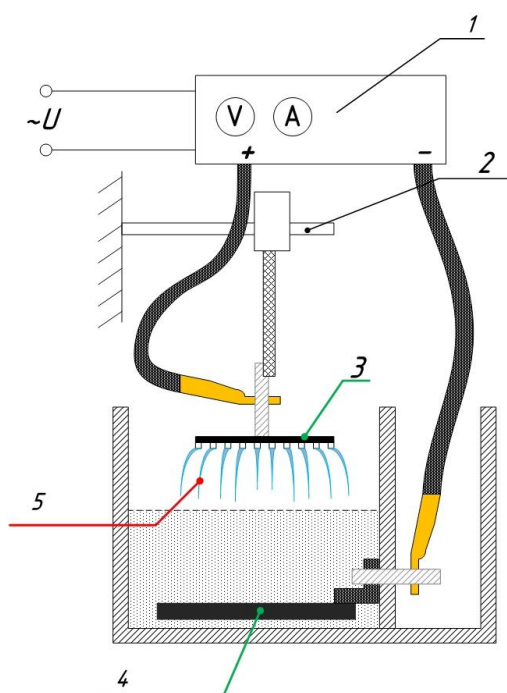


Рисунок 2.7. Плазмохімічна

установка з реактором коронного розряду: 1 – блок живлення з контрольно-вимірювальними приладами; 2 – механічна система утримання та регулювання високовольтного електрода; 3 – високовольтний електрод із насадкою; 4 – заземлювальний електрод; 5 – плазма коронного розряду.

Об'єм реактора заповнений електродовідним завантаженням у вигляді гранул квазісферичної форми $\varnothing$ від 10 до 20 мм, які працюють як біполярні електроди. Установка обладнана вимірювальними приладами 5: термометром, вольтметром, амперметром, лічильником електричної енергії. Об'єм ванни становить 2,8 дм³, із яких 50 % заповнені завантаженням, корисний об'єм розчину 1,3 дм³. Для порівняння результатів дослідження та зіставлення їх з наявними методиками та результатами в плазмохімічній обробці стічних вод було виконано низку досліджень та зіставлень на установці коронного плазмохімічного розряду (рис. 2.7). Установка складається з блока живлення з контрольно-вимірювальними приладами 1, який живить високовольтний електрод 3 із насадкою, що являє собою сталевий диск з прикріпленими стрижнями довжиною 2-3 мм і перерізом 0,1 мм. Високовольтний електрод закріплено за допомогою утримувача 2, який регулює відстань від диска до поверхні води. У реакційну ванну занурено другий заземлювальний електрод 4. Реактор встановлено у витяжній шафі, робочий об'єм реактора 0,3–0,5 дм³. Напруга живлення електродів 10–25 кВ, сила струму до 800×10^{-6} А.

2.2.10 Вивчення ефективності плазмохімічного очищення

Ефективність плазмохімічної обробки досліджували аналізом проб на вміст забруднювальної речовини до та після очищення. Ступінь очищення (CO) визначали за формулою:

$$CO = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100 \%, \quad (2.10)$$

Де: c_0 – початкова концентрація забруднювальної речовини;

c – концентрація забруднювальної речовини після очищення.

Для визначення ступеня очищення (залишкового вмісту забруднювальних речовин), а також динаміки процесу під час обробки відбиралися проби диференційним методом за проміжки часу в інтервалі від початку експерименту 1,

2, 5, 10, 20 хв і далі з кроком у 10 хв. Об'єм проб не перевищував 1 % від загального об'єму дослідного розчину, що несуттєво збільшує вплив на статистичну похибку під час експерименту.

2.2.11. Спектроскопія в УФ-області

Для проведення досліджень деструкції забруднювальних речовин використовувався спектрометр Shimadzu UV-2450, діапазон довжин хвиль $\lambda = 200\text{--}700$ нм. Аналіз здійснювали у кварцових кюветах товщиною 10 мм. Як розчин порівняння застосовували дистильовану воду. Проби для аналізу фільтрували крізь паперовий фільтр (синя стрічка) для запобігання потраплянню в кювети зважених частинок.

2.2.12 Визначення характеристик випромінювання під час плазмохімічної деструкції

Інтенсивність випромінювання у видимому та УФ-діапазонах вимірювалась радіометром – фотометром АссіМАХ ХРР-3000. Інтенсивність випромінювання в УФ-діапазоні визначалась на довжині хвилі $\lambda=365$ нм. Вибиралося середнє значення з 4-5 вимірювань протягом 4-7 с кожне.

2.2.13 Визначення хімічного споживання О титриметричним способом

Хімічне споживання О (ХСК) визначали за [196]. Метод вимірювання величини хімічного споживання О (ХСК) ґрунтується на окисненні органічних речовин надлишком $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у розчині H_2SO_4 при нагріванні за наявності каталізатора – Ag_2SO_4 . Залишок $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ визначають титруванням розчином солі Мора і за різницею обчислюють кількість $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, витрачену на окиснення органічних речовин.

2.2.14 Визначення продуктів розкладу барвників хроматографічним методом

Якісний аналіз продуктів розпаду барвників здійснювали за допомогою високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ), система Agilent 1220 Infinity II, оснащена УФ-детектором (254 нм). Колонка LiChrospher® (Merck) 100CN (5 μ m) (250/ 4 мм, 5 μ m) з гідрофобними та полярними властивостями. Мобільна фаза $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ варіювалась у діапазоні від 0/100 до 100/0 за 1800 с, зі швидкістю потоку $1,2 \cdot 10^{-5}$ л/с.

2.2.15 Визначення фізичних параметрів плазмохімічного очищення води та отримання субмікронних карбонових матеріалів

В процесі плазмохімічної обробки визначалися основні електротехнічні параметри, а саме U джерела живлення, активний I у реакторі, витрати електричної енергії. Параметри визначалися за допомогою безпосереднього вимірювання вольтметром, амперметром через вимірювальний шунт й електричним трифазним лічильником струму.

2.3 Оцінка достовірності результатів

Для оцінки вірогідності отриманих експериментальних даних застосовувались статистичні методи обробки отриманих результатів.

Кількість визначень у середньому дорівнює 3 за коефіцієнта апроксимації 0,95. Для оцінки вірогідності розраховували відносне стандартне відхилення (S) і вірогідний інтервал (μ).

Відносне стандартне відхилення розрахованих величин визначали за формулою [197]

$$S_s = \frac{S}{\bar{x}}, \quad (2.11)$$

де S – стандартне відхилення:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (2.12)$$

$\bar{x}$ – середнє арифметичне значення.

Достовірний інтервал μ визначається за залежністю

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_p \times S}{\sqrt{n}}, \quad (2.13)$$

де t_p – критерій Ст'юдента для статистичної вірогідності $P = 0,95$.

3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНІ ВУГІЛЛЯ І СУБМІКРОННИХ КАРБОНОВИХ МАТЕРІАЛІВ. МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ ВУГІЛЛЯ ЗА ДОПОМОГОЮ РЕАГЕНТІВ У СЕРЕДОВИЩАХ РІЗНОЇ ПОЛЯРНОСТІ ТА ЇЇ ВПЛИВ НА ВЛАСТИВОСТІ КВП.

3.1 Дослідження характеристик пористої структури вугілля

Вугілля за своєю природою є пористою структурою. Ця особливість вугілля є результатом механічних та термічних деформацій та хімічних трансформацій в умовах метаморфізму вугілля. Оскільки модифікація поверхні вугільних частинок є необхідним процесом для забезпечення бажаних характеристик поверхні при отриманні концентрованих дисперсних систем, слід враховувати також і той факт, що залежно від розподілу та величини пор за розмірами деяка частина реагентів буде адсорбована не зовнішньою поверхнею, а у порах вугілля. Це, своєю чергою, вплине на перебіг процесів структуроутворення вуглевмісних системах. Крім того, мезо-, макро та деяка частина мікропор будуть поглинати рідке дисперсійне середовище, зменшуючи тим самим фактичну концентрацію твердої частини дисперсій. Бувши комплексним органічним матеріалом зі складною пористою структурою, вугілля вивчалось дослідниками щодо зв'язків між макромолекулярною структурою та структурою нанопор [198–201]. Але більшість робіт сфокусовані на вивченні адсорбції CH_4 , як важливого чинника контролю за вибухами у шахтах, або метаморфізованого вугілля, як альтернативи сорбентам на активованому вугіллі [202–209]. Досліджень, які б розглядали пористу структуру вугілля у взаємозв'язку з властивостями його як компонента концентрованих суспензій явно недостатньо. Тим більше, що через дуже суттєві розбіжності у властивостях вугілля з різних родовищ, такі експерименти є значущими при розгляді саме тих зразків, котрі будуть застосовані як наповнювач для КВП.

Визначення особливостей структури та адсорбційної ємності вугілля є дуже важливе оскільки мікро- та нанопориста структура вугілля постає резервуаром

поглинання компонентів з розчину дисперсійного середовища. Текучість і структурну стабільність КВП значною мірою залежать від розміру та об'єму пор. За високої концентрації дисперсної фази навіть невелике поглинання рідини порами зменшує її вміст у міжчастинковому об'ємі, що веде до загущення суспензій. Для гідрофільних частинок існують енергетичні бар'єри на основі гідрофобних взаємодій для заповнення мікропор у переважно гідрофобному за поверхневими властивостями вугіллі. Найцікавішими є явища адсорбції у мезопорах, котрі можуть слугувати колектором для реагентів диспергаторів, емульгаторів та стабілізаторів КВП. Поглинання реагентів мезопорами слід враховувати при розробці методів стабілізації суспензій, оскільки реагенти, адсорбовані у внутрішній структурі вугілля стають частково або повністю інактивованими і не беруть участі у формуванні адсорбційно-сольватних шарів. З іншого боку, фіксація диспергаторів та стабілізаторів у пористій структурі вугілля може слугувати додатковим фактором зміцнення просторових структур з великих ланцюгових молекул полімерних модифікаторів та інтенсифікувати формування просторової тривимірної сітки, необхідної для реалізації структурно-механічних бар'єрів.

На рис. 3.1 наведено ізотерми адсорбції для зразків вугілля різного ступеня метаморфізму. Адсорбція N_2 при температурі кипіння (77 K) є найбільш широко використовуваним методом для визначення площі поверхні вугілля та характеристики його пористої структури [201, 203]. При адсорбції N_2 на вугіллі діапазон пор, охоплених цим методом складає 2 – 50 нм. Таким чином досліджується мезопориста структура вугілля. Для аналітичної обробки кривих адсорбції – десорбції у мезопорах використовують різні методи, BET, VJH, DFT. Для вугілля з характерною для нього неоднорідною поверхнею з локаціями різної природи та сорбційної активності найточнішими є методи, засновані на теорії густини функціоналу (DFT) котрі представляють новітній квантовохімічний підхід до розрахунку об'єму пор і розподілу пор за розмірами (зокрема для

мікропор) за ізотермою адсорбції, з урахуванням неоднорідностей поверхні адсорбенту.

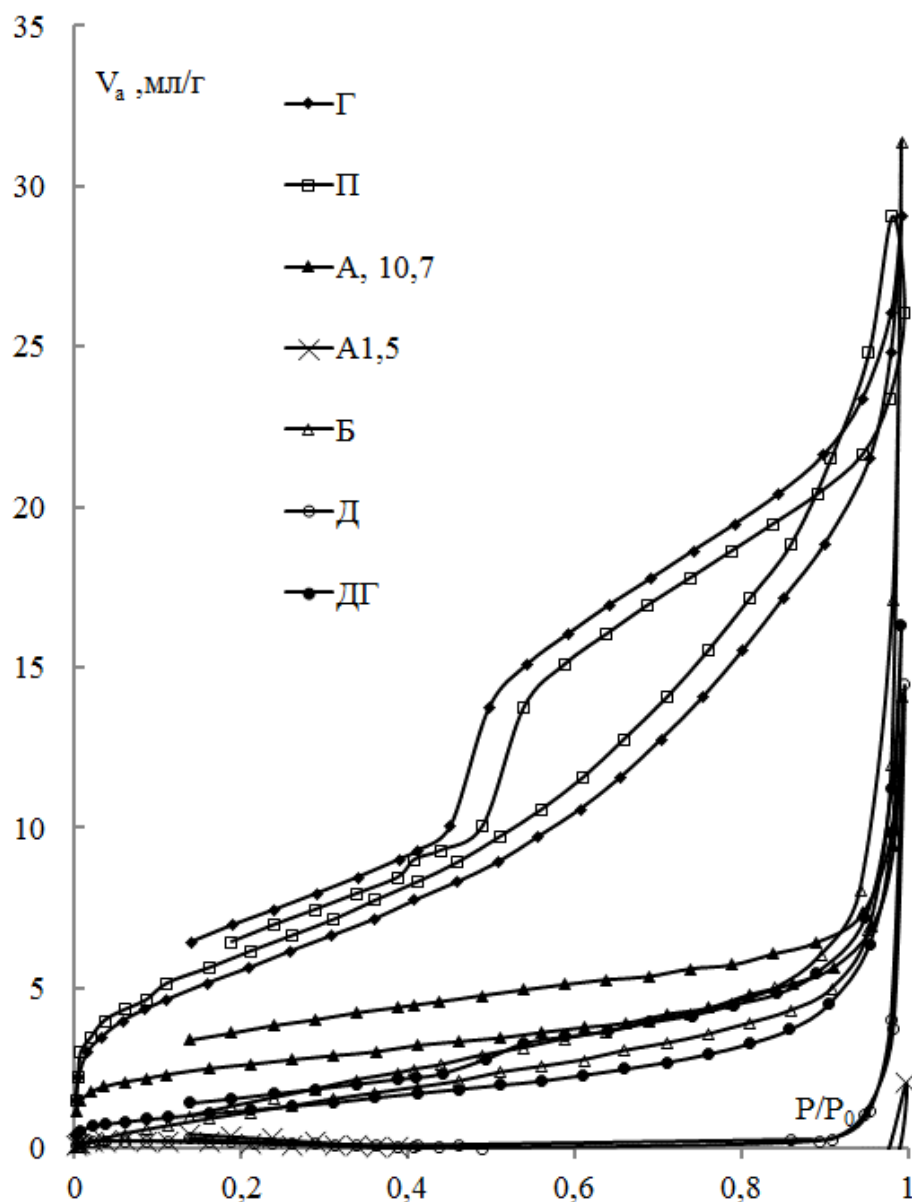


Рисунок 3.1. Ізотерми сорбції/десорбції N_2 зразків вугілля різного ступеня метаморфізму. Число біля назви сорту вугілля показує зольність зразка.

Всі наведені на рис.3.1 ізотерми адсорбції за класифікацією ІЮПАК належать до типу III. Для цього типу адсорбції є характерним формування полімолекулярних шарів. Форма кривих таких ізотерм демонструє, що для адсорбції N_2 на зразках вугілля усіх ступеней метаморфізму є характерним переважання взаємодії адсорбат – адсорбат над взаємодією адсорбент – адсорбат.

Різке зростання величини адсорбції пов'язане з переходом від моно- до полімолекулярних адсорбційних шарів спостерігається при зростанні тиску майже до граничного. Відбувається різке нашаровування молекул N_2 на поверхні моношару. Для всіх зразків вугілля характерним є гістерезис десорбції, котрий вказує на полімолекулярну конденсацію. Структурно-сорбційні характеристики мезопор вугілля наведено у табл. 3.1.

Таблиця 3.1. Структурно-сорбційні характеристики мезопор вугілля, отримані з аналізу сорбції/десорбції N_2 .

Марка вугілля, зольність	ρ , г/см ³	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	V_{pore} , см ³ /г	d_{pore} , нм
Б, ($A_d=20\%$)	1,14	5,17	0,019	23,3
Д, ($A_d=11\%$)	1,26	1,34	0,0034	17,8
ДГ, ($A_d=29\%$)	1,28	5,01	0,013	25,9
Г, ($A_d=21\%$)	1,32	21,4	0,037	25,0
П, ($A_d=25\%$)	1,52	5,02	0,011	25,9
А, ($A_d=10,7\%$)	1,76	2,47	0,0025	14,5
А, ($A_d=1,5\%$)	1,77	0,92	0,0006	16,8

Використання N_2 для визначення адсорбції обмежується діапазоном розмірів пор >2 нм. Тобто для мезопористих сорбентів метод є цілком придатним, але аналіз пор, менших за 2 нм (мікропор) слід проводити за допомогою інших адсорбатів [202, 203, 210–216]. Для вугілля таким адсорбатом є CO_2 [208, 210, 213]. На рис. 3.2 показані дані по адсорбції CO_2 на антрациті, пісному та газовому вугіллі.

У порівнянні з адсорбцією N_2 де антрацит має найменшу адсорбційну ємність, для адсорбції CO_2 картина прямо протилежна. Найбільша ємність мікропорової адсорбції якраз у цього виду вугілля. Можна пояснити це тим, що у

найбільш метаморфізованого антрациту під впливом геологічних чинників формування (високий тиск, висока температура) відбувається стиснення вугільної матриці й мезопори звужуються до мікропор.

Розрахунки параметрів адсорбції CO_2 носять оцінювальний характер (рис. 3.2, табл. 3.2). Кількісні характеристики, обраховані за стандартними методиками, не дадуть коректних результатів. Це пов'язано з особливостями CO_2 як адсорбенту. Молекула CO_2 через свою полярність чутлива до присутності високо полярних активних груп адсорбенту [204, 208, 214, 216].

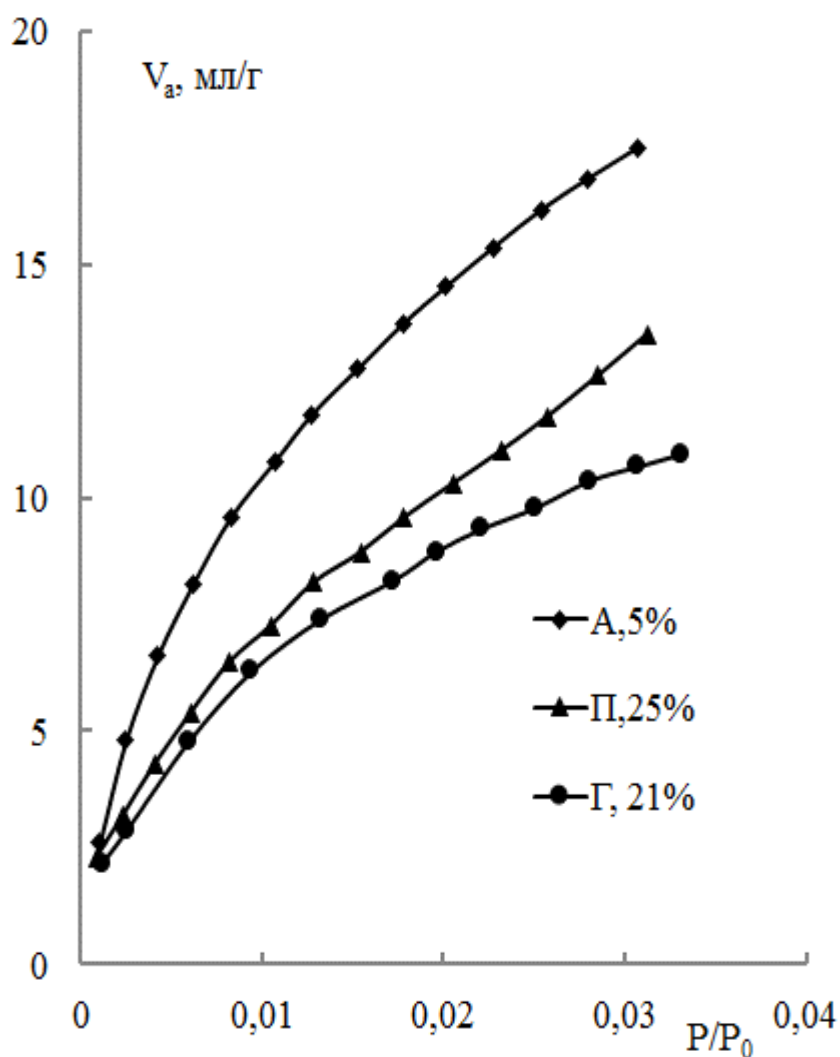


Рисунок 3.2. Ізотерми адсорбції CO_2 зразків вугілля різного ступеня метаморфізму. Число біля назви сорту вугілля показує зольність зразка.

Таблиця 3.2. Структурно-сорбційні характеристики мікропор вугілля, отримані з аналізу адсорбції CO₂.

Марка вугілля, зольність	ρ , г/см ³	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	V_{pore} , см ³ /г	d_{pore} , нм
Г, (A _д =21%)	1,32	89±2,5	22,7±0,8	15,65±0,05
П, (A _д =25%)	1,52	102±2,5	24,1±0,8	15,19±0,05
А, (A _д =5%)	1,77	139±3	27,8±0,8	11,82±0,05

Для активованого вугілля з низькою зольністю це не має визначального значення, але для кам'яного вугілля з високою зольністю це призводить до критичних помилок у визначенні ємності мономолекулярного шару. Також можлива різна орієнтація молекули даного адсорбату у порах адсорбенту. При цьому виникають похибки визначення площі, котру займає одна молекула CO₂.

Підсумовуючи вищенаведені результати, слід зазначити, що складна структура та хімічний склад поверхні вугілля, частинки якого складають основну частину дисперсної фази КВП формує особливості колоїднохімічної поведінки концентрованих дисперсних систем. Активні групи вугільної поверхні визначають дію іонно-електростатичного та адсорбційно-сольватного факторів стабільності концентрованих дисперсних систем.

3.2 Дослідження хімічної природи поверхневих груп вугілля різного ступеня метаморфізму

Вугілля є надзвичайно складним і неоднорідним матеріалом [96, 104]. Через це неможливо створити загальну фізико-хімічну теорію стабільності концентрованих суспензій, дисперсною фазою яких є викопне вугілля.

Розробка та поглиблення наукових основ при вивченні таких складних систем полягає у пошуку закономірностей та, у контексті вивчення КВП,

зводиться до опрацювання якомога більшого числа експериментальних даних. Одним зі складних та важливих компонентів цього питання є розгляд та вивчення вугілля, як складної взаємопов'язаної конструкції з невизначеною кількісною, а іноді і якісною хімічною будовою [217–221]. Вугілля містить хімічні групи різної поверхневої природи, котрі визначають властивості частинок дисперсної фази вугілля у рідких дисперсійних середовищах. Існує взаємозв'язок хімічної природи та структури вугілля з його реакційною здатністю в процесах отримання, стабілізації та регулювання властивостей висококонцентрованих колоїдних систем. Розуміння хімічного складу поверхні вугілля та її структурних характеристик може призвести до суттєвих покращень у його використанні для КВП. Наприклад, добре відомо, що оксигенові функціональні групи, такі як карбоксильна група (COOH), відіграють значну роль у структурі вугілля та мають значний вплив на різні реакції та процеси перетворення вугілля, частка ароматичного карбону є важливою для визначення класу вугілля та особливостей його використання [222].

Оскільки функціональні групи поверхні вугілля відповідальні за явища адсорбції – десорбції компонентів дисперсійного середовища і безпосередньо впливають на знак і величину поверхневого заряду та ξ -потенціалу, то дуже важливим є визначення їх кількісного та якісного складу.

Для якісного, а іноді й кількісного визначення поверхневих груп застосовувалась ІЧ спектроскопія з Фур'є трансформінгом [222–239]. ІЧ сигнал корелює зі змінами дипольного моменту поверхневої групи, тому добре визначає саме полярні групи. Зокрема, можна визначати різні групи з C=O зв'язком, та відрізняти карбоксильні групи від фенольних, естерних та лактонних. Для цього використовують докладний аналіз розгортки окремих ділянок ІЧ- спектру [227–233]. Застосовується також поєднання ЯМР та ІЧ- спектроскопії для визначення характеристик вугільної поверхні [240–244]. Для дослідження неполярних груп краще застосовувати Раман-спектроскопію, сигнал якої корелює зі змінами поляризованості поверхневої групи [245].

На рис. 3.3 наведено спектри зразків антрациту з різним умістом золи. Загалом, функціональні групи вугілля розподіляються в чотирьох смугах ІЧ спектру: гідроксильні структури в області $3800\sim3000\text{ см}^{-1}$, аліфатичні структури в $3000\sim2800\text{ см}^{-1}$, оксигенвмісні функціональні групи в $1800\sim1000\text{ см}^{-1}$ та ароматичні структури в $900\sim700\text{ см}^{-1}$. Можна спостерігати, що різні смуги в ІЧ спектрах сирого вугілля відрізняються інтенсивністю піку поглинання.

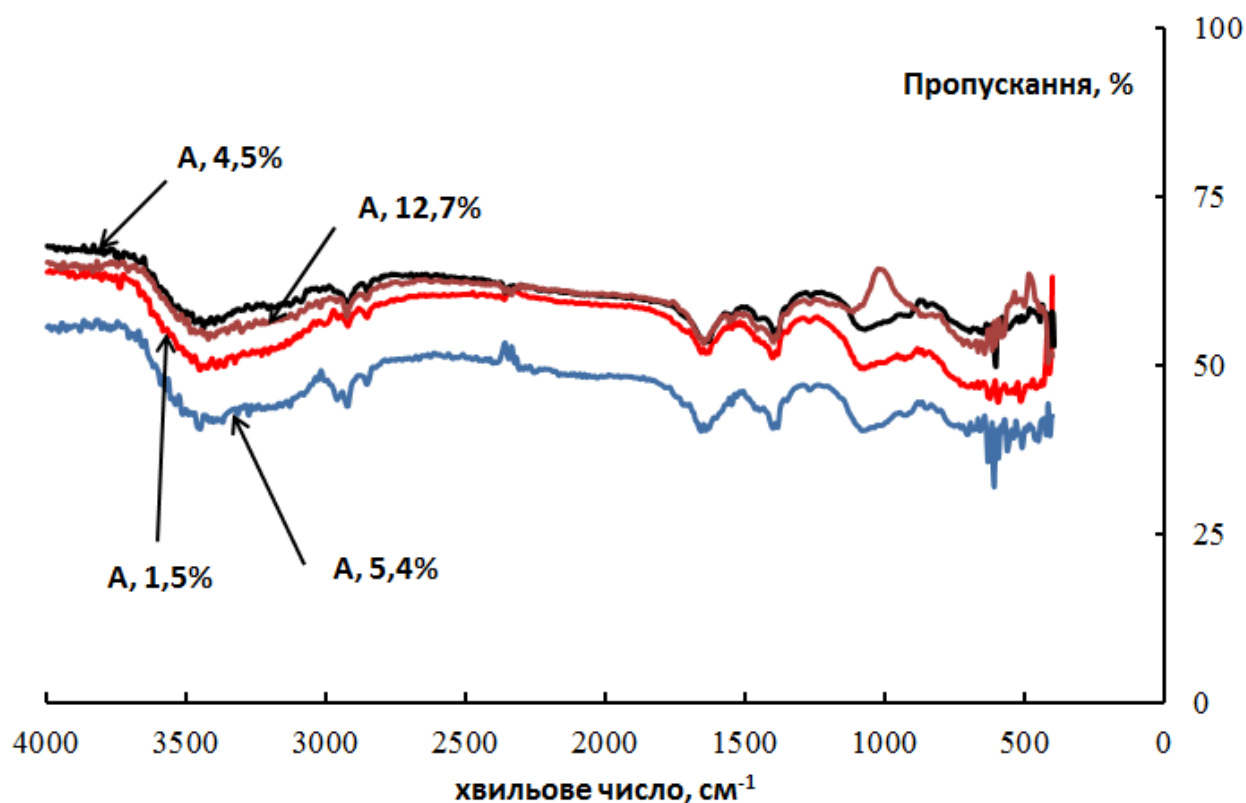


Рисунок 3.3. ІЧ-спектри антрациту з різною зольністю.

Вугілля марки П, хоча й класифікується як більш наближене до антрациту має ІЧ спектр відмінний від нього (рис. 3.3). Більш схожими на спектри пісного вугілля є спектри вугілля марки Г. Активність на цих спектрах проявляють різноманітні групи. Пік поглинання функціональних груп в області $1800\sim1000\text{ см}^{-1}$ є найбільш показовим, що вказує на те, що вміст оксигенмісних функціональних груп в антрациті ще досить високий. Для зразка з $A_d = 0,7\%$ основні відмінності лежать в області $3800\sim3000\text{ см}^{-1}$ та пов'язані зі зниженим вмістом OH^- груп, котрі є кристалізаційною та адсорбційно зв'язаною водою глинистих мінералів. Ці

мінерали є одними з основних складників материнської зольності вугілля і зменшення інтенсивності їх піків вказує на низьку зольність вугілля.

На спектрах вугілля марок ДГ та Д також виділяються всі наявні у вугілля структури (рис. 3.4 а, б). Оскільки на поглинання власне органічних фрагментів вугілля, накладається поглинання мінеральних компонентів то досить важко за спектрами однозначно визначити вклад того чи іншого поверхневого комплексу в ІЧ- спектр. Тому для більш точного кількісного визначення функціональних груп вугільної поверхні було проведено математичну обробку отриманих даних. Це дуже важливо оскільки природа та кількість поверхневих груп визначають поведінку частинок дисперсної фази у концентрованих суспензіях.

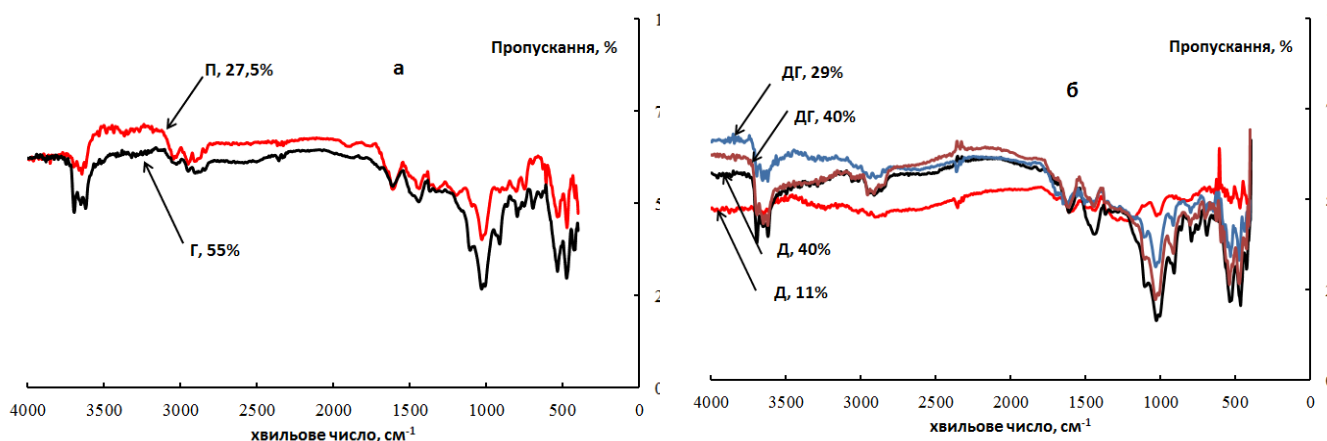


Рисунок 3.4. ІЧ-спектри вугілля марок П та Г (а), ДГ та Д (б) з різною зольністю.

Для більш докладного вивчення кількісних характеристик ФТ-ІЧ спектрів було проаналізовано смугу $1000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$. У цьому ранзі лежать характерні лінії поглинання найбільш важливих та цікавих з погляду нашого дослідження атомних груп, котрі визначають характеристики поверхні. Загалом, функціональні групи вугілля розподіляються в чотирьох смугах спектра ФТ-ІЧ: гідроксильні структури в $3800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, аліфатичні структури в $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, оксигенвмісні функціональні групи в $1800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, та ароматичні структури в $900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$.

Пік поглинання функціональних груп у $1800\sim1000\text{ см}^{-1}$ є найбільш важливим, оскільки пов'язаний з найбільш знаковими у плані визначення поверхневих властивостей, оскільки містить оксигенвмісні групи, які дисоціюють у воді (таблиця 3.3).

Таблиця 3.3. Функціональні групи в області $1000 - 1800\text{ см}^{-1}$ та їх позиції у FT-ІЧ спектрі.

№ п/п	Пік (см^{-1})	Функціональна група
1	1770~1720	C=O
2	1715~1690	COOH
3	1690~1660	C=O
4	1605~1595	C=C
5	1480~1465	-CH ₂
6	1460~1435	-CH ₃
7	1385~1370	-CH ₃
8	1338~1260	Ar-O-C
9	1160~1120	C-O-C
10	1120~1080	S=O
11	1060~1020	Si-O-Si або Si-O-C
12	1770~1720	C=O

За допомогою програмного забезпечення PeakFit 4.15 на основі статистичних розрахунків та виділення піків на діапазоні $1000 - 1800\text{ см}^{-1}$ було визначено за методикою кількість функціональних груп у вугілля різного ступеня метаморфізму, результати представлено на рис. 3.5. Як видно з наведених даних кількість оксигенвмісних груп знижується у ряду Б>Д>ДГ>Г>П>А. Схожа залежність спостерігається і для аліфатичних груп CH₂-, CH₃-, але тут спостерігається спочатку зростання, а потім зниження їх вмісту Б<Д<ДГ<Г>П>А.

Кількість ароматичних груп зростає обернено кількості оксигенвмісних груп.
 $B < D < ДГ < Г < П < А$.

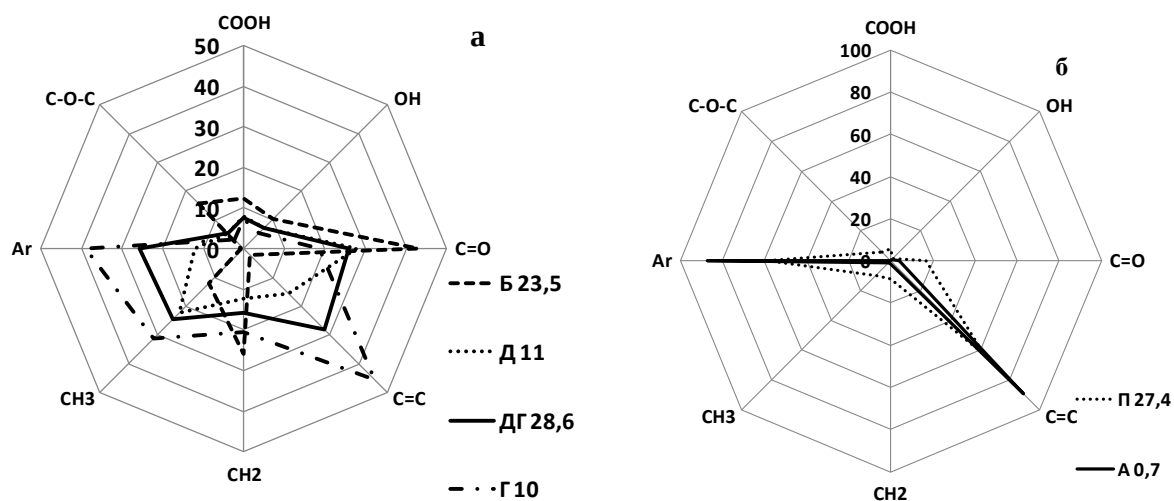


Рисунок 3.5. Розподіл основних поверхневих груп для різних марок вугілля.

Елементний склад вугілля було вивчено на основі хімічного аналізу зразків. Основними компонентами вугілля є С, N, O, H та S. Їх процентне співвідношення для вугілля різного ступеня метаморфізму ілюструє рис. 3.6.

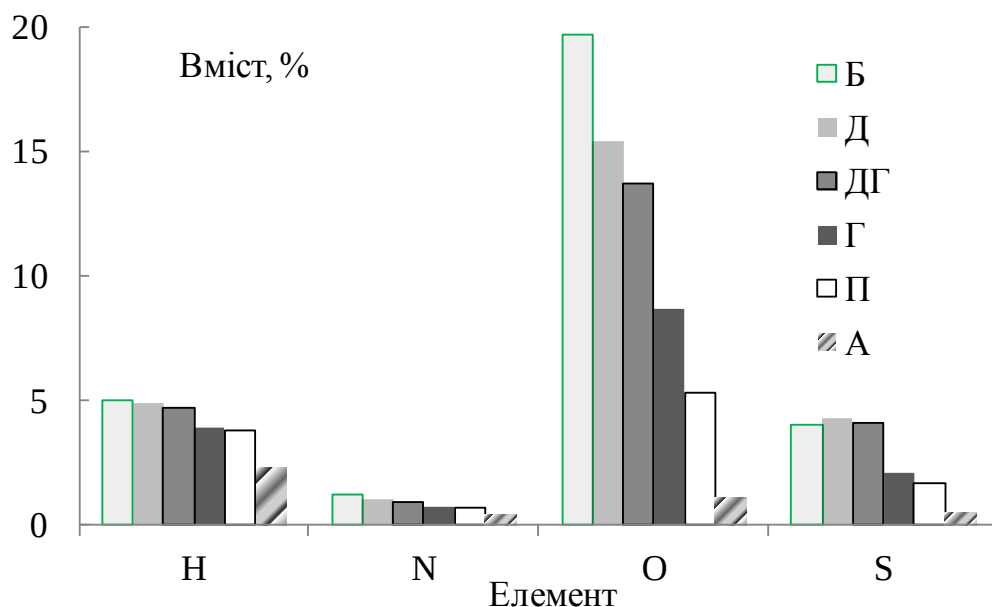


Рисунок 3.6. Процентний вміст головних елементів залежно від типу вугілля (карбон, залишок до 100%).

Як видно з наведених даних найбільш показовим для демонстрації відмінностей сортів вугілля є вміст кисню. Він знижується у ряду Б>Д>ДГ>Г>П>А. Окисновмісні групи через значну різницю в електронегативності між О з одного боку, та Н, С з іншого, належать до високополярних груп і мають значно більший дипольний момент та схильність до дисоціації. Тому їх вплив на поверхневий заряд часто є визначальним.

3.2 Дослідження електроповерхневих характеристик природного та поверхнево модифікованого вугілля

Вугілля є комплексною системою, яка складається з неорганічної та органічної частин. Мінеральна компонента вугілля різного ступеня метаморфізму складає від 3–5 до 30–40%. Деяка частина мінеральної субстанції може бути пов'язана з органічною за допомогою неміцних хімічних зв'язків, або утворювати з нею однорідну суміш (так звана внутрішня неорганічна частина, наприклад, аргіліт). Переважна кількість неорганічної маси згрупована у порівняно великі конгломерати та становить зовнішню частину. Основними елементами, що входять до складу неорганічної субстанції є Si, Al, Ca, Fe, O, S, P, C. Це глинисті мінерали, сульфати, сульфіді, оксиди, алюмосилікати, фосфати. Так, характер змін електрокінетичного потенціалу та точки нульового заряду при зміні величини рН рідкої фази для зразків, що вивчені у [246–248] дуже нагадує розподіл цих величин для глинистих мінералів, зокрема, для каолініту. ξ -потенціал залежить від співвідношення вугільних мацералів [249–251].

ξ -потенціал також важливий в для процесів збагачення вугілля [92]. На рис. 3.7 наведено залежності ξ -потенціалу вугілля різного ступеня метаморфізму у діапазоні рН 2–12. Як видно з даних ξ -потенціал поверхні вугілля у сильно кислій області позитивний. Це наслідок адсорбції H^+ іонів з розчину. Для всіх сортів вивченого вугілля ξ -потенціал змінюється на негативний у діапазоні рН 3–5. Тенденції змін ξ -потенціалу загалом подібні до результатів робіт [247–256].

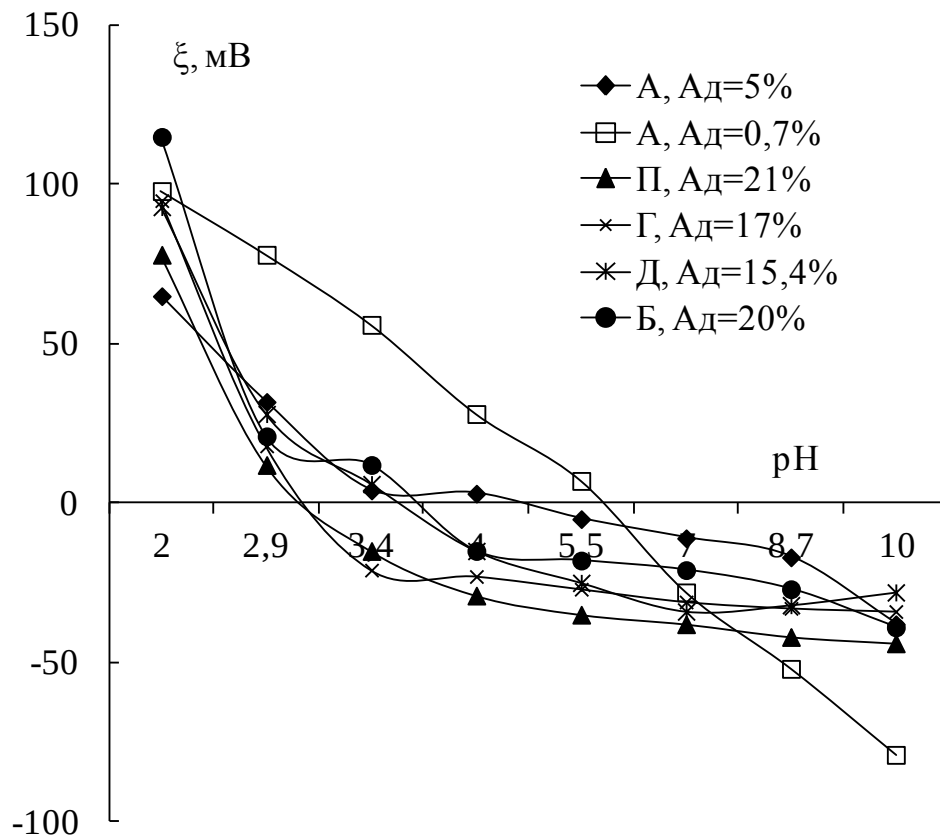


Рисунок 3.7. Залежності ξ -потенціалу вугілля різного ступеня метаморфізму у діапазоні pH 2–12.

Зі зростанням зольності та ступеня окиснення поверхні вугілля криві ξ -потенціалу зміщуються у від'ємну область [257–260]. Основну роль тут відіграють депротонування карбоксильних груп органічної поверхні та дисоціація силанольних компонентів мінеральної компоненти вугілля [261–262]. Антрацит з низьким вмістом мінеральних включень має відмінну від решти зразків поведінку. Його поверхневий заряд майже лінійно залежить від pH. Тобто впливає лише адсорбція та десорбція H^+ та OH^- –іонів яка превалює відповідно при $pH < 7$ та $pH > 7$.

Абсолютні значення ξ -потенціалу досить високі лише у сильно кислому середовищі. У межах найбільш поширених значень pH значення ξ -потенціалу не можуть забезпечити електростатичне відштовхування, достатнє для стабілізації грубих частинок розміром > 1 мкм.

Тим часом деякі марки вугілля, зокрема, антрацит, характеризується високим ступенем метаморфізму та низьким умістом мінеральної компоненти. Завдяки цьому у його поверхневій властивості визначальний вклад повинна вносити саме органічна компонента та особливості будови поверхні.

Однак, суспензії на основі антрациту є маловивченою галуззю колоїдної хімії та хімії водовугільного палива. Особливості поверхневої будови антрациту визначають значні труднощі при застосуванні його у КВП насамперед через недостатню стабільність таких композицій у часі. Розв'язання питання отримання КВП на основі антрациту зі стабільними характеристиками є дуже важливим і ключ до його вирішення лежить у площині детального вивчення поверхневих властивостей антрациту й розробки шляхів модифікування його поверхні. Тому у роботі було проведено аналіз поверхневих властивостей антрациту та вивчено їх зміни після модифікування поверхні різними шляхами.

3.3 Особливості модифікування поверхневого заряду шляхом реагентної обробки вугільної поверхні

Формування ПЕШ на поверхні визначається формуванням поверхневого електричного заряду внаслідок дисоціації активних центрів на поверхні частинки або внаслідок адсорбції іонів із рідкої фази (дисперсійного середовища) активними центрами поверхні [80, 82]. Слід зазначити, що практично всі дослідження адсорбційних та електрокінетичних властивостей виконані з використанням вугілля вже активованого шляхом високотемпературного випалу [260–262]. При цьому поверхня вугілля зазнає окиснення, збільшується його пористість, а гідрофобні властивості поверхні вугілля дуже зменшуються. Природа поверхневих явищ активованих зразків вугілля стає принципово відмінною від явищ на поверхні природного вугілля. Тим часом при виготовленні паливних суспензій використовується насамперед природне не модифіковане

вугілля, і тому цікавим є вивчення поверхневих властивостей саме не модифікованих зразків.

Попри досить тривале вивчення вугілля, до цього часу немає одностайно прийнятої моделі будови вугільної поверхні. Але, систематизуючи наявні дані можна дійти висновку, що зі зростанням ступеня метаморфізму вугілля неухильно зростає вміст ароматичних структур і зменшується – аліфатичних. При цьому зростає частка С, а Н та О – зменшується. Для антрациту характерне різке переважання структур, що складаються з вуглецю (висококонденсовані ароматичні структури, графітоподібна сітка). Така поверхня вже є здебільшого гідрофобною, і будова ПЕШ її поверхні принципово відрізняється від ПЕШ вугілля низького та середнього ступеня метаморфізму. Оскільки антрацит є одним із перспективних видів сировини для виготовлення водовугільних суспензій, а наявні дані про поверхневі властивості немодифікованого антрациту практично відсутні, то завданням роботи було вивчення механізму формування ПЕШ на поверхні антрациту шляхом дослідження електрокінетичних явищ у середовищі антрацит – вода.

Для оцінки вкладу неорганічної компоненти у перебіг поверхневих явищ антрацит було оброблено 5 % HF, тривалість обробки складала 72 години. При тривалій дії цього реагенту відбувається розчинення неорганічної компоненти вугільної поверхні її основну роль у перебіг поверхневих явищ таким чином підготовленого антрациту повинна вносити власне органічна (вугільна) структура у вигляді поліконденсованих ароматичних кілець. Як окисники використовували 10% H_2O_2 у 5% NaOH та 5% KMnO_4 у 20% NaOH. Таким чином окиснення проводилось не термічним, а хімічним шляхом.

У табл. 3.4 наведено криві зміни ξ -потенціалу залежно від рН дисперсійного середовища. Сумарний заряд поверхні хімічно окисненого антрациту в обох випадках має негативне значення. Електрокінетичний потенціал антрациту у слабокислій та близькій до нейтрального області (рН 4 – 8) досить стабільний і складає -15 – -20 мВ.

Таблиця 3.4. ξ -потенціал для систем на основі антрациту вихідного та після хімічної модифікації поверхні. 1– Антрацит, оброблений KMnO_4 , 2– Антрацит, оброблений H_2O_2 3– Антрацит, оброблений HF , 4– Антрацит необроблений.

рН КВП	ξ -потенціал, мВ			
	Антрацит, оброблений KMnO_4	Антрацит, оброблений H_2O_2	Антрацит, оброблений HF	Антрацит необроблений
4	–12,2	–9,9	–16,1	–9,2
4,5	–12,3	–11,5	–16,9	–9,6
7	–18,2	–17,3	–18,7	–11,4
8,7	–30,5	–24,7	–23,4	–26,0
10	–55,4	–46,2	–46,1	–51,2

Поверхня антрациту заряджена негативно. Суттєве зростання ξ -потенціалу спостерігається при високих значеннях рН ($> 8,5$) і пов'язане з дисоціацією поверхневих активних груп, насамперед гідроксильних (фенольних) та карбоксильних, яке зростає при зростанні рН [263].

Хімічне окиснення поверхні антрациту значно підвищує його поверхневу електропровідність, яка зростає приблизно вдвічі у порівнянні з немодифікованим зразком (рис. 3.8). Демінералізація антрациту дещо знижує зростання ξ -потенціалу внаслідок зменшення внеску мінеральної компоненти. Про це ж свідчать і вольтамперні характеристики вихідного й промитого HF зразків (рис. 3.8) [264, 265]. Більший опір промитого зразка свідчить про зменшення поверхневої електропровідності антрациту після видалення мінеральних складників із порівняно високою іонообмінною ємністю. Оскільки поверхнева активність природного антрациту є недостатньою, то проводилось модифікування поверхні зразків в окиснювальному середовищі.

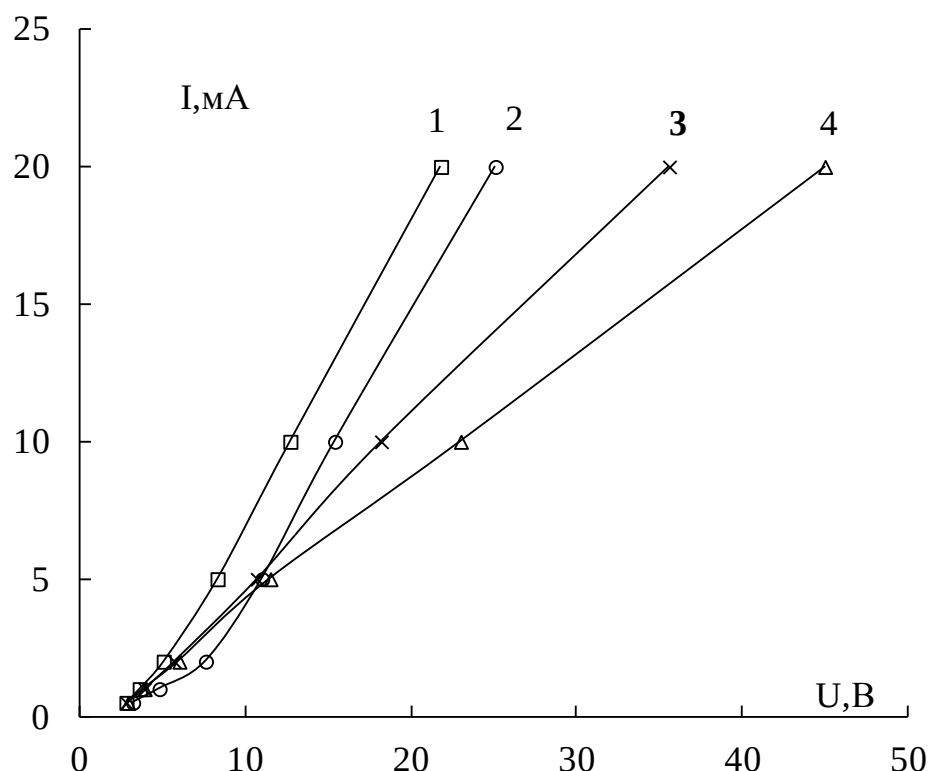
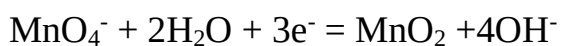


Рисунок 3.8. Вольт-амперні характеристики антрацитових суспензій ($C_t=60\%$) після хімічної модифікації поверхні та вихідного. 1–Антрацит, оброблений KMnO_4 , 2 – Антрацит, оброблений H_2O_2 , 3 – Антрацит, оброблений HF , 4 – Антрацит необроблений.

При дії окиснюючих агентів повинна підвищуватись частка карбонільних та карбоксильних активних центрів на поверхні антрациту, та відповідно частка груп, які можуть формувати ПЕШ завдяки дисоціації під дією полярного дисперсійного середовища. При цьому обробка KMnO_4 є дещо більш ефективною, ніж обробка пероксидом водню. Це пов'язане як із дещо більшим окиснювальним потенціалом перманганату, так і з тим, що відновлення KMnO_4 у слаболужному і нейтральному середовищах за рівнянням:



веде до осадження деякої кількості високополярних гідроксисполук мангану на поверхні антрациту та дає додатковий внесок в адсорбційну здатність зразка. При

цьому зростає поверхнева електропровідність антрациту, яка суттєво підвищує сумарну електропровідність водовугільної суспензії (рис. 3.8).

Видалення з поверхні антрациту неорганічної компоненти під час обробки HF навпаки зменшує поверхневу електропровідність через зменшення кількості активних центрів, локалізованих насамперед на неорганічних включеннях.

Характер зміни ξ -потенціалу зі зміною рН для зразків антрациту у цілому не має принципової різниці з даними [266], які отримані на зразках кам'яного вугілля з меншим ступенем метаморфізму. Можна відзначити лише дещо менші абсолютні значення ξ -потенціалу для антрациту у порівнянні з кам'яним вугіллям інших марок. Ці криві нагадують розподіл ξ -потенціалу зі зміною рН для алюмосилікатів, зокрема, для каолініту. Тобто можна відзначити, що суттєвий вклад у формування поверхневого заряду вносить мінеральна компонента.

Обробка антрациту окиснювачами також суттєво збільшує електрокінетичний потенціал у кислому та нейтральному середовищах, що повинно позитивно вплинути на здатність антрациту взаємодіяти з диспергаторами та стабілізаторами у складі водовугільних суспензій (табл. 3.4). Зі зростанням рН у лужній області ξ -потенціал відчутно зростає й досягає 50–60 мВ. Це свідчить про появу суттєвої кількості поверхневих активних груп, здатних депротонуватися під дією OH^- – іону. Навіть зважаючи на те, що підłącження суспензії пов'язане з введенням додаткової кількості електроліту, а це своєю чергою зменшує товщину дифузійної частини подвійного шару і не сприяє зростанню різниці потенціалів між площиною ковзання та зовнішньою границею подвійного електричного шару (електронеутральним об'ємом), зростання поверхневого потенціалу є досить помітним.

Механізм дії окиснюючих реагентів полягає у появі на поверхні з конденсованих ароматичних кілець функціональних груп, які здатні дисоціювати при зміні рН. Це насамперед фенольні, та карбоксильні групи на поверхні вугілля (рис. 3.9).

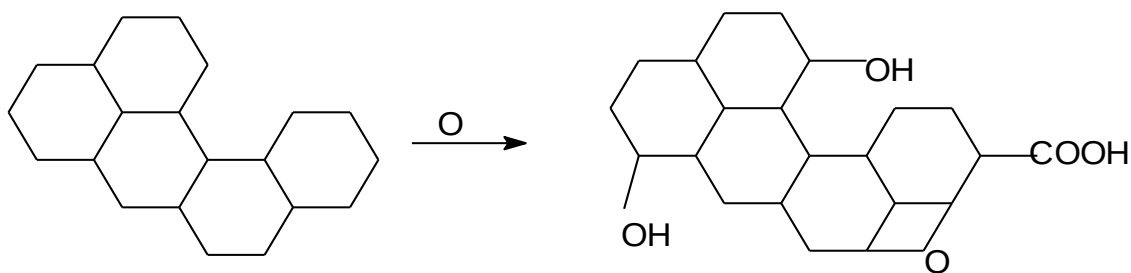


Рисунок 3.9. Схема утворення активних груп на поверхні антрациту під дією реагентів-окисників.

За хімічною структурою добавки, найбільш застосовувані у водовугільних суспензіях є сульфонафталінами, сульфованими меламінами або карбоксилатами з прищепленими функціональними групами [267].

Ефективність їх застосування залежить від надійної фіксації їх, активними групами поверхні антрациту. Оскільки хімічне модифікування (окиснення) поверхні як показано вище збільшує число активних центрів, то й ефект застосування добавок повинен бути більш відчутним. Подальшим напрямом експериментальної роботи повинно бути вивчення впливу пластифікуючих, диспергуючих та стабілізуючих добавок на електрокінетичні та реологічні властивості отриманих суспензій [264, 265, 267].

Таким чином механізм формування подвійного електричного шару на поверхні антрациту визначається специфікою модифікованої поверхні. Поверхневе окиснення веде до різкого збільшення іоногенних груп, хімічна природа яких обумовлює здатність до дисоціації, що зростає зі збільшенням рН середовища.

Якщо у формуванні поверхневого шару специфіка поверхні відіграє суттєву роль, яка виявляється або у хімічній будові активних груп, або у специфічній адсорбції, то механізм формування компенсаційного шару протиіонів відбувається внаслідок сил електростатичної взаємодії між зарядами, тобто має фізичний характер. Протиіонами можуть виступати практично будь-які іони

протилежного з поверхнею заряду й хімічна їх природа грає у цьому випадку другорядну роль.

3.4 Електрокінетичні властивості дисперсної фази гідросуспензій вугілля у присутності іоногенних та неіоногенних ПАР

Концентровані водовугільні суспензії належать до ліофобних систем. Для диспергування вугільних частинок необхідно витратити якусь кількість роботи або еквівалентну кількість теплоти. При диспергуванні руйнуються внутрішні зв'язки (когезія) та формуються нові зв'язки із зовнішнім середовищем (адгезія). Баланс між силами адгезії та когезії визначає зміни ентальпії ΔH :

$$\Delta H = A_k - A_a \quad (3.1)$$

де: A_k – робота когезії; A_a – робота адгезії.

Оскільки диспергування підвищує неупорядкованість то ентропія зростає ($\Delta S > 0$). Для самодиспергування повинні виконуватися співвідношення: $\Delta G \leq \Delta H - T\Delta S$; $\Delta G \leq 0$; $\Delta H \leq T\Delta S$. Останнє рівняння виконується при переважанні роботи адгезії над роботою когезії, характерною для ліофільних систем. При цьому самодиспергування йде без витрат зовнішньої енергії.

Вугілля ж не здатне до самодиспергування. Однак його змочуваність та крихкість дають можливість його диспергування. Такі системи принципово термодинамічно нестійкі, але можуть існувати досить довгий час за умови забезпечення їх стабілізації. Стабільні ліофобні системи можуть формуватися відповідно до принципу Гібса за умови мінімізації міжфазного σ . За Щукіним та Ребіндером умова самодиспергування описується співвідношенням [268]:

$$\sigma_{1,2} \Delta S \leq \beta kT \quad (3.2)$$

Де: $\sigma_{1,2}$ – міжфазний поверхневий натяг; ΔS – збільшення поверхні; β – безрозмірний коефіцієнт; k – стала Больцмана; T – абсолютна температура.

Таким чином, ліофілізація поверхні зводиться до зменшення $\sigma_{1,2}$. Проте, (3.2) не враховує сольватаційні, гідрофобні та інші специфічні взаємодії, що мають важливе значення у випадку вугілля. Особливістю вугілля є його нерозчинність у жодному середовищі за кімнатних температур та пов'язана з цим екстремальна резистентність до самодиспергування. Тому обов'язковою для вугілля є стадія механічного подрібнення.

Найбільш перспективними для адсорбційної модифікації вугілля з метою зменшення $\sigma_{1,2}$ є ПАР, як іоногенні, так і неіоногенні. Але взаємодія ПАР з поверхнею анізотропних частинок з різною гідрофобністю має деякі особливості. Якщо на границі розділу рідина – газ орієнтація адсорбованих молекул ПАР однозначно визначається величиною сольватної взаємодії, то в умовах поверхневої анізотропії орієнтація ПАР залежить від ліофільності або ліофобності поверхневої локації. Тому складність полягає у підборі таких ПАР, котрі забезпечують ліофілізацію ліофобних локацій, але не зачіпають ліофільні. Взаємодія між ними та поверхнею вугілля у загальних рисах протікає так, як схематично показано на рис. 3.10. Після введення ПАР у водовугільну суспензію (а) відбувається адсорбція їх, поверхнею вугілля (б). При цьому гідрофобна частина молекули ПАР формує зв'язок з активним центром на поверхні вугільної частинки, а гідрофільна частина молекули орієнтується у напрямку дисперсійного середовища (води) (б). При цьому між однойменно зарядженими гідрофільними хвостами виникає електростатичне відштовхування (в). Агрегати вугілля з адсорбованими молекулами ПАР розподіляються у дисперсійній фазі, диспергуються і система стабілізується.

Особливістю використання високомолекулярних ПАР є підсилення стеричного фактора при стабілізації та диспергуванні КВП. Ці ПАР у дисперсійному середовищі утворюють розгалужену просторову сітку полімеру, яка перешкоджає злипанню вугільних частинок (рис. 3.11).

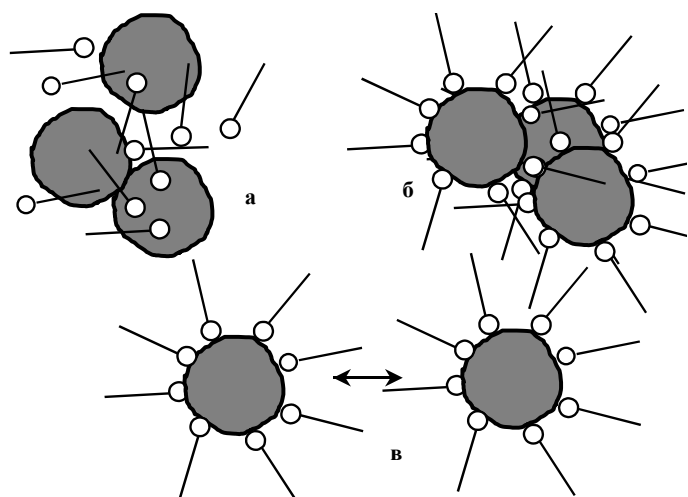


Рисунок 3.10. Схема утворення

зв'язків у водовугільній суспензії під дією КВП під впливом високомолекулярної ПАР. а) Частинки вугілля та молекули ПАР.

ПАР у водному розчині, б) Адсорбція ПАР на поверхні вугілля. в) Відштовхування частинок та утворення гетерогенної системи, стабілізованої ПАР.

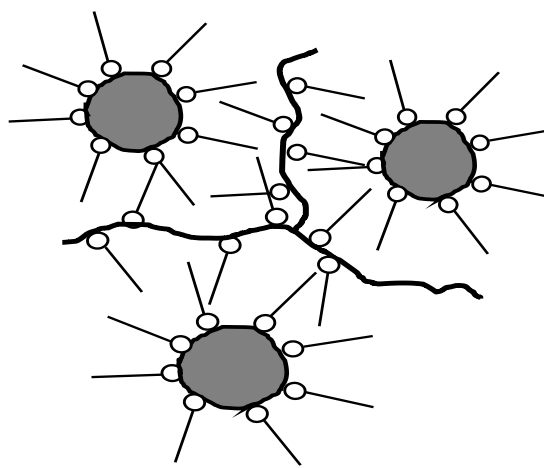


Рисунок 3.11. Стеричний ефект у

КВП під впливом високомолекулярної

Взаємодія між ПАР і вугільними частинками супроводжується змінами поверхневого заряду та пов'язаного з ним електрокінетичного або ξ -потенціалу. Оптимальним способом одержання інформації про поверхневий заряд суспензій і його зміни під впливом різних фізико-хімічних факторів є вивчення електрокінетичних властивостей водовугільної суспензії.

Як об'єкт дослідження використовували водовугільну суспензію на основі низькозольного антрациту із вмістом твердої фази 69 %. Зразки у середньому містили >90% С, 3 – 5 % вологи, 3 – 4 % мінеральної компоненти. Використовувалась широка фракція механічно подрібненого антрациту з розмірами частинок від 0,01 до 0,1 мм, яка застосовується в енергетичних установках спалювання у псевдозрідженому шарі. У якості стабілізуючих і диспергуючих добавок застосовували аніонні поліелектроліти на основі продуктів конденсації нафталінсульфокислоти з формальдегідом, лігносульфонати Na й Ca,

а також добавки на основі акрилатних і полікарбоксилатних сополімерів з різними функціональними групами. Електрокінетична поведінка КВП є досить складною, оскільки поверхня вугілля представляє композитну систему з органічної й мінеральної складників непостійного складу. Поверхневий заряд частинок вугілля виникає як наслідок дисоціації функціональних груп (ОН, COOH, CONH₂), так і через адсорбцію добавок з дисперсійного середовища. Дисоціація функціональних груп залежить від рН дисперсійного середовища, тому основними потенціалвизначаючими іонами для вугілля є H⁺ і OH⁻ – іони. Кількість функціональних груп залежить як від виду вугілля, так і від ступеня окиснення його поверхні. Крім того, внесок у поверхневий заряд часток вугілля вносить і мінеральна компонента, представлена алюмосилікатами, оксидами, сульфідами й т.п. Схематично будову ПЕШ біля поверхні частинок вугілля ілюструє рис. 3.12. Ідеалізована поверхня має однорідний заряд (рис. 3.12, ліворуч), протііони локалізовані в адсорбційному шарі Штерна та дифузній частині ПЕШ (шар Гуї). Для мозаїчної поверхні вугілля спостерігається значна варіативність знаку та заряду поверхні (рис. 3.12, праворуч). Додавання АПАР викликає адсорбцію позитивно зарядженими локаціями на поверхні. Заряд поверхні, таким чином, стає однорідним за знаком. Аналогічно діє і КПАР, зв'язуючись з негативно зарядженими поверхневими групами. Додавання іоноактивних поліелектролітів веде до формування стійкого приповерхневого шару, який, як електростатично, так і стерично стабілізує колоїдну частинку (рис. 3.13). При достатній відстані між частинками дисперсної фази, яка перевищує товщину граничних шарів молекулярна, адсорбційна та структурна компоненти розклинюючого тиску відсутні й стабілізація забезпечується електростатичним відштовхуванням [269]. Таким чином, додаванням тих або інших реагентів можна регулювати властивості поверхні та фізико-хімічні параметри концентрованих суспензій (рис. 3.13).

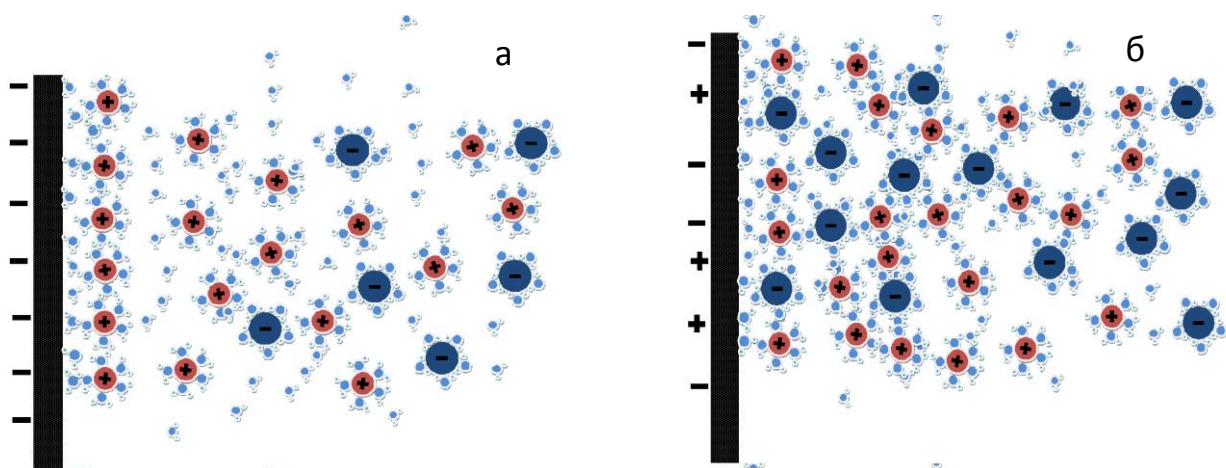


Рисунок 3.12. Схема будови ПЕШ ідеалізованої (а) та реальної (б) поверхні вугілля.

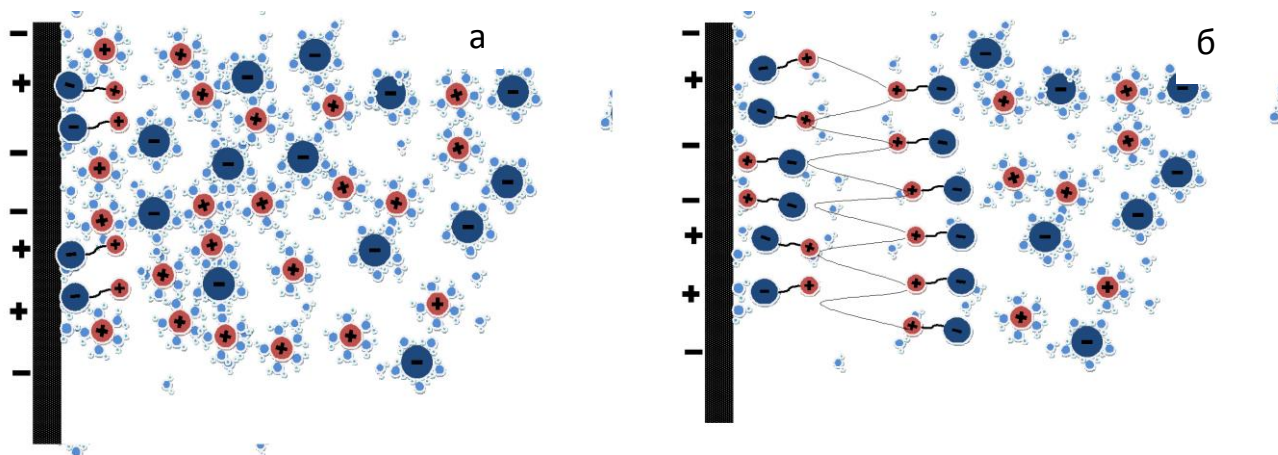


Рисунок 3.13. Схема модифікації заряду ПЕШ поверхні вугілля у присутності АПАР (а) та дія електростеричного фактору у присутності аніонних поліелектролітів (б).

Як органічні добавки використовували аніонний поліелектроліт суперпластифікатор – метиленафталінсульфонат – дофен, вітчизняного виробництва, а також катіонну поверхнево-активну речовину (КПАР) на основі бензалконіум хлориду (МСВ-50, виробництва AKZO Nobel, Швеція), аніонні ПАР лаурилсульфат Na, лауретсульфат Na та алкілбензолсульфат Na АБСNa. Як НПАР використовували оксиетильований спирт ТЕРГРИТОЛ 15-S-7 (R=12-16, масова частка оксиетильованих груп 6–8%) та алкілглікозид ТРИТОН BG-10 (табл. 2.7).

Дослідження зміни ξ -потенціалу вугілля різного ступеня метаморфізму в діапазоні рН від 1 до 12 (рис. 3.7) показали, що електроосмотичний потік спрямований до катода у слабокислій (рН>3) та лужній областях, отже, заряд поверхні вугільних часток у цьому діапазоні рН має негативний знак. Зміни рН у слабокислій і слаболужній областях незначно впливають на величину ξ -потенціалу. Характер зміни ξ -потенціалу зі зміною рН для зразків вихідного антрациту схожі з [249, 250, 266]. Можна відзначити лише трохи менші абсолютні значення ξ -потенціалу для антрациту в порівнянні з кам'яним вугіллям інших марок. Ці криві нагадують розподіл ξ -потенціалу зі зміною рН для алюмосилікатів, зокрема, для глинистих мінералів [257, 249]. Тобто можна відзначити, що істотний внесок у формування поверхневого заряду вносить мінеральна частина. Для зменшення впливу цього чинника антрацит вилуговували 5% HF.

При використанні як стабілізаторів дофену або суміші дофену із содою стабільно низькі значення ξ -потенціалу зберігаються й при вищих значеннях рН (до 10). При переході в сильноокислу область (рН<2) спостерігається різке зростання електрокінетичного потенціалу зі знаком «+» через посилення адсорбції іонів гідроксонію поверхнею вугілля. Ізоелектрична точка досліджених зразків при цьому лежить у діапазоні рН 3 – 4 (рис. 3.14).

У сильноокислому середовищі також зростає дисоціація й мінеральної компоненти поверхні вугілля. Як відомо [249, 251], ізоелектрична точка для алюмосилікатів перебуває в діапазоні рН від 2 до 3, а для зразків графіту відповідне значення рН $\sim$ 4. Для досліджених нами зразків комбінація цих факторів дає значення в зазначеному інтервалі. Очікується, що зменшення вмісту мінеральної компоненти повинне приводити до зсуву точки нульового заряду в область підвищення рН. Така закономірність спостерігається для зразка антрациту з поверхнею, вилуженою розчином HF (табл.3.4). Використання негативно заряджених добавок типу дофену, які вибірково сорбуються активними центрами

поверхні антрациту, дозволяє різко знизити ріст ξ -потенціалу, як у сильноокислій, так і в лужній областях рН.

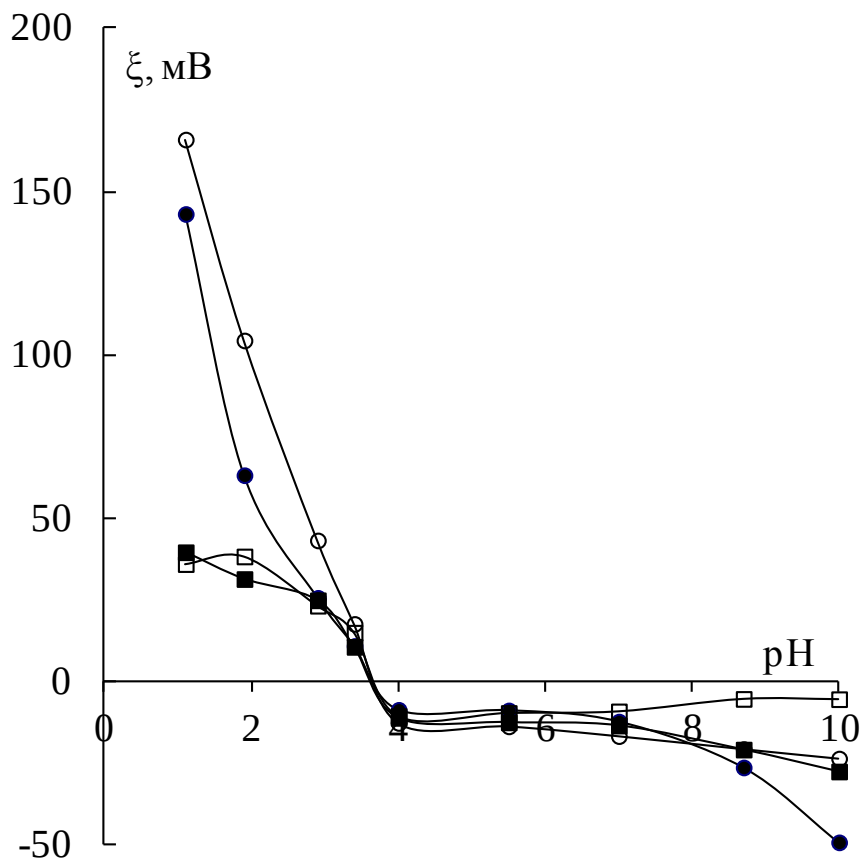


Рисунок 3.14. ξ -потенціал для систем на основі антрациту з катіонним і високомолекулярними ПАР як функція рН дисперсійного середовища. ○— Антрацит + КПАР, ●— Антрацит вихідний, ■— Антрацит + Дофен, □— Антрацит + Дофен+ Na_2CO_3 .

Вплив неіоногенних ПАР різної природи на електрокінетичний потенціал вугільних частинок показано на рис. 3.15. У порівнянні з немодифікованим зразком ξ -потенціал дещо зменшується в межах рН від 3 до 10. Найбільш активні центри поверхні вугільних частинок заблоковані сорбованими на них молекулами неіоногенних ПАР і тому заряд поверхні зменшується [263].

У сильноокислій та сильнолужній областях гідрофільна частина молекули НПАР починає дисоціювати й внаслідок цього зростає ξ -потенціал комплексу

вугільна частинка - адсорбований НПАВ. При цьому у присутності алкілглікозиду це зростання є більш суттєвим, що пояснюється особливостями будови цього НПАВ (значна кількість ОН- груп у молекули, призводить до їх депротонування у сильнолужному середовищі зі збільшенням негативного заряду поверхні. При використанні оксиетильованого спирту можна було б сподіватися на протонування оксиетильної групи у сильнокислому розчині та зростання позитивного заряду поверхні. Однак отримане в експерименті зростання ξ -потенціалу у сильнокислому середовищі дуже незначне, що свідчить про те, що протонування оксиетильної групи якщо і відбувається, то у незначній мірі. модифікованої вугільної частинки (рис.3.15) [263].

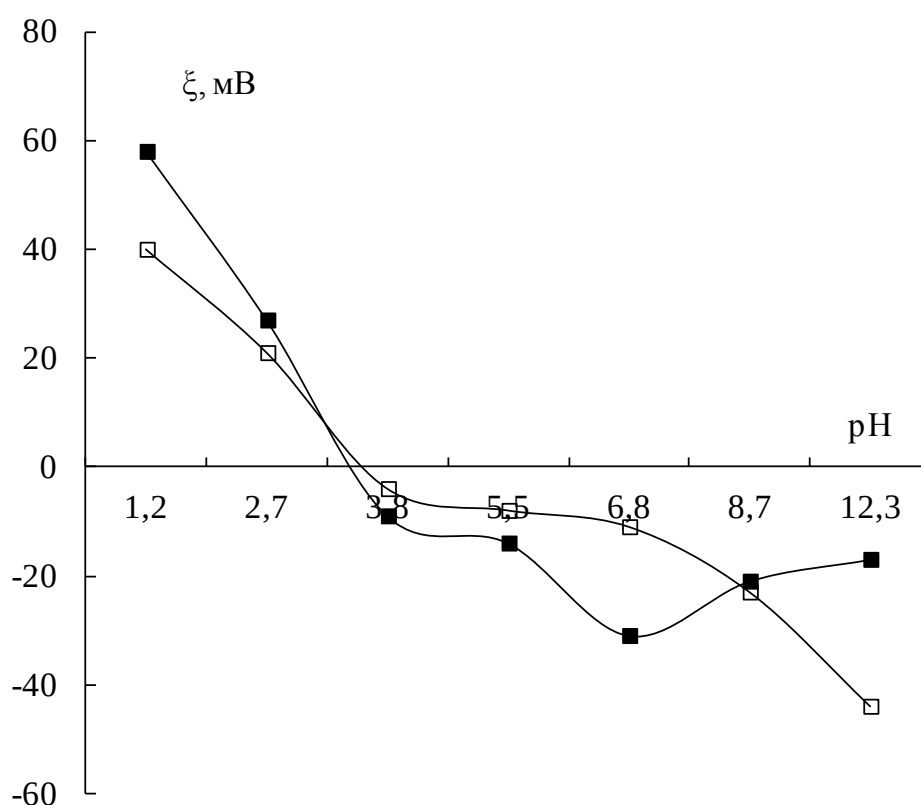


Рисунок 3.15. ξ -потенціал для систем на основі антрациту з неіоногенними ПАВ як функція pH дисперсійного середовища. ■ – Оксиетильований спирт Тергритол 15-S-7, □ – Алкілглікозид Тритон BG-10.

Натомість у сильнолужному середовищі спостерігається відмінність у поведінці оксиетильованого спирту та алкілглікозиду. У присутності останнього ξ -потенціал зростає у значно більшій мірі. Можливо велика кількість гідроксогруп молекули алкілглікозиду призводить до гідролізу та часткової десорбції цієї НПАР.

Додавання реагентів-модифікаторів відчутно покращує St KBП на основі антрациту (табл. 3.5).

Таблиця 3.5. St KBП на основі антрациту з різними добавками при різних значеннях рН. Вміст антрациту у суспензії – 68%. Вміст добавки – 0,5%.

рН	Реагент						
	Без добавок	КПАР	Обробка HF	Дофен	Дофен+ Na ₂ CO ₃	15-S-7	BG-10
	St, доби						
3,98	0,25	2,0	0,5	2,5	–	1,5	2,0
6,25	0,25	1,0	0,25	3,0	–	2,5	3,0
8,14	0,25	0,25	0,25	3,0	4,0	2,5	3,0
10,54	0,5	0,25	0,25	5,0	6,0	3,0	3,0

Без додавання стабілізаторів KBП з антрацитом нестійкі та седиментують протягом доби. Обробка HF практично не впливає на стабільність. Катіонна ПАР демонструє деякий ефект лише у кислому середовищі, що пов'язане зі зростанням її дисоціації при низьких рН. Але дія КПАР недостатня. Дещо кращі, але теж недостатньо ефективні НПАР 15-S-7 та BG-10. Найкращі результати отримані з Дофен, котрий є одним з різновидів сульфованого нафталін формальдегіду. До цієї групи належать також С-3, СПНФ, HF та ряд інших добавок. Ці речовини являють собою АПАР з селективними властивостями. Їх дія інтенсифікується зі зростанням рН. Для підсилення дії АПАР у суміш рекомендовано водити Na₂CO₃ або інші лужні добавки.

У присутності органічних реагентів з розгалуженими молекулами та поліелектролітів суспензія більш стійка навіть у випадку значних коливань знака й абсолютної величини ξ -потенціалу. Взаємодія між гідратованою молекулою добавки й поверхнею часток антрациту приводить до виникнення об'ємної просторової структурної сітки. Дисперсна система при цьому стає структурованою, тобто переходить у новий стан. Виникнення просторових структур утруднює контактну взаємодію між окремими частками і їхнє агрегування з наступною коагуляцією. Система вода-добавка-антрацит переходить від вільнодисперсного до зв'язанодисперсного стану, при цьому стає седиментаційно стійкою, тому що наявність структурної сітки утримує частинки дисперсної фази від осідання [96, 265, 267].

3.5 Дослідження впливу добавок ПАР на електрокінетичні та реологічні характеристики частинок вугілля у висококонцентрованих гідро суспензіях.

Використання водовугільних суспензій (КВП) як палива обумовлює вимоги до його технологічних властивостей, основними з яких є досягнення максимально можливої концентрації дисперсної фази при збереженні η та St , що дозволяють транспортувати та спалювати КВП за допомогою форсунок енергогенеруючих установок. Для КВП паливного призначення η при $\gamma = 9\text{с}^{-1}$ повинна бути не більше 1,5 Па·с, а St не менше ніж 7–10 діб.

Виконання цих умов обумовлює розробку та експериментальну перевірку способів регулювання колоїдної стійкості КВП, котра обумовлена наявністю бар'єра, що перешкоджає зближенню частинок. Залежно від характеру сил відштовхування утворюються колоїдні системи двох типів — ліофобні та ліофільні. Під дією ПАР гідрофобні золі перетворюються на гідрофільні. Цей перехід, що проявляється в надзвичайно різкому зростанні опору системи дії електролітів, реалізується при досить низьких концентраціях ПАР, які залежать від природи та вмісту колоїдної дисперсної фази та від структури поверхнево-

активної речовини [38]. Частинки КВП мають поверхневий заряд з фіксованих потенціал визначальних іонів, і дифузійний шар, який складається з протиіонів, які відносно вільні та можуть мігрувати в електричному полі. Поверхня вугільних частинок є переважно гідрофобною і без додаткової обробки не схильна до утворення стабільних колоїдних систем у водному середовищі. Змінити поверхневі властивості вугілля можна за допомогою модифікації поверхні (окиснення, вилуговування тощо) або шляхом адсорбції з водного середовища речовин, здатних змінювати властивості поверхні вугілля. Особливою групою ПАР є поліелектроліти, які одночасно здатні стабілізувати властивості КВП як завдяки адсорбції, так і через стеричний фактор, що виникає завдяки розгалуженості будови їх молекул у водних розчинах. Це веде до зміни поверхневого заряду і може супроводжуватися зміною електрокінетичних і реологічних властивостей водовугільної суспензії.

При приготуванні суспензій вугілля у воді високого ступеня наповнення (концентрації дисперсної фази) неможливо досягти без введення додаткових реагентів диспергаторів та стабілізаторів, які модифікують поверхню дисперсної фази, змінюють електроповерхневі властивості частинок вугілля, структурують дисперсійне середовище, поліпшуючи тим самим реологічні та технологічні характеристики КВП. Проте ефективність їх використання для різних типів вугілля неоднакова. Вони є досить ефективними добавками для КВП на основі високозольного вугілля марок Г, Д, але для антрациту їх ефективність досить обмежена. В той самий час серед різних класів ПАР є багато перспективних реагентів для регулювання реологічних властивостей та процесів структуроутворення КВП залежно як від хімічної будови поверхні вугілля різного ступеня метаморфізму, так і з фізико-хімічних властивостей самих реагентів.

Суттєвим недоліком використання аніонактивних диспергаторів є залежність ефективності їх дії від рН КВП. З іншого боку суміші аніон активних та неіоногенних ПАР можуть виявляти синергетичну дію. Додавання неіоногенних ПАР, адсорбція яких мало залежить від рН середовища може

підсилювати ефективність дії аніонних диспергаторів та стабілізаторів у широкому діапазоні значення рН.

У зв'язку з цим було досліджено електрокінетичну поведінку КВП на основі антрациту у присутності ПАР різного типу та їх сумішей. КПАР не застосовували оскільки у водному середовищі адсорбція їх поверхнею вугілля, а отже їх вплив на характеристики КВП є незначними. Крім того, їх висока біотоксичність робить небажаною їх використання у рецептурах КВП.

Аніонактивними диспергаторами-стабілізаторами слугували похідні сульфованого нафталінформальдегіду (ДФ – дофен, НФ, СПНФ, С-3, ЛСТNa), сульфомеламінформальдегід СМФ та високомолекулярний поліелектроліт ОЕ-ОП (табл. 2.6). Всі ці аніонактивні модифікатори є речовинами з порівняно невисокою поверхневою активністю, що дозволяє їм вибірково адсорбуватись найбільш негативно зарядженими центрами поверхні вугільних частинок. При приготуванні КВП на основі сортів вугілля зі значним вмістом неорганічної компоненти, яка в основному і містить сильно заряджені активні центри, вони досить ефективно працюють як диспергатори та стабілізатори. Однак, при використанні у якості дисперсної фази КВП антрациту, який характеризується меншим поверхневим зарядом через порівняну однорідність поверхні та низький вміст неорганічної компоненти дія таких реагентів може бути недостатньою. Тому було також досліджено ряд більш активних аніонних ПАР на електроповерхневі властивості вугілля різного ступеня метаморфізму. У цих випадках застосовувалися алкілбензолсульфат Na (АБСNa), лаурилсульфат Na (ЛСNa) та оксиетильований лаурилсульфат Na (ОЛСNa).

НПАР слугували оксиетильовані спирти різного ступеня оксиетильовання Тергітол 15-S-5, 15-S-7, 15-S-9, 15-S-15. (Tergitol 15-S-5, 15-S-7, 15-S-9, 15-S-15) (табл. 2.7). Характеристики цих ПАР наведено в табл. 3.6. На жаль жирні спирти з % оксиетильних груп < 5 погано розчинні у воді, хоча очікується що вони досить добре адсорбуються поверхнею антрациту.

Також досліджувався високомолекулярний неіоногенний реагент ОЕ-ОР.

Таблиця 3.6. Характеристики НПАР

Назва ПАР	Тергітол 15-S-5	Тергітол 15-S-7	Тергітол 15-S-9	Тергітол 15-S-15
% оксиетильних груп	5	7	9	15
ККМ, мг/л*	-	38	52	162
σ , 1% розчин у воді, 10^{-3} Н/м*	-	30	30	36
ГЛБ	10,5	12,1	13,3	15,4

Примітка * - при 25°C.

Вплив неіоногенних ПАР на електрокінетичний потенціал вугільних частинок показано на рис. 3.16. У порівнянні з немодифікованим зразком ξ -потенціал дещо зменшується в області рН від 3 до 10. Залежно від ступеня оксиетилування з його збільшенням зростає солубілізуюча здатність НПАР, але зменшується поверхнева активність (миюча здатність) [82]. Ізоелектрична точка зміщується у лужну область.

Найбільш активні центри поверхні вугільних частинок заблоковані сорбованими на них молекулами вивчених нами неіоногенних ПАР (рис. 3.16) і тому заряд поверхні зменшується.

У сильнокислій та сильнолужній областях гідрофільна частина молекули вищезгаданих НПАР починає дисоціювати й завдяки цьому зростає ξ -потенціал комплексу вугільна частинка - адсорбований НПАВ. При цьому чим вищий ступінь оксиетилування, тим менше це зростання у лужній області, і тим більше - у кислій області. Це пояснюється тим, що при зменшенні значення рН суспензії підсилюється протонування оксиетильної групи, що призводить до зростання позитивного заряду поверхні.

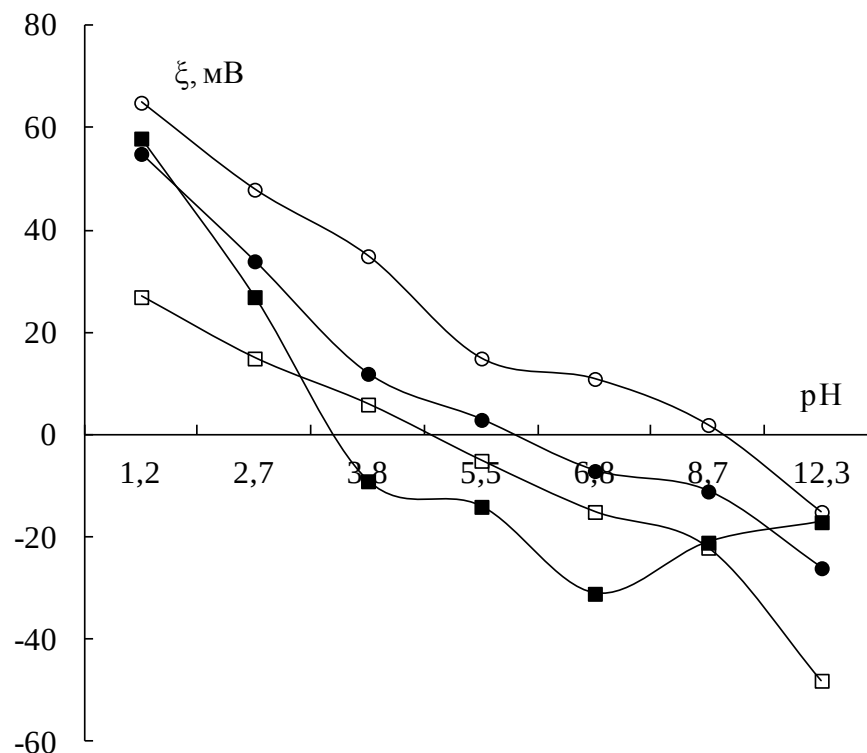


Рисунок 3.16. ξ -потенціал для систем на основі антрациту з оксиетильовними спиртами різного ступеня оксиетилування як функція рН дисперсійного середовища. □ – Тергітол 15-S-5, ■ – Тергітол 15-S-7, ● – Тергітол 15-S-9, ○ – Тергітол 15-S-15.

Цей ефект стає тим більш помітним, чим більший ступінь оксиетилування. η КВП на основі антрациту з різними НПАР (табл. 3.7) зменшується зі зростанням γ аналогічно майже для всіх реагентів, окрім ОЕ-ОР, який завдяки своїй високомолекулярній природі забезпечує більші значення η , ніж оксиетильовані спирти та алкілглікозид BG-10.

Таблиця 3.7. η КВП на основі антрациту з різними НПАР при різних значеннях γ . Вміст антрациту у суспензії – 68%. Вміст добавки – 0,5%.

$\gamma, \text{с}^{-1}$	Тергітол 15-S-5	Тергітол 15-S-7	Тергітол 15-S-9	Тергітол 15-S-15	ОЕ-ОР	BG-10

продовження таблиці 3.7

	η , Па·с					
1,0	1,25	1,29	1,24	1,27	2,44	1,34
1,8	1,17	1,19	1,13	1,16	1,93	1,23
3,0	1,00	1,01	1,04	1,07	1,67	1,10
5,4	0,96	0,97	0,98	0,99	1,55	1,00
9,0	0,92	0,92	0,92	0,93	1,42	0,95
16,2	0,85	0,84	0,85	0,85	1,20	0,88
27,0	0,80	0,81	0,81	0,81	1,11	0,83
48,6	0,64	0,66	0,78	0,77	1,08	0,71
81,0	0,46	0,48	0,53	0,73	0,95	0,53
145,8	0,25	0,24	0,32	0,61	0,70	0,32
243,0	0,18	0,16	0,16	0,40	0,58	0,21
437,4	0,10	0,09	0,10	0,18	0,34	0,08

Це може бути одним з факторів стабілізації КВП. Вплив даних НПАР на седиментаційну стійкість недостатній (табл. 3.8)

Таблиця 3.8. St КВП на основі антрациту з різними НПАР при різних значеннях рН. Вміст антрациту у суспензії – 68%. Вміст добавки – 0,5%.

рН	Реагент						
	Без добавок	15-S-5	15-S-7	15-S-9	15-S-15	OE-OP	BG-10
	St, доби						
3,91	0,25	1,5	2,0	1,5	2,5	5,0	1,0
6,29	0,25	2,0	2,0	2,5	2,0	3,0	1,0
8,12	0,25	2,0	3,0	2,5	2,0	3,0	1,0
10,45	0,5	2,0	3,0	3,0	3,0	4,0	1,0

Хоча цей показник і зростає, але 2–3 діб недостатньо для забезпечення бажаних показників седиментаційної стійкості. Найвищі показники при використанні високомолекулярної добавки ОЕ-ОР. До позитивних моментів можна віднести той факт, що седиментовані суспензії антрациту не агрегують і тому можуть бути знову суспендовані перемішуванням. ОП-ОР як поліелектроліт має кращу дію на седиментацію. У кислому та лужному середовищах St КВП досягає 4 – 5 діб, а це вже досить хороший результат. Хімічна структура ОЕ-ОП містить етиленоксидні ланцюги, котрі можуть дисоціювати як за основним (у кислому середовищі) так і за кислотним типом. Це додатково збільшує поверхневий заряд та позитивно впливає на стійкість.

3.7 Електрокінетичні та реологічні властивості дисперсної фази гідросуспензій вугілля у присутності іоногенних та неіоногенних пар

При введенні ПАР у суспензію вугілля у воді відбувається адсорбція їх, поверхнею вугілля. При цьому гідрофобна частина молекули ПАР формує зв'язок з активним центром на поверхні вугільної частинки, а гідрофільна частина молекули орієнтується у напрямку дисперсійного середовища (води). При цьому між однойменно зарядженими гідрофільними хвостами виникає електростатичне відштовхування. Агрегати вугілля з адсорбованими молекулами ПАР розподіляються у дисперсійній фазі, диспергуються і система стабілізується. Особливістю використання високомолекулярних ПАР є додаткове структурування дисперсійного середовища, утворення просторових структур, які запобігають дестабілізації та диспергуванню КВП. Ці ПАР у дисперсійному середовищі утворюють розгалужену просторову сітку полімеру, що запобігає злипанню вугільних частинок.

Дослідження зміни ξ -потенціалу зразків антрациту, обробленого розчинами аніонних ПАР у діапазоні рН від 1 до 12 (рис. 3.17) показали, що електроосмотичний потік спрямований до катода у слабокислій ($\text{pH} > 3$) та лужній

областях, отже, заряд поверхні вугільних часток у цьому діапазоні рН має негативний знак, а абсолютна величина варіюється від 0 до 125 мВ. Зміни рН у слабокислій і слаболужній областях незначно впливають на величину ξ -потенціалу. Оскільки аніонні ПАР активізуються зі зростанням значення рН, то ξ -потенціал у лужній області зростає по абсолютній величині та має знак «-». У сильно кислому середовищі величина ξ -потенціалу антрациту у присутності аніонних ПАР має знак «+» і зменшується, у порівнянні з вихідним зразком [263].

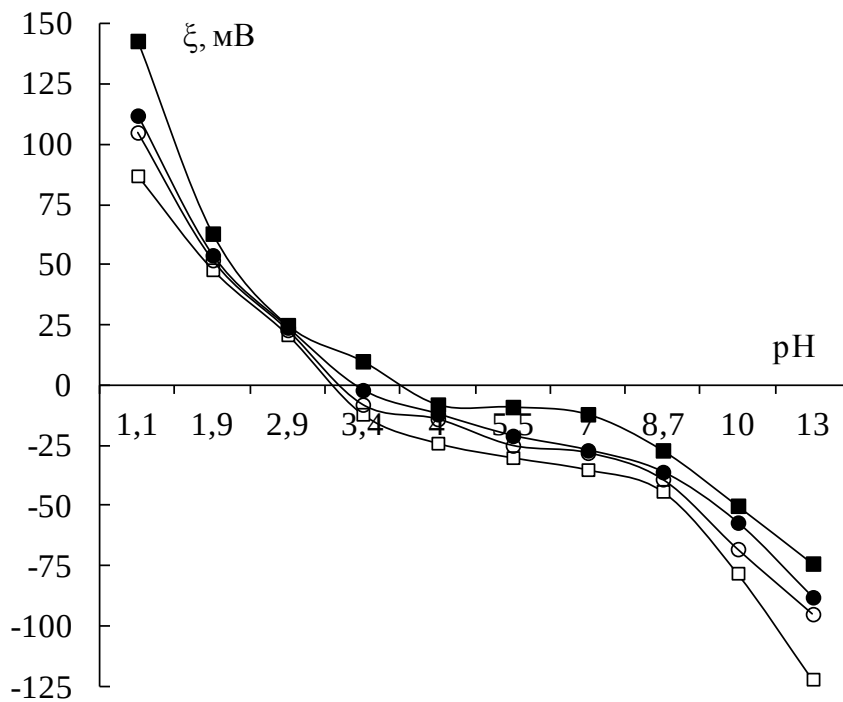


Рисунок 3.17. ξ -потенціал для КВП на основі антрациту ($A_d=0,7\%$) з аніонними ПАР як функція рН дисперсійного середовища. ■ – Антрацит вихідний, ● – Антрацит + лауресульфат Na, □ – Антрацит + АБСК, ○ – Антрацит + лаурилсульфат Na.

Вищезгадані ПАР не мають специфічної селективної дії, але зростання ξ -потенціалу у лужному середовищі може призводити до посилення електростатичного відштовхування між частинками та у деяких випадках, це може сприяти стабілізації суспензії та додатково диспергувати частинки дисперсної фази.

St КВП з додаванням неселективних АПАР трохи зростає, особливо у лужному середовищі, але недостатньо (табл. 3.9). Причиною може бути й зниження σ та η систем з АПАР. Таким чином, неселективні АПАР не можна вважати ефективними добавками для КВП на основі антрациту.

Таблиця 3.9. St КВП на основі антрациту з різними НПАР при різних значеннях рН. Вміст антрациту у суспензії – 68%. Вміст добавки – 0,5%.

рН	Реагент			
	Без добавок	Лауретсульфат Na	Лаурилсульфат Na	АБСКNa
	St, доби			
3,94	0,25	1,5	1,0	1,5
6,30	0,25	2,0	2,0	2,0
8,10	0,25	2,0	2,0	2,5
10,41	0,5	3,0	3,0	3,0

З аналізу кривих плинності та в'язкості видно, що АПАР без оксиетильних груп (Лаурил С, АБСК) забезпечують зменшення η (рис. 3.18 а). Це пов'язане зі зменшенням σ у присутності цих компонентів. При цьому полегшується процес витиснення прошарку води у просторі між частинками дисперсної фази. Руйнування структури у всіх випадках відбувається при порівняно невисоких значеннях τ (рис. 3.18 б). Це свідчить про невисоку міцність структурних взаємодій у присутності АПАР. У присутності Лаурет С η при невисоких значеннях τ зростає, але при високих – зменшується у порівнянні з системою на чистому антрациті. Невисокі значення η та низька седиментаційна стабільність не дозволяють рекомендувати АПАР як основний реагент для КВП, але для регулювання η вони цілком придатні. Як полімерні модифікатори застосовували: НФ – продукт конденсації β -нафталінсульфокислоти із формальдегідом, СПНФ – супронафт СМФ – сульфомеламін; ЛСТ – натрієві лігносульфонати [265].

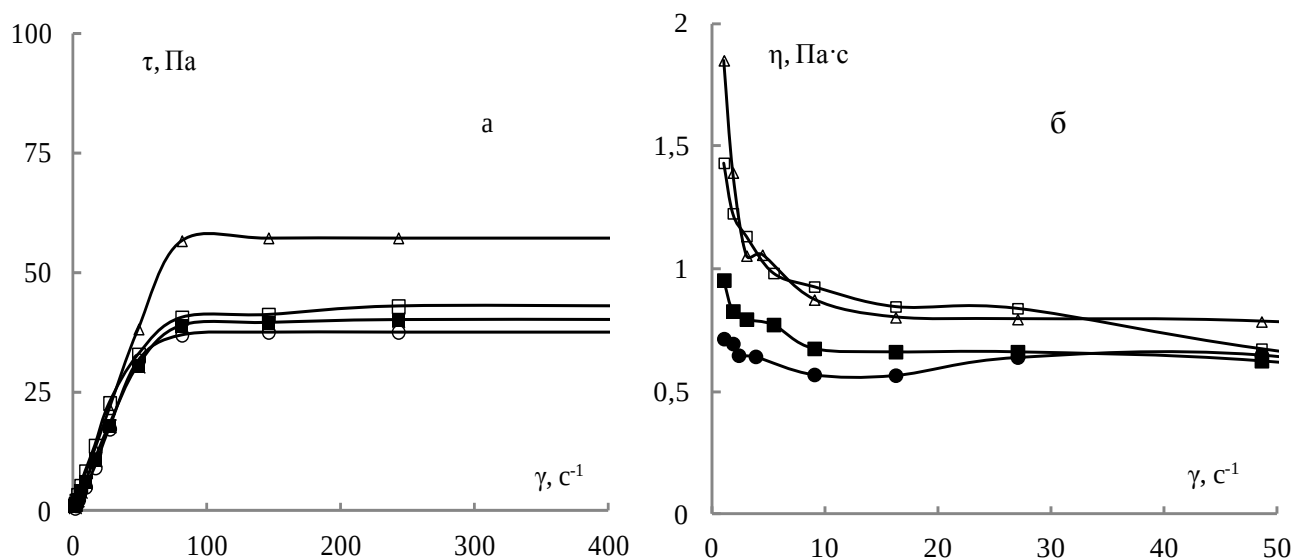


Рисунок 3.18. (а, б). Криві плинності (а) та в'язкості (б) КВП на основі антрациту Ст = 68% у присутності різних АПАР (■—Лаурил С, □— Лаурет С, ○ — АБСК, Δ—без добавок.

Зміни ξ -потенціалу залежно від рН середовища наведено у табл. 3.6. Як видно з даних ізоелектрична точка усіх зразків лежить у слабнокислому середовищі. Всі сульфовані полімери добре сорбуються активними центрами поверхні вугілля як у сильнокислому, так і у сильнолужному середовищах. При цьому у сильнокислому середовищі ξ -потенціал досить істотно зростає і має позитивний знак. Це дозволяє припустити можливість використання таких добавок у кислому середовищі. Високий заряд частинок вугілля сприяє електростатичному відштовхуванню та стабілізації суспензії. У лужному середовищі ξ -потенціал КВП не досягає таких абсолютних значень, але також є достатнім для формування стійкої водовугільної суспензії. Очевидно кислотні групи цих полімерів сорбуються найбільш активними центрами негативно зарядженої поверхні мінеральної фази вугілля та усереднюють ξ -потенціал, підсилюючи агрегативну стійкість суспензії. При використанні як аніонактивних модифікаторів високомолекулярних продуктів сульфування речовин з конденсованими ароматичними кільцями (лігносульфонат, сульфований нафталін

тощо) стабільно низькі значення ξ -потенціалу зберігаються й при вищих значеннях рН (до 10) (табл. 3.10.). При переході в сильноокислу область (рН < 2) спостерігається різке зростання електрокінетичного потенціалу зі знаком «+» через посилення дисоціації поверхневих карбоксильних і фенольних груп.

Таблиця 3.10. ξ -потенціал для систем на основі антрациту з високомолекулярними ПАР – диспергаторами як функція рН дисперсійного середовища. Вміст антрациту у суспензії – 68%. Вміст добавки – 0,5%.

рН КВП	ξ -потенціал, мВ							
	Антрацит без добавок	ОЕ-ОП	Дофен	ЛСНa	СПНФ	НФ	С-3	СМФ
1,1	143,2	35,0	39,4	15,4	49,4	42,7	40,8	22,5
1,9	63,1	30,0	31,2	12,0	18,3	31,3	30,7	19,4
2,9	25,5	21,2	24,7	5,6	13,7	24,4	23,7	13,5
3,4	10,7	6,2	10,4	4,1	12,2	13,6	12,5	-10,0
4,0	-8,9	-5,2	-11,4	-4,3	9,2	-12,8	-13,2	-11,5
5,5	-9,1	-8,1	-12,7	-9,3	-8,2	-13,8	-14,8	-12,4
7,0	-12,5	-15,9	-13,7	-11,9	-10,8	-19,9	-18,7	-14,1
8,7	-26,6	-30,5	-21,1	-9,3	-12,8	-21,4	-22,0	-16,3
10,0	-50,7	-52,7	-27,8	-14,0	-15,2	-22,8	-28,3	-23,6

Ізоелектрична точка досліджених зразків при цьому лежить у діапазоні рН 3 - 4. У сильноокислому середовищі також зростає дисоціація й мінеральної компоненти поверхні вугілля [91]. Очікується, що зменшення вмісту мінеральної компоненти повинне приводити до зсуву точки нульового заряду в область підвищення рН. Використання негативно заряджених добавок типу

високомолекулярних продуктів сульфонування речовин з конденсованими ароматичними кільцями, які вибірково сорбуються активними центрами поверхні антрациту, дозволяє різко знизити рівень ξ -потенціалу, як у сильноокислій, так і в лужній областях рН.

Щодо впливу сульфонованого меламинаформальдегіду, то через притаманний цьому реагенту лужний характер, його дія у кислому середовищі недостатньо ефективна. Досить стабільні значення ξ -потенціалу у слабкокислому та лужному середовищі (рН > 5) роблять можливим його застосування у вищезазначеній області рН як стабілізатора. У присутності усіх вивчених полімерних добавок можливо отримати досить стабільну водовугільну суспензію (табл. 3.10). Оскільки всі добавки мають розгалужену структуру, вони схильні до утворення просторових структур (рис. 3.12, 3.13) де разом з електростатичним впливом є і стеричний ефект [269].

Особливою групою ПАР є поліелектроліти (ОЕ-ОП) (табл. 3.10), які одночасно здатні стабілізувати властивості КВП завдяки їх адсорбції й стеричним перепонам, які виникають через розгалуженість будови їх молекул у водних розчинах. Ці фактори ведуть до зміни поверхневого заряду і супроводжуються зміною електрокінетичних і реологічних властивостей водовугільної суспензії.

З аналізу даних в'язкості видно, що ПАР – диспергатори забезпечують вищу η (табл. 3.11), аніж прості АПАР та НПАР неселективної дії (табл.3.7, рис. 3.18 а, б). Поверхнева активність ПАР – диспергаторів нижча, ніж у АПАР та НПАР. Але це й забезпечує вибірковість їх дії стосовно вугільної поверхні. Найактивніші локації вугільної поверхні, часто пов'язані з високо полярними мінеральними включеннями, інактивуються та екрануються селективними ПАР, зменшуючи радіус електростатичної взаємодії. При цьому полегшується процес витиснення прошарку води у просторі між частинками дисперсної фази, та формування структури. У присутності органічних реагентів суспензія більш стійка навіть у випадку значних коливань знака й абсолютної величини ξ -потенціалу. Взаємодія між гідратованою молекулою добавки й поверхнею часток антрациту приводить

до виникнення об'ємної просторової структурної сітки. Дисперсна система при цьому стає структурованою, тобто переходить у новий стан. Виникнення просторових структур запобігає контактній взаємодії між окремими частками і їх агрегуванню з наступною коагуляцією. Система вода - добавка - антрацит переходить від вільнодисперсного до зв'язанодисперсного стану, при цьому стає седиментаційно стійкою, тому що наявність структурної сітки утримує частинки дисперсної фази від осідання. Руйнування структури у всіх випадках відбувається при порівняно високих значеннях τ . Тобто структурні елементи високонаповненої дисперсії витримують більш потужні динамічні навантаження, ніж у присутності АПАР та НПАР.

Таблиця 3.11. В'язкість КВП на основі антрациту з різними диспергаторами при різних значеннях γ . Вміст антрациту у суспензії – 68%. Вміст добавки – 0,5%.

$\gamma, \text{с}^{-1}$	Антрацит вихідний	ЛСНa	СПНФ	НФ	С-3	дофен
	$\eta, \text{Па} \cdot \text{с}$					
1	1,85	1,87	1,81	1,81	1,87	1,85
1,8	1,39	1,79	1,75	1,74	1,73	1,80
3	1,16	1,75	1,73	1,71	1,70	1,76
5,4	1,06	1,67	1,65	1,62	1,61	1,69
9	0,88	1,53	1,58	1,50	1,56	1,57
16,2	0,80	1,32	1,27	1,29	1,24	1,30
27	0,80	1,15	1,08	1,12	1,10	1,15
48,6	0,79	0,92	0,85	0,84	0,80	0,87
81	0,700	0,68	0,57	0,56	0,48	0,64
145,8	0,393	0,40	0,38	0,41	0,35	0,43
243	0,236	0,22	0,19	0,20	0,18	0,22
437,4	0,131	0,15	0,14	0,15	0,12	0,15

Ефективність дії ПАР – диспергаторів на η зростає із підвищенням їх вмісту у суспензії антрациту (табл. 3.12). Проте концентрації диспергаторів $> 2,0\%$ вводити не слід, оскільки η зростає дуже повільно та має надлишкові як для паливної суспензії значення.

Таблиця 3.12. Вплив концентрації диспергатора на η КВП на основі антрациту. Вміст антрациту у суспензії – 68%. $\gamma = 9 \text{ с}^{-1}$.

С _{дисп.} , % мас. КВП	ЛСНa	СПНФ	НФ	С-3	дофен
	η , Па·с				
0,1	0,98	1,03	1,01	1,02	1,05
0,25	1,35	1,32	1,33	1,33	1,36
0,5	1,53	1,58	1,50	1,56	1,57
0,75	1,57	1,63	1,58	1,61	1,69
1,0	1,83	1,88	1,80	1,86	1,97
1,5	2,42	2,47	2,39	2,44	2,47
2,0	2,75	2,88	2,89	2,80	2,90
2,5	2,92	2,95	2,97	2,90	3,02
3,0	3,02	3,04	3,03	3,02	3,02
4,0	3,10	3,12	3,11	3,06	3,15
5,0	3,12	3,13	3,15	3,12	3,18

Примітка. В'язкість КВП без добавок 0,876 Па·с

З аналізу даних табл. 3.10 найбільш доцільною вибрано концентрацію добавки 0,5% на масу КВП. Всі застосовані добавки підвищують седиментаційну стійкість КВП (табл. 3.13). Зростання рН сприяє дисоціації цих АПАР і ефективність їх дії зростає у лужній області. Для сульфованих нафталін формальдегідів дані практично однакові. Тобто ці реагенти є взаємозамінними оскільки мають одну хімічну природу і відрізняються технологічними

особливостями виробництва на різних підприємствах. Дія лігносульфонату (ЛСТ) найслабша з даних ПАР. Можливо це також пов'язане з особливостями його препаративної форми (низький вміст головного компонента). СМФ найгірше працює у кислому середовищі, але його ефективність дуже зростає зі зростанням рН. Як вже зазначалося, це пояснюється протонуванням лужних амінних груп у молекулі цього АПАР.

Таблиця 3.13. St КВП на основі антрациту з різними АПАР при різних значеннях рН. Вміст антрациту у суспензії – 68%. Вміст добавки – 0,5%.

рН	Реагент						
	Без добавок	СПНФ	НФ	Дофен	ЛСТNa	СМФ	С-3
	St, доби						
3,96	0,25	2,5	2,0	2,5	1,5	1,0	2,5
6,21	0,25	3,0	3,0	3,0	2,0	3,0	4,0
8,17	0,25	3,0	3,0	3,0	2,0	5,0	4,0
10,51	0,5	5,0	4,0	5,0	4,0	8,0	6,0

Таким чином, структурно-механічний фактор, що характеризує специфічний характер взаємодій між поверхнею антрациту й молекулою добавки - модифікатора, а також стеричні ефекти в розчинах поліелектролітів, відіграють найбільш істотну роль при стабілізації водовугільних дисперсій на основі антрациту. Визначальну роль при структуроутворенні й стабілізації реологічних властивостей суспензії відіграють диспергуючі та стабілізуючі добавки, що модифікують поверхню частинок антрациту.

3.8 Дослідження гідрофілізації поверхні вугілля шляхом введення водорозчинних силіційорганічних добавок

Висококалорійне енергетичне вугілля марок П і А разом з марками Д і Г становлять найбільший інтерес як компонент КВП. Однак одержання стабільних висококонцентрованих водовугільних суспензій (понад 60 %) на основі вугілля марок А і П ускладнене через притаманну їх поверхні гідрофобність й досить низку зольність. Один зі способів гідрофілізації поверхні вугілля – введення водорозчинних кремнійорганічних добавок. Ці речовини проявляють високу поверхневу активність, їх гідрофобна частина адсорбується поверхнею вугілля, а гідрофільний компонент молекули спрямований в об'єм розчину, утворюючи містки для формування просторового каркаса, котрий стабілізує КВП. На відміну від звичайно використовуваних модифікаторів типу лігносульфонатів та сульфованих похідних нафталіну, адгезія силанів до поверхні вугілля вище, крім того, їх властивості стабільніші при коливаннях температури, рН і сольового складу дисперсійного середовища [270].

Стабільність суспензій визначається взаємодією поверхні вугільних часток з дисперсійним середовищем, і характеризується іонно-електростатичним і адсорбційно-сольватним факторами стійкості. Втрата факторів стійкості – подвійного електричного шару (заряду частинок) або сольватної оболонки приводить до втрати агрегативної та седиментаційної стійкості КВП.

Іонно-електростатичний механізм стабілізації колоїдних дисперсій діє й у ліофільних, і в ліофобних системах. Для реалізації адсорбційно-сольватного фактора (формування сольватної оболонки) система повинна бути ліофільною. Використання силіконових добавок, гідрофілізуючих поверхню вугілля, допомагає розв'язати проблему змочування поверхні вугілля й утворення сольватної оболонки.

Як об'єкт дослідження використовували КВП на основі вугілля родовищ Донбасу марок П і А з масовою часткою твердої фази (60–70 %). Вихідні зразки

вугілля А мали зольність $A^d=0,7\%$ (зразок №1) і $A^d=5\%$ (зразок №2). Вугілля П (зразок №3) мав $A^d=21\%$. Як гідрофілізуючий агент використовували силіконову рідину DS-602 – сополімер полідіалкілсилоксану й ефіру поліоксіалкілену (табл. 2.7).

DS-602 є НПАР, її поверхнева активність не залежить від рН дисперсійного середовища: це важлива перевага при використанні в рецептурах КВП. Для введення до складу водовугільної суспензії, DS-602 попередньо диспергували в ізопропанолі, отриману дисперсію дозували в дисперсійне середовище суспензії.

Диспергаторами й пластифікаторами слугували поліаніонні електроліти на основі сульфованого нафталінформальдегіду (СНФ) і сульфованого меламіну (СМФ).

Для вугілля марок П і А ступінь метаморфізму така, що основні поверхневі групи в них – конденсовані поліароматичні цикли. Така поверхня містить невелику кількість функціональних груп (OH- , C=O , -COOH , -CONH), дисоціація яких значною мірою обумовлює виникнення поверхневого заряду. Крім того, неполярний характер такої поверхні призводить до слабкої адсорбції іонних компонентів з розчину й виникненню поверхневого заряду, величина якого недостатня для стабілізації КВП.

При модифікуванні поверхні малозольного антрациту ($A^d=0,7\%$) за допомогою тільки СНФ і СМФ без додавання DS-602 ці реагенти недостатньо ефективні для стабілізації. Ці диспергатори у водному середовищі дисоціюють з подальшою адсорбцією аніона активними центрами поверхні вугілля. Однак оскільки поверхня низькозольного антрациту слабкозаряджена й гідрофобна, їх адсорбція недостатня для значної зміни поверхневого заряду, а отже, й ξ -потенціалу частинок вугілля. Додавання силіконового змочувача гідрофілізує поверхню антрациту й адсорбція диспергаторів зростає, що виражається в значно істотніших змінах ξ -потенціалу під впливом добавок-модифікаторів. Значення ξ -потенціалу зміщуються в негативну область, причому для СНФ, що має більш кислу природу, цей процес помітніше в кислому середовищі, а для СМФ, що має у

своєму складі аміногрупи, максимум зсуву зміщується в більш лужну область (рис. 3.19) [270].

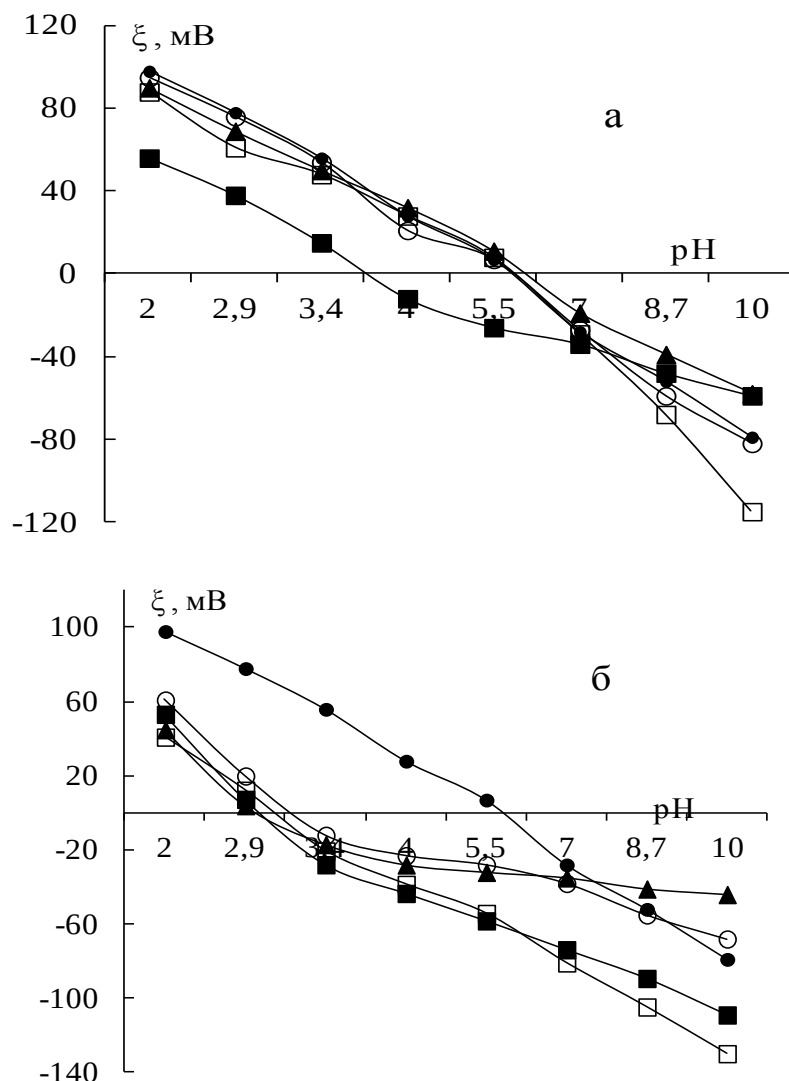


Рисунок 3.19. Зміни ξ -потенціалу антрацити ($A_d=0,7\%$) (а) та ($A_d=5,0\%$) (б) у воді (●) та з різними добавками (○—СНФ, ▲—СМФ, ■— СНФ+DS-602, □— і СМФ+DS-602) як функція рН дисперсійного середовища. Вміст добавки – 0,5+0,5%.

Аналогічні результати отримані й при дослідженні зразка антрацити із зольністю 5 %. Застосування диспергаторів разом із кремнійорганічним ПАР значно більш ефективно модифікує поверхню вугілля, ніж просте додавання диспергаторів. Додавання DS-602 дає можливість одержати зразки, ξ -потенціал яких у лужній області перевищує -100 мВ. КВП із частинками, що мають такий ξ -

потенціал, повинні мати суттєво більшу стабільність. Спільне використання диспергатора й силіконового змочувача помітно збільшує ξ -потенціал і зразка вугілля П (Ад =21 %) (табл.3.14). Поверхня такого вугілля мозаїчна, складається з мікроділянок з різною гідрофільністю. DS-602 селективно сорбується гідрофобними мікроділянками, при цьому загальний характер поверхні вугілля стає ще більш гідрофільним. Як і в зразку № 2, ξ -потенціал у лужній області досягає від –100 до –120 мВ.

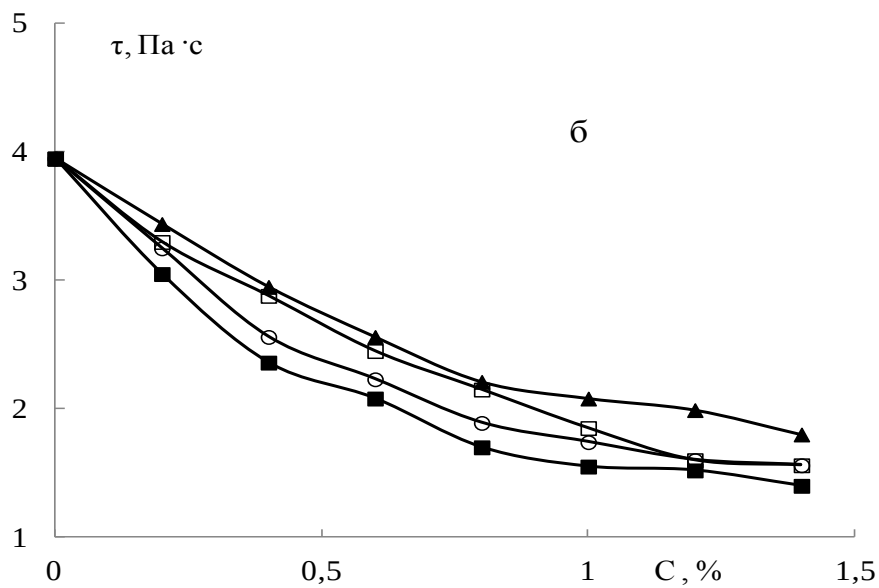
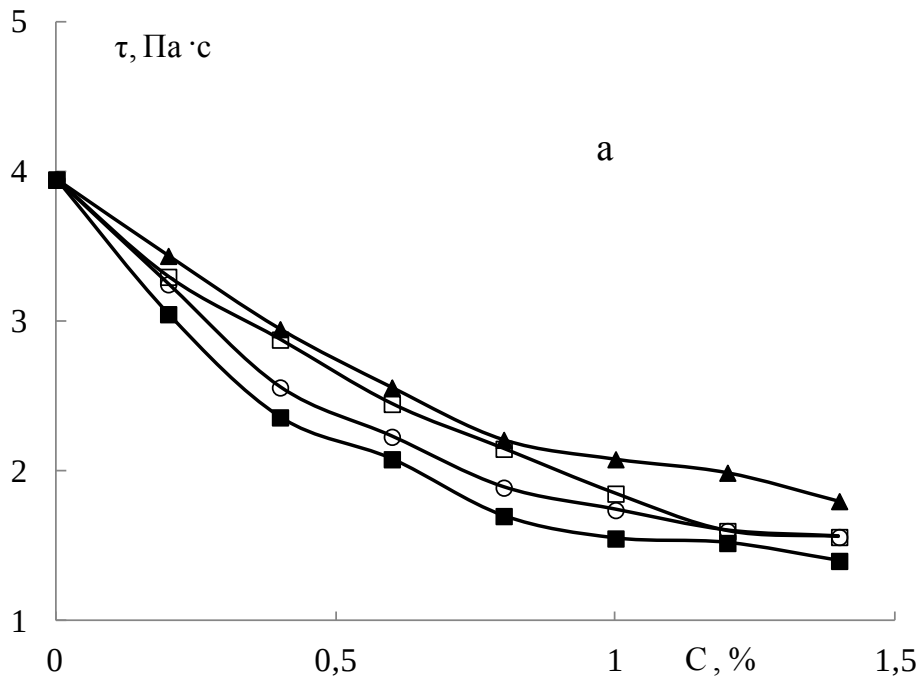
Таблиця 3.14. ξ -потенціал через 1, 3 і 10 діб для зразків, модифікованих диспергаторами у присутності DS-602, при різних рН дисперсійного середовища

рН	№1+ СНФ+DS-602			№2+ СМФ+DS-602			№3+ СНФ+DS-602		
	1 доба	3 доби	10 діб	1 доба	3 доби	10 діб	1 доба	3 доби	10 діб
	ξ -потенціал, мВ								
2,0	56	56	50	41	40	38	75	71	60
2,9	38	36	34	12	11	8	18	17	15
3,4	15	14	10	-20	-10	-7	-7	-5	-6
4,0	-12	-14	-7	-38	-25	-26	-14	-12	-11
5,5	-26	-21	-12	-54	-38	-35	-17	-17	-15
7,0	-34	-33	-25	-81	-55	-52	-30	-26	-28
8,7	-48	-46	-30	-105	-89	-68	-44	-41	-36
10,0	-59	-58	-43	-130	-121	-84	-50	-46	-42

З отриманих даних випливає, що введення до складу КВП на основі вугілля марок А і П неіоногенного силіконового ПАР як гідрофілізатора поверхні, разом з диспергаторами СНФ і СМФ дозволяє одержати вищі значення ξ -потенціалу поверхні частинок вугілля. Стабільність ξ -потенціалу зберігається протягом 10 діб, що припускає підвищення стабільності властивостей КВП на необхідний період.

3.9 Вплив силіційвмісних диспергаторів на реологічну поведінку КВП

На рис. 3.20 (а-в) показано залежності в'язкості КВП з різними диспергаторами для систем з різними концентраціями добавки. У присутності DS-602, ефективність диспергаторів СНФ та СМФ підвищується. Зі зростанням C_T η зростає.



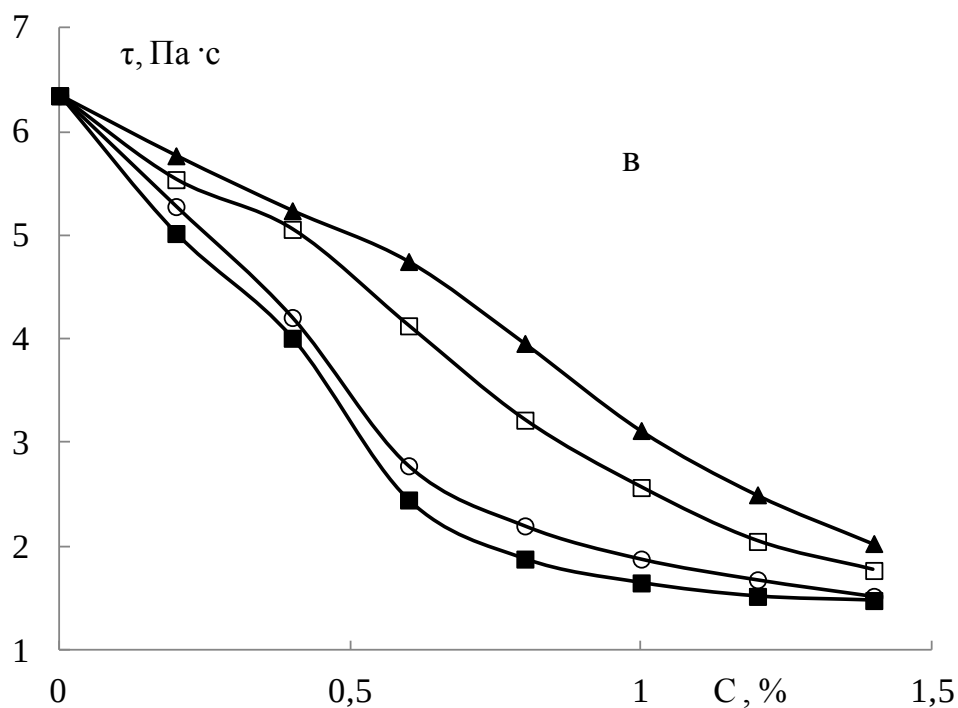


Рисунок 3.20 (а-в). Залежності η КВП ($C_T=62\%$), виготовлених на антрациті ($A_d=0,7\%$) (а) ($A_d=5,0\%$) (б) та на вугіллі марки П ($A_d=21,0\%$) (в) з різними добавками (○—СНФ, ▲— СМФ, ■—СНФ+DS-602, ◻—СМФ+DS-602), залежно від концентрації добавки. $\gamma = 9\text{с}^{-1}$.

З отриманих даних випливає, що введення до складу КВП на основі вугілля марок А і П силіконового ПАР в якості гідрофілізатора поверхні, разом з диспергаторами СНФ і СМФ дозволяє одержати вищі значення ξ -потенціалу поверхні частинок вугілля. Стабільність цих значень ξ -потенціалу зберігається протягом 10 діб, що припускає підвищення стабільності властивостей КВП на необхідний період.

На рис. 3.21 наведено залежності η КВП з різними диспергаторами залежно від C_T . Продemonстровано, що у присутності DS-602, ефективність диспергаторів СНФ та СМФ підвищується. Зі зростанням C_T η зростає.

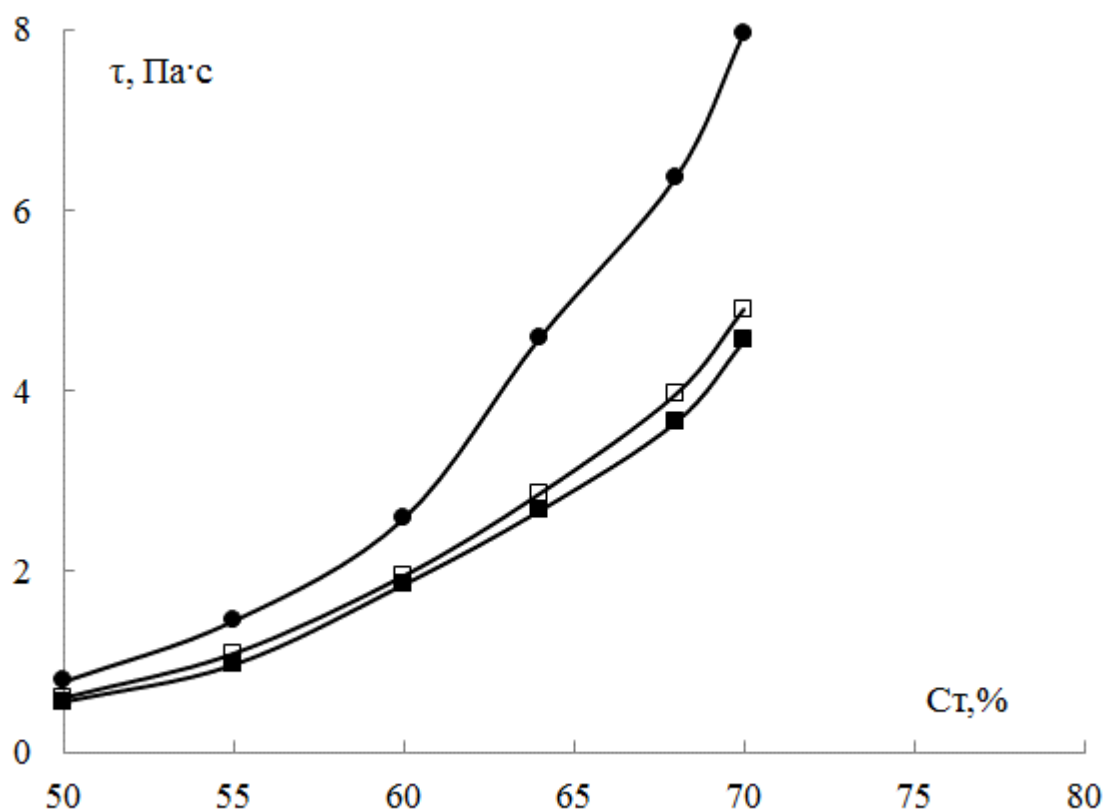


Рисунок 3.21. Залежності η КВП, виготовлених на антрациті ($A_d=0,7\%$) (■) ($A_d=5,0\%$) (□) та на вугіллі марки П ($A_d=21,0\%$) (●) з добавками СНФ+DS-602, залежно від вмісту вугілля у КВП.

Для успішного використання, водовугільна суспензія повинна протягом деякого часу зберігати стабільність своїх властивостей [96]. Тому становить інтерес характер зміни поверхневих властивостей модифікованих зразків із часом (табл. 3.15).

Додавання DS-602 позитивно впливає на St КВП на основі антрациту. Використання диспергаторів СМФ та СНФ у комплексі з DS-602 підвищує седиментаційну стійкість КВП у 2–3 рази (табл. 3.15). У лужній області ефективність їх дії особливо помітна. Таким чином, спільне застосування диспергатора та змочувача виявляє синергетичний ефект, котрий забезпечує значне поліпшення структурно-реологічних властивостей КВП.

Таблиця 3.15. St KBП на основі антрациту ($A_d = 5,0\%$) з різними АПАР при різних значеннях рН. Вміст антрациту у суспензії – 68%. Вміст добавки – 0,5+0,5%.

рН	Реагент				
	Без добавок	СНФ	СНФ+ DS-602	СМФ	СМФ+ DS-602
	St, доби				
3,96	0,25	2,0	3,0	1,0	2,0
6,21	0,25	3,0	8,0	3,0	4,0
8,17	0,25	3,0	14,0	5,0	10,0
10,51	0,5	4,0	14,0	8,0	12,0

3.10 Вплив електролітів на реологічні характеристики композиційних водовугільних суспензій

Оскільки для приготування висококонцентрованих водовугільних суспензій у промислових умовах використовується мінералізована вода, що містить електроліти з різним катіонним та аніонним складом, важливо досліджувати ефективність дії модифікаторів KBП саме за таких кондицій [271–273]. При стабілізації колоїдних розчинів за допомогою ПАР їх молекули, адсорбовані на вугільних частинках, викликають гідрофілізацію їхньої поверхні. Проте присутність високих концентрацій електролітів у системі екранує поверхневі заряди, конкурує з ПАР за адсорбцію, знижує активність деяких диспергаторів і стабілізаторів, а також порушує полімолекулярні сольватні шари на поверхні частинок. Усе це в результаті може призвести до осадження, агрегації частинок та втрати стабільності системи [96, 273]. Для визначення впливу електролітів на текучість і структурну стабільність KBП були використані водорозчинні неорганічні солі. З метою підвищення концентрації твердого компонента у суспензії був розроблений метод двостадійної механоактивації з фракційним

введенням реагентів. Найкращі структурно-механічні властивості демонстрували ті суспензії, у яких на першому етапі до реакційного середовища вводили електроліт, частину вугілля та дисперсійне середовище, а на другому — решту реагентів і вугілля. Для забезпечення ефективного диспергування рекомендується, щоб різниця між кількістю вугілля, введеного на першій та другій стадіях, становила 10–20%.

Дослідження впливу різних електролітів у присутності добавки С-3 (табл. 3.16) показали, що ефективність впливу катіонів та аніонів на зниження в'язкості КВП на основі антрациту можна розташувати в наступному порядку:



У цьому ряду спостерігається закономірність зростання в'язкості системи зі збільшенням заряду катіонів. У ряду аніонів найкраще підвищують η та стабілізують суспензію КВП іони PO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} . Це пояснюється їх гідролізом зі зміщенням рН у лужну область, де потенціюється активність АПАР С-3. Іони NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- майже не впливають на стан КВП [264].

Таблиця 3.16. Реологічні властивості КВП на основі антрациту ($A_d=5,0\%$, $St=68\%$) отриманих при двостадійній механоактивації в присутності неорганічних електролітів та добавки С-3 в співвідношенні (1:9), $\gamma = 9\text{с}^{-1}$.

Електроліт	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	St, доби	$\tau, \text{Па}$	pH
NaCl	0,80	3	6,21	5,20
Na ₂ SO ₃	0,78	5	6,15	6,76
Na ₂ SO ₄	0,79	4	6,12	5,22
Na ₃ PO ₄	1,17	18	6,90	12,14
Na ₂ HPO ₄	0,59	4	4,75	6,07
Na ₆ P ₆ O ₁₂	0,88	8	5,50	6,95
Na ₅ P ₃ O ₁₀	0,61	12	5,77	6,98
Na ₂ CO ₃	1,46	24	8,25	10,19

продовження таблиці 3.16

NaNO_2	0,70	3	5,30	6,07
NaNO_3	0,69	3	5,70	6,25
Na_2SiO_3	1,14	5	6,40	12,05
KCl	0,77	3	5,30	6,80
KBr	0,80	3	5,26	6,85
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,77	4	5,31	5,58
KH_2PO_4	0,70	4	5,09	4,55
NH_4Cl	0,97	2	5,27	5,92
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,75	2	5,87	6,44
NH_4NO_3	0,50	2	4,13	6,70
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	1,01	12	9,32	11,83
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0,64	6	5,07	7,05
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0,60	6	5,15	4,47
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	1,23	8	9,78	9,84
MgSO_4	1,15	14	10,85	6,82
CaSO_4	2,75	12	17,10	6,27
CaCl_2	2,45	12	15,00	6,52
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,88	8	5,60	6,35
AlCl_3	1,80	12	12,80	3,52
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	1,10	8	5,99	3,74
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1,87	12	8,65	3,12
FeSO_4	1,08	10	11,78	5,85
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	1,90	14	13,40	3,09

Сильні електроліти, зокрема хлориди лужних і лужноземельних металів, сприяють посиленню міжчастинкових контактів у вугільних суспензіях, що проявляється у підвищенні реологічних параметрів дисперсної системи.

Експериментальні дані (табл.3.16) свідчать, що присутність неорганічних солей у системі призводить до зростання η . Це зумовлено нейтралізацією катіонами негативного заряду на поверхні частинок (ефект електростатичного екранування), що, своєю чергою, зменшує електростатичне відштовхування між ними. Додатково, велика кількість H_2O фіксується у гідратних оболонках іонів, що призводить до зменшення вмісту вільної води й, отже, до зменшення твердого навантаження колоїдної системи. Потовщення гідратної оболонки частинок також сприяє зростанню стабільності суспензії [145, 146].

Солі зі слабкокислими аніонами (SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}) унаслідок гідролізу створюють лужне середовище, що також сприяє підвищенню η та St КВП. Проте, їх використання супроводжується істотним загущенням суспензій, тому їх доцільно застосовувати у поєднанні з іншими реагентами. Зокрема, зазначені солі потенціюють дію аніоноактивних диспергаторів, підвищуючи концентрацію їх активної аніонної форми.

Солі, утворені катіонами Al^{3+} , Fe^{3+} , чинять найбільш помітну дію на властивості КВП. Це підтверджують і дані роботи [146]. Їх введення викликає сильне зростання η , та $C_{ст}$. Під впливом високо заряджених катіонів відбувається стискання подвійного електричного шару (ПЕШ), що спричиняє ущільнення системи. Одночасно підвищується її агрегативна стабільність. При цьому коагуляція відбувається переважно в зоні дальнього енергетичного мінімуму внаслідок слабких міжчастинкових контактів і є зворотнім процесом [85].

Підсумовуючи вплив сольового складу дисперсійного середовища на властивості КВП можна зробити висновок, що бажані властивості КВП можна забезпечити на фоні дисперсійних середовищ з різноманітним сольовим складом. У випадку модифікованих частинок твердої фази, реагентна обробка сприяє ліофілізації їх поверхні, що робить такі КВП менш чутливими до змін у концентрації та іонному складі солей. Натомість у немодифікованих (ліофобних) системах цей вплив залишається суттєвим.

3.11 Вплив гранулометричного складу дисперсної фази на реологічні властивості КВП.

Вміст твердої фази у водовугільному паливі (КВП) є одним із ключових параметрів, що визначає його енергетичні та технологічні характеристики. Зі збільшенням вмісту дисперсної (твердої) фази зростає теплотворна здатність палива, тому при розробці рецептур КВП прагнуть максимально підвищити її концентрацію. 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 вугілля [39, 40, 44]. Гранулометричний склад визначає розподіл частинок за розміром, що безпосередньо впливає на фізико-механічні властивості суспензії, зокрема на її η .

Якщо всі частинки мають однаковий розмір, вони можуть упаковуватися певним чином. Наприклад, якщо у системі є лише сфери одного діаметру, максимальна C_T становить приблизно 0,64 для випадкової щільної упаковки [17]. При бімодальному розподілі із великими та малими частинками, дрібні можуть заповнювати порожнечі між великими, тому $C_T^{\max}$ буде вищою. Якщо додати менші сфери, які вписуються в проміжки, $C_T^{\max}$ може зрости до 0,7 або більше. Це означало б, що можна мати вищу концентрацію частинок до того, як різко підскочить η . Тому що, якщо частинки упаковані ефективніше, суспензія може залишатися плинною навіть із більшою C_T .

Іншим важливим фактором є взаємодія частинок. У суміші різних розмірів, можливо, дрібніші частинки можуть діяти як мастило між більшими, зменшуючи тертя і, отже, η . З іншого боку наявність у реальних системах дрібних частинок різного розміру (полідисперсність) може збільшити η , оскільки вони мають більшу площу поверхні, що може призвести до активації міжчастинкової взаємодії.

При зростанні об'ємних концентрацій частинок дисперсної фази, коли C_T лежить в діапазоні від 0,1 до 0,5, міжчастинкові взаємодії починають ставати значущими. Ці взаємодії обмежують свободу руху частинок, і призводять до збільшення η_{ef} . При високих C_T , у випадку сферичних при $C_T > 0,5$, для руху частинок залишається мінімальний простір. Зростає число міжчастинкових контактів. Крім коагуляційних можуть виникати у великій кількості більш міцні та незворотні контакти. Тепер частинки не тільки взаємодіють одна з одною, але й фізично гальмують рух одна одної через зменшення просторових ступенів свободи. Зі збільшенням γ це гальмування руху стає все більш і більш обмежувальним, і тому суспензія демонструє неньютонівське, зсувне загущення; η_{ef} зростає зі збільшенням γ .

Фактичні значення C_T , які відзначають перехід від ньютонівського до неньютонівського характеру зсуву, є специфічними для конкретної системи, але діапазони C_T – $<0,1$; $0,1-0,5$; $> 0,5$ дають хороші орієнтири для початкової оцінки [40]. Однак давно відомі системи зі значно більшими ніж 0,5 значеннями C_T , котрі демонструють вільнозв'язаний характер плинності (суспензії деяких шаруватих мінералів, кров). Причина у тому, що не лише C_T визначає реологічну поведінку. Поряд з кількісними та геометричними додатковими важливими чинниками є якісні властивості частинок, котрі у не меншій мірі визначають характеристики висококонцентрованих колоїдних систем та залежать від хімічної природи.

Для кожної КВП необхідно забезпечити баланс між ефективністю упаковки частинок (що зменшує η) і збільшенням площі поверхні/міжчастинкових взаємодій (що може збільшити η). Тому важливим є визначення оптимального розподілу за розмірами для конкретної системи. Для постійної C_T збільшення полідисперсності призводить до зменшення η_{ef} [17]. Частинки можуть бути одного розміру (мономодальні) або різних розмірів (бі- та полімодальні). Квазіоптимальні пакування залежать від геометричної форми, розмірів та співвідношення фракцій частинок у системі. У простому випадку сферичних частинок з гладкою поверхнею можливі кілька варіантів найщільнішого

укладання (рис. 3.22).

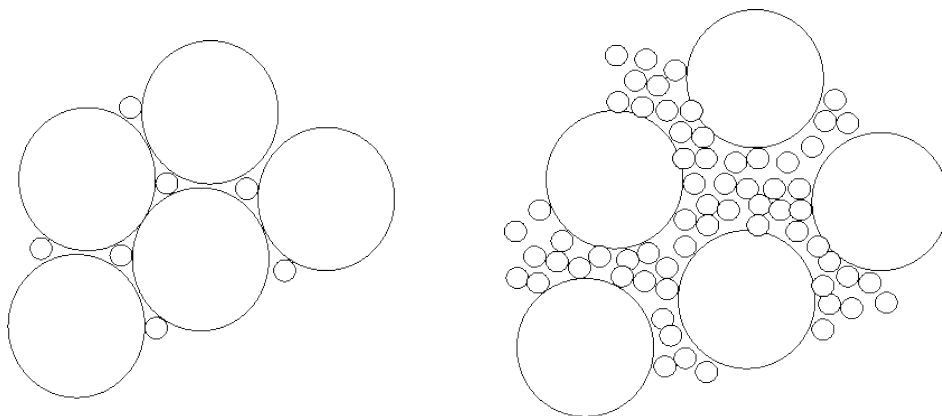


Рисунок 3.22. Варіанти щільного пакування частинок з різними розмірами та відносною кількістю у бімодальних системах.

Реальні дисперсні системи, однак, значно складніші: частинки в них відрізняються не тільки за розміром, але й за формою, ступенем шорсткості та електроповерхневими властивостями різних ділянок поверхні. Через складність точного математичного моделювання таких систем для оптимізації їхніх властивостей часто використовуються емпіричні підходи.

Полідисперсність і розмір частинок можуть чинити протилежну дію на реологічні властивості системи, тому для керування $\eta_{\text{еф}}$ доцільно поєднувати різні фракції. Таким чином, збільшення полідисперсності збільшує максимальну ϕ , тим самим знижуючи $\eta_{\text{еф}}$. І навпаки, це означає, що звуження гранулометричного складу може збільшити $\eta_{\text{еф}}$, що часто асоціюється з покращенням стабільності суспензії.

Важливу роль у цьому відіграють не лише розміри, але й геометрія частинок, а також їх співвідношення в об'ємі дисперсної фази [17, 38].

У реальних системах частинки зазвичай мають невизначену, нерегулярну форму, а їхня поверхня часто є шорсткою, з мікронерівностями. Частинки з анізотропною поверхнею мають звивистий контур, що створює додатковий механічний опір потоку [42]. Крім того, порівняно з гладкими частинками

еквівалентного розміру, шорсткі частинки мають більшу питому поверхню, що підвищує число контактів між частинками та загальну енергію взаємодій. Ці ефекти особливо виражені при високих ϕ твердих частинок. Більш гладкі частинки утворюють суспензії з меншою $\eta_{\text{еф}}$, ніж шорсткі.

Частинки неправильної форми (видовжені, пластинчасті тощо) також можуть значно підвищити $\eta_{\text{еф}}$ через утворення складних просторових структур, які перешкоджають потоку. Натомість сферичні частинки, як правило, сприяють зниженню в'язкості. При низьких γ видовжені частинки створюють вищу $\eta_{\text{еф}}$, ніж сферичні, ситуація змінюється: анізотропні частинки орієнтуються за потоком, утворюючи компактнішу структуру, що знижує гідравлічний опір. Таким чином, суспензії з видовженими частинками демонструють більш виражене зсувне розрідження, ніж системи з частинками сферичної форми [46, 47, 85].

На рис. 3.23 наведено криві η при $\gamma = 9\text{с}^{-1}$ для водоантрацитових суспензій з бі- та полі модальним розподілом різних фракцій.

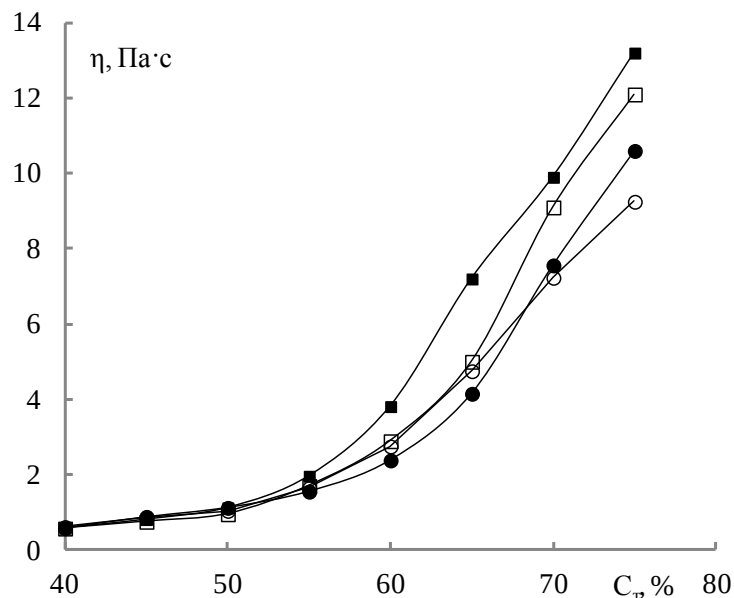


Рисунок 3.23. В'язкість при $\gamma = 9\text{с}^{-1}$ для суспензій вода – антрацит ($A_d=5,4\%$) з бі- та полі модальним розподілом різних фракцій: А – 1-20 мкм, Б – 20-80 мкм, В – 80-250 мкм. ■ – (А: Б: В=1:1:1 мас.); □ – (А : В=2:5 мас.); ● – (А: Б: В=1:2:3 мас.); ○ – (Б : В=2:5 мас.)

Вугілля було розсортовано по трьох розмірним фракціям: А–1-20 мкм, Б– 20-80 мка, В– 80-250 мкм. Як видно із залежностей η від C_T найменшу η при $C_T = 70\%$ має бімодальна суспензія, де фракції Б та В взято у співвідношенні 2:5, хоча при менших C_T перевагу має полімодальна система 3– (А: Б: В =1:2:3 мас.).

St суспензій вода- антрацит з бі- та полі модальним розподілом різних фракцій залишає бажати кращого у всіх випадках (табл. 3.17). Суспензії швидко розшаровуються. St трохи підвищується зі зростанням наповненості суспензії. η_{ef} бімодальної системи є нижчою, ніж у мономодальних аналогів, і не дорівнює їх середньому значенню (пунктирна крива). Це пов'язано з тим, що дрібні частинки займають порожнини між великими, покращуючи ефективність пакування та полегшуючи транспорт суспензії, що знижує η_{ef} .

Таблиця 3.17. St у добах КВП на основі антрациту з з бі- та полі модальним розподілом різних фракцій: А –1-20 мкм, Б –20-80 мка, В – 80-250 мкм. Без добавок та з добавкою 0,5% С-3.

C _T антрациту	Склади КВП							
	1	2	3	4	1*	2*	3*	4*
40	0,25	0,5	0,25	0,5	3,0	2,0	3,0	3,0
45	0,25	0,5	0,5	0,5	3,0	3,0	3,0	3,0
50	0,5	0,5	0,5	1,0	4,0	3,0	3,0	4,0
55	1,0	1,0	1,0	1,0	4,0	3,0	4,0	4,0
60	0,5	1,0	1,0	1,0	6,0	5,0	4,0	6,0
65	1,0	1,0	1,0	1,0	8,0	8,0	6,0	8,0
70	1,0	1,0	1,0	1,0	8,0	8,0	8,0	8,0

Примітки:

1. 1 – (А: Б: В=1:1:1 мас.); 2 – (А : В=2:5 мас.); 3 – (А: Б: В =1:2:3 мас.); 4 – (Б : В=2:5 мас.).

2. 1*, 2*, 3*, 4* – склади 1,2,3,4 з добавкою 0,5% С-3 кожен.

Для підвищення St до суспензії вводили диспергатор С-3. У його присутності St значно зростала і для високо концентрованих суспензій ($C_t > 60\%$) може досягати 6–8 діб. При цьому відмінності між суспензіями з різними фракційними розподілами були незначними. Отже, фракціонування з відповідним розподілом частинок у поєднанні з використання диспергаторів – дієві способи регулювання властивостей КВП, які дозволяють адаптувати характеристики суспензії до вимог конкретного технологічного процесу.

3.12 Дослідження електрокінетичних та реологічних властивостей дисперсій на основі модифікованого вугілля в бінарних спиртовугільних середовищах

Якість паливних дисперсних систем на основі природного вугілля визначається їх теплотворною здатністю, та реологічними властивостями: ефективною η , напругою зсуву і седиментаційною стійкістю. Підвищення теплотворної здатності суспензійного вугільного палива можливо внаслідок введення до складу дисперсійного середовища органічних складників, зокрема нижчих аліфатичних спиртів, як в чистому вигляді, так і у вигляді сумішей рідких органічних відходів різних підприємств. Застосування нижчих спиртів в складі суспензій вугілля дає змогу зменшити температуру замерзання водовугільної суспензії (КВП), а це дозволяє зберігати паливо при низьких температурах, а також підвищує ефективність процесів його спалювання в порівнянні з водовугільними суспензіями. Однак поверхневі процеси на межі поділу фаз вугілля-вода і вугілля-спирт дещо відрізняються, що призводить до відмінностей в реологічній поведінці КВП [274, 275]. Це, своєю чергою призводить до відмінностей у формуванні подвійного електричного шару, структура та особливості якого відіграють вирішальну роль у формуванні електростатичних бар'єрів та активації структурно-механічного фактору. Ці чинники відповідають за стабільність властивостей КВП і є визначальними для оцінки його якості.

Стабільність КВП визначається взаємодією між частинками дисперсної фази. При зміні дисперсійного середовища з H_2O , котра має досить велику ϵ на менш полярні середовища у процесах взаємодій між частинками дисперсної фази між собою та дисперсійним середовищем можуть виникати деякі особливості. Теорія ДЛФО передбачає, що сила між двома поверхнями в рідині визначається сумою сили Ван-дер-Ваальса, яка завжди є притягальною для двох подібних поверхонь, і електростатичної сили внаслідок стиснення ПЕШ, яка є відштовхувальною для двох поверхонь з однаковим знаком заряду. Однак для деяких систем, особливо при високих концентраціях дисперсної фази, характерних для КВП, поведінку не можна пояснити континуальною теорією ДЛФО. При оцінці стабільності КВП слід також враховувати ліофобні, структурні та ентропійні фактори, не враховані у класичній ДЛФО. Ліофобні сили пов'язані з більшою міцністю водневих зв'язків у воді та рідинах, котрі містять гідроксильні групи, у порівнянні з силами міжмолекулярної взаємодії.

Водневі зв'язки виникають і в воді й в рідинах, котрі містять у складі молекули полярні групи, зокрема гідроксил. Водневий зв'язок можна розглядати як електростатичну взаємодію між атомами з різною електронегативністю, але, зважаючи на малий радіус атома гідрогену, на дуже невеликій відстані між диполями, що дещо потенціює його силу. Алкоголі є типовими представниками таких речовин [276]. Оскільки енергія водневих зв'язків (6-160 кДж/моль) перевищує енергію сил Ван-дер-Ваальса (0,8-20 кДж/моль) вони повинні також враховуватися у сумарній міжчастинковій взаємодії. Тим часом електростатичні взаємодії у спиртах зменшені внаслідок зниження ступеня дисоціації поверхневих полярних груп та електролітів у розчині дисперсійного середовища [277, 278].

На великій відстані ($l > 5$ нм) ці сили є сумою електростатичного відштовхування ПЕШ, обчисленого з розв'язків нелінійного рівняння Пуассона-Больцмана, та сили притягання Ван-дер-Ваальса. Також у спиртах існують коливальні сили сольватації, подібні до тих, що зустрічаються в неполярних рідинах. У першому наближенні сила сольватації та сила подвійного шару є

адитивними як в полярних, так і в неполярних середовищах. Таким чином теорія ДЛФО забезпечує досить точний опис сил на великій відстані в полярних неводних рідинах, але якщо, як і для неполярних рідин, безперервна сила Ван-дер-Ваальса замінюється силою сольватації [279, 280].

Теорія ДЛФО також не може пояснити взаємодії у неполярних рідинах на малих відстанях. Через низьку концентрацію іонів і поверхневий заряд, можливий у середовищах з низькою діелектричною проникністю ($\epsilon \sim 2$), неможливо виміряти енергію ПЕШ.

Діапазон енергій ПЕШ залежить головним чином від жорсткості молекул рідини. Для молекул з жорсткою просторовою конформацією, таких як C_6H_6 , $C_{12}H_{12}$, $CHCl_3$ і CCl_4 , коливальні сили можна виміряти до відстані до 10 молекулярних діаметрів, тоді як для гнучких молекул, таких як парафіни та олефіни з досить довгим CH_2 -ланцюгом (C_6H_{14} , C_9H_{20} , $C_{12}H_{26}$ тощо) діапазон скорочується до одного або двох діаметрів. Включення нейтральних частинок розчинника в заряджену рідину між двома стінками призводить до значної сили сольватації, яка домінує над відштовхуванням ПЕШ при відриві поверхні в кілька молекулярних діаметрів [281].

Для отримання додаткової інформації про сили між поверхнями вугілля в полярних рідинах було проведено вимірювання в ацетоні і ізо-пропанолі. $(CH_3)_2CO$ є рідиною помірної полярності ($\epsilon = 21$, повністю змішується з H_2O , але не бере участі у специфічних взаємодіях, тоді як спирти з приблизно такими ж значеннями ϵ формують водневі зв'язки [282]. Ацетон також має деяку кількість OH – груп внаслідок кето-єнольної таутомерії, але їх кількість незначна ($\sim 10^{-7}$) і не впливає на взаємодії. Оскільки алкоголі мають лише одну донорну ділянку (OH – група) на молекулу, структура рідини обмежена ланцюжками молекул і тривимірна мережа, як у воді, неможлива [283]. Таким чином, молекулам H_2O та спиртів енергетично вигідніше взаємодіяти між собою, ніж включати у взаємодію ліофобні дисперсні частинки [284]. До цього ж долучається гідростатичний тиск

прошарків рідини між частинками, який також потрібно подолати для контактної взаємодії [285, 286].

Стабільність суспензії визначається взаємодією між частинками твердої фази та дисперсійним середовищем та визначається іонно-електростатичним та адсорбційно-сольватним факторами. Втрата факторів стабільності – подвійного електричного шару (ПЕШ) та сольватної оболонки веде до втрати агрегативної та седиментаційної стійкості КВП. Оскільки поверхневий заряд частинок є одним з основних факторів, відповідальним за ефективність диспергування й стабільність властивостей дисперсії, що утворилася, ключовою умовою одержання стабільних КВП з високим вмістом твердої фази є дослідження впливу фізико-хімічних характеристик системи (рН, іонна сила, температура дисперсійного середовища, хімічна природа й концентрація стабілізуючих добавок), які визначають поверхневий заряд частинок, його знак та абсолютне значення. Зміна складу дисперсійного середовища викликає і зміни агрегативної та седиментаційної стійкості КВП. Це наслідок змін η та ϵ при заміщенні частини води органічними компонентами з меншою полярністю. Крім того, слід враховувати й специфічні взаємодії органічних компонентів з твердою поверхнею частинок. У рамках детермінованої теорії врахувати всі варіації колоїднохімічної поведінки навряд чи можливо через велику кількість взаємопов'язаних факторів. Але, оскільки зміни зводяться до варіацій експериментально отриманих параметрів, то, вивчаючи зміни деяких важливих для визначення поведінки системи, критеріїв, зокрема іонно-електростатичних взаємодій, можна отримати важливі дані про функціонування системи. Оптимальним способом одержання інформації про поверхневий заряд суспензій і його зміни під впливом різних фізико-хімічних факторів є вивчення електрокінетичних властивостей КВП.

Дослідженням адсорбційних й електрокінетичних властивостей вугілля різного ступеня метаморфізму присвячено ряд робіт [93, 94, 96, 97]. Але автори вивчали електрокінетичну поведінку різних зразків вугілля лише у водному середовищі за різних значень рН. Поверхневі явища у присутності органічних

речовин у дисперсійному середовищі вивчено явно недостатньо. А саме такі композиційні системи становлять цікавість як перспективне енергетичне паливо та як можливість утилізації органовмісних відходів у КВП.

Об'єктом дослідження були КВП на основі вугілля марок Д, Г, П та А вітчизняних родовищ. Концентрація твердої фази у КВП – 60%, діапазон розмірів частинок 50 – 250 мкм. Як органічної компоненти було використано етиловий, ізопропіловий, ізобутиловий та ізоаміловий спирти. Алкоголі вводились у КВП в суміші з водою у співвідношенні 1:1.

Аліфатичні спирти, застосовані в експериментах мають значно нижчі показники діелектричної проникності, ніж вода, тому перебіг електрокінетичних явищ та ξ -потенціал мають інші значення. Аліфатичні алкоголі $C_1 - C_5$ також можна розглядати як неміцелоутворюючі ПАР, оскільки вони зменшують σ між дисперсною фазою та дисперсійним середовищем. Це сприяє зменшенню енергетичного бар'єра між дальнім та ближнім мінімумом на кривій взаємодій ДЛФО та більшою ймовірністю незворотної агрегації частинок у ближньому мінімумі, що негативно впливає на агрегативну стабільність КВП, тому ці феномени потребують докладного вивчення.

Додавання спиртів у дисперсійну фазу суттєво знижує абсолютну величину ξ -потенціалу, як у сильноокислій, так і в сильнолужній областях, причому це зниження тем істотніше, чим більше довжина вуглецевого радикала спирту (рис. 3.24 (а - г)). Ізоелектрична точка у водно-спиртових сумішах практично не зміщується. Тобто характер адсорбційних взаємодій та поверхневих явищ в у воді та у водно-спиртових сумішах не має принципових відмінностей. Відрізняються лише абсолютні значення ξ -потенціалу, які пов'язані з різною інтенсивністю дисоціації поверхневих груп та адсорбції з водно-спиртових розчинів. Така поведінка обумовлена тим, що діелектрична проникність (ϵ) (табл. 2.2) досліджених спиртів становить величини від 24,3 для етанолу до 15,3 для ізо-пентанолу, тобто суттєво нижче, чим ϵ для води. Зниження ϵ дисперсійного

середовища веде до зменшення дисоціації поверхневих активних груп, що веде до зниження поверхневого заряду [287] .

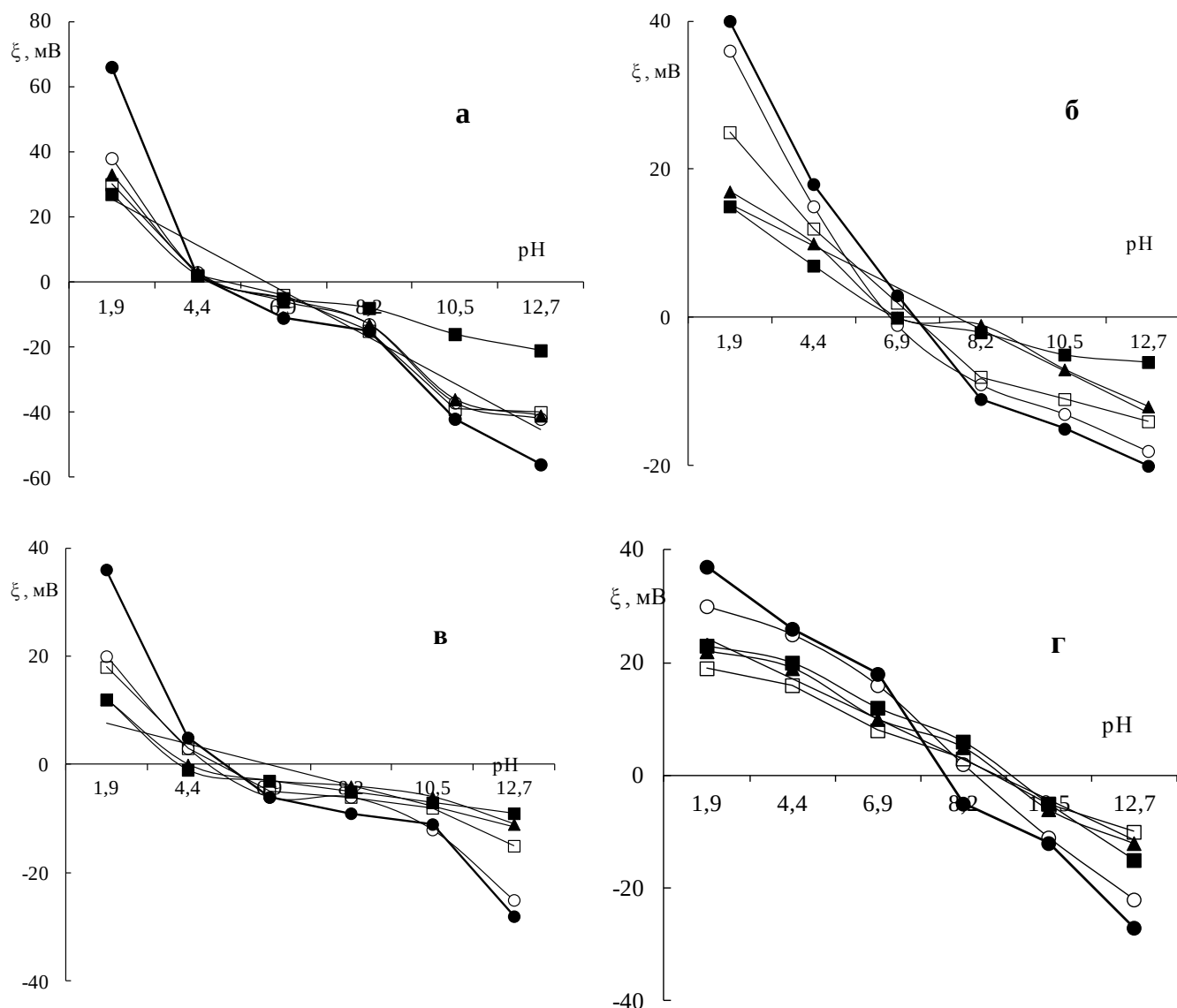


Рисунок 3.24. (а-г) Зміни ξ -потенціалу антрациту (а), вугілля марок Г (б), Д (в) , П (г) у воді (●) та різних спиртах (○— C_2H_5OH , ▲— ізо- C_3H_7OH , ■— ізо- C_4H_9OH , □— $C_5H_{11}OH$) як функція рН дисперсійного середовища.

Дисоціація функціональних груп залежить від рН дисперсійного середовища причому у воді та у присутності спиртів, тому основними потенціалвизначаючими іонами для вугілля є H^+ - та OH^- - іони. Зростання рН веде до збільшення дисоціації COO^- груп, частково властивих вугіллю внаслідок його формування з органічних залишків, так і утворених при поверхневому

окисненні під впливом атмосферного O_2 . У сильноосновних середовищах слід враховувати вплив дисоціації лактонних, естерових та фенольних компонентів вугільної поверхні. Депротонування поверхні зі зростанням рН дисперсійного середовища викликає перезарядження поверхні вугілля й зсув ξ -потенціалу в негативну область. У водоспиртових сумішах величина ϵ , що визначає дисоціацію знижується, як і вплив гідратації й сольватації. Відповідно зменшується й негативний заряд поверхні (рис. 3.24). Значною мірою цей ефект може маскуватися неорганічними компонентами, присутніми у вугіллі. Однак і кварц, і алюмосилікати, що становлять основну частину золи, змінюють поверхневий заряд аналогічно. Для вугілля марок Д та Г з їх частково окисненою поверхнею значний вплив на заряд поверхні чинять фенольні, карбоксильні, оксиметильні, та деякі інші групи. Ізоелектрична точка для вугілля марок Д та Г відповідно й визначається в основному зарядами його окисненої поверхні й зміщена в більш кислу область (рис. 3.24). Внесок у поверхневий заряд адсорбційних процесів у бінарних водно-спиртових системах без уведення добавок, як і в чистій воді мінімальний. Тому регулювання властивостей КВП шляхом введення в дисперсійне середовище диспергаторів і стабілізаторів, які вибірково адсорбуються поверхнею вугілля тим самим модифікуючи поверхневі властивості. При цьому структурно-механічний бар'єр, залишається головним фактором одержання стабільних композиційних суспензій з необхідними реологічними властивостями.

Стабілізація частинок у суспензії шляхом електростатичного відштовхування однойменних зарядів вимагає досить високого ξ -потенціалу. ξ -потенціал частинок вугілля марок Д, Г, П та антрациту в широкому діапазоні рН (рис. 3.24) не перевищує 15–20 мВ по абсолютній величині, чого зовсім недостатньо для електростатичної стабілізації КВП, що містить досить великі (до сотні мікрометрів) частинки. Збільшення поверхневого й ξ -потенціалу можливо тільки при введенні добавок, які добре адсорбуються, при цьому ξ -потенціал буде сприяти стабілізації високодисперсної фракції вугілля.

Як диспергатор було вибрано С-3. Він досить легко розчиняється як у воді, так і у бінарних водно-алкогольних сумішах. З аналізу даних в'язкості КВП на основі різних типів вугілля з різними спиртами (табл. 3.18–3.21) видно, що етанол та ізопропанол при додаванні зменшують ефективну η у порівнянні з системами на H_2O . Ізобутанол та ізопентанол навпаки викликають зростання η . Ці феномени пов'язані як з підвищеною η спиртів C_4 – C_5 , так із їх більшою поверхневою активністю, обумовленою подовженим гідрофобним CH_2 -ланцюгом молекули. Ці спирти адсорбуються поверхнею вугілля, утворюючи гідрофобні ламелі та формуючи просторові структури. Цьому сприяє і процес витиснення H_2O з міжчастинкового простору.

Таблиця 3.18. В'язкість КВП на основі антрациту з диспергатором С-3 при різних значеннях γ . Вміст антрациту у суспензії – 68%. Вміст добавки – 0,5%.

γ, c^{-1}	Антрацит +вода	C_2H_5OH	ізо- C_3H_7OH	ізо- C_4H_9OH	ізо- $C_5H_{11}OH$
	$\eta, Pa \cdot s$				
1,0	1,89	1,65	1,73	2,02	2,50
1,8	1,75	1,23	1,30	1,53	1,98
3,0	1,71	1,03	1,10	1,27	1,60
5,4	1,62	0,97	1,04	1,20	1,52
9,0	1,57	0,77	0,83	0,96	1,22
16,2	1,23	0,73	0,76	0,92	1,11
27,0	1,11	0,70	0,75	0,86	1,09
48,6	0,81	0,67	0,71	0,84	1,06
81,0	0,47	0,61	0,65	0,75	0,97
145,8	0,32	0,30	0,34	0,39	0,45
243,0	0,20	0,18	0,21	0,24	0,31
437,4	0,13	0,10	0,12	0,12	0,15

Процес руйнування структури у спиртах при зростанні динамічних навантажень на суспензію супроводжується більш різким зниженням η , ніж у водних суспензіях, і у всіх випадках відбувається при порівняно високих значеннях γ . Тобто структурні елементи високонаповнених спиртоводовугільних дисперсій досить лабільні та нестійкі.

Таблиця 3.19 В'язкість КВП на основі вугілля П з диспергатором С-3 при різних значеннях γ . Вміст вугілля П у суспензії – 64%. Вміст добавки – 0,5%. Співвідношення вода – спирт = 1:1.

$\gamma, \text{с}^{-1}$	Вугілля П+ вода	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	ізо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	ізо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	ізо- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$
	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$				
1,0	2,56	2,31	2,45	2,84	3,62
1,8	2,3	2,09	2,24	2,58	3,27
3,0	2,12	1,91	2,05	2,36	3,01
5,4	1,96	1,78	1,90	2,20	2,78
9,0	1,82	1,66	1,77	2,04	2,58
16,2	1,63	1,49	1,59	1,83	2,33
27,0	1,3	1,18	1,26	1,46	1,85
48,6	1,1	1,02	1,06	1,21	1,57
81,0	0,91	0,83	0,88	1,02	1,29
145,8	0,42	0,37	0,41	0,46	0,60
243,0	0,33	0,30	0,33	0,37	0,47
437,4	0,24	0,22	0,23	0,28	0,31

Таблиця 3.20. В'язкість КВП на основі вугілля Г з диспергатором С-3 при різних значеннях γ . Вміст вугілля Г у суспензії – 64%. Вміст добавки – 0,5%. Співвідношення вода – алкоголь = 1:1.

$\gamma, \text{с}^{-1}$	Вугілля Г+ вода	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	ізо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	ізо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	ізо- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$
	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$				
1,0	2,56	2,33	2,49	2,87	3,64
1,8	2,3	2,08	2,24	2,58	3,28
3,0	2,12	1,93	2,06	2,37	3,03
5,4	1,96	1,76	1,97	2,21	2,78
9,0	1,82	1,66	1,77	2,04	2,57
16,2	1,63	1,47	1,58	1,83	2,31
27,0	1,3	1,18	1,27	1,46	1,84
48,6	1,1	1,04	1,07	1,24	1,54
81,0	0,91	0,83	0,89	1,02	1,29
145,8	0,42	0,36	0,41	0,47	0,61
243,0	0,33	0,30	0,32	0,37	0,47
437,4	0,24	0,22	0,23	0,28	0,34

Таблиця 3.21. В'язкість КВП (Па·с) на основі вугілля Д з диспергатором С-3 при різних значеннях γ . Вміст вугілля Д у суспензії – 64%. Вміст добавки – 0,5%. Співвідношення вода – спирт = 1:1.

$\gamma, \text{с}^{-1}$	Вугілля Д+ вода	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	ізо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	ізо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	ізо- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$
	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$				
1,0	3,08	2,80	2,97	3,45	4,32
1,8	2,88	2,62	2,79	3,23	4,09
3,0	2,55	2,32	2,47	2,88	3,61

продовження таблиці 3.21

5,4	2,2	2,00	2,14	2,46	3,12
9,0	2,03	1,85	1,96	2,27	2,88
16,2	1,8	1,64	1,77	2,03	2,54
27,0	1,42	1,29	1,38	1,59	2,02
48,6	1,2	1,09	1,18	1,34	1,70
81,0	0,95	0,86	0,91	1,06	1,35
145,8	0,52	0,47	0,51	0,57	0,74
243,0	0,38	0,35	0,37	0,43	0,54
437,4	0,22	0,20	0,21	0,25	0,31

St КВП на бінарних сумішах (табл. 3.22) є меншою, порівняно з водними суспензіями. Можливо це пов'язане з меншою густиною бінарних сумішей. Для систем з додаванням ізоамілового спирту St практично аналогічна системам на H_2O . Менша густина у цьому випадку компенсується більшою в'язкістю ізо- $C_5H_{11}OH$.

Таблиця 3.22. Седиментаційна стійкість КВП (добы) на основі антрациту та вугілля марок П, Г та Д з різними спиртами. Співвідношення вода – спирт = 1:1. Вміст антрациту у суспензії – 68%. Вміст вугілля марок П, Г та Д – 64% Вміст добавки С-3 – 0,5%.

КВП	Реагент				
	H_2O	C_2H_5OH	ізо- C_3H_7OH	ізо- C_4H_9OH	ізо- $C_5H_{11}OH$
Антрацит	4	2	4	4	5
Вугілля П	6	3	4	4	6
Вугілля Г	8	3	4	4	6
Вугілля Д	10	3	4	5	6

Для оцінки реологічних властивостей водно-спиртово-вугільних суспензій були приготовлені композиції на основі антрациту та вугілля марок Д, Г і П. Встановлено, що седиментаційний об'єм концентрованих спиртовугільних суспензій залежить від хімічної будови алкоголю та зростає від C_2 до C_5 , тобто прямо залежить від довжини аліфатичного радикала та пов'язаних з ним змін σ , η та ρ алкоголів.

Значення коефіцієнта стійкості демонструють тенденцію зменшення седиментаційного об'єму у напрямку менш метаморфізованого вугілля. (табл. 3.23).

Таблиця 3.23 Коефіцієнти стійкості КВП на основі вугілля різних марок .

Спирт	Марка вугілля			
	Д, $C_T=64$ %.	Г, $C_T=64$ %.	П, $C_T=64$ %.	А, $C_T=68$ %.
C_2H_5OH	0,345	0,377	0,455	0,528
ізо- C_3H_7OH	0,320	0,398	0,504	0,576
ізо- C_4H_9OH	0,255	0,324	0,478	0,510
ізо- $C_5H_{11}OH$	0,214	0,304	0,444	0,503

Однак зі збільшенням концентрації дисперсної фази спиртовугільних суспензій їх стійкість зростає внаслідок збільшення кількості контактів при формуванні 3-D каркасу частинок у дисперсійному середовищі. У розбавлених спиртовугільних суспензіях, приготованих на ізоспиртах, швидкість седиментації частинок нижча, ніж у суспензіях, приготованих на лінійних спиртах. У концентрованих КВП спостерігається зворотна залежність: системи, приготовані на лінійних спиртах більш стійкі. Таку розбіжність можна пояснити тим, що в розбавлених суспензіях спостерігається лише бінарна взаємодія між окремими частинками та дисперсійним середовищем (відповідно до закону Стокса (1.8)), тоді як в концентрованих суспензіях слід враховувати взаємний вплив частинок.

У концентрованих водовугільних суспензіях із водним дисперсійним середовищем спостерігається чітке розшарування: об'єм осаду повністю відокремлюється від прозорого надосадового шару. Подібне явище має місце і за наявності C_2H_5OH та ізо- C_3H_7OH , однак ступінь агрегації частинок у таких системах менша, що проявляється у формуванні більш ущільненого та менш об'ємного осаду. Це можна пов'язати з утворенням коагуляційної структури в ході седиментації, коли дрібні агрегати частинок вбудовуються у більші, формуючи просторово безперервну сітку – ознаку структурної седиментації.

Із переходом до ізопентанолу характер осадження змінюється: спостерігається розмита межа між осадом і надосадовим шаром з наявністю завислих частинок. Такий тип поведінки вказує на переважання неструктурного механізму седиментації, коли частинки осідають незалежно одна від одної, без утворення просторових структур, поки не накопичуються до рівня осаду, який поступово піднімається.

Варто зазначити, що седиментаційний об'єм у концентрованих спиртово-вугільних суспензіях значно більший і характеризується меншою щільністю, ніж у водних системах. Це може бути зумовлено набряканням поверхні вугілля у спиртовому середовищі. При цьому формування однакових зарядів на поверхні частинок має гальмувати їх агрегацію через електростатичне відштовхування. Проте зі зростанням довжини вуглеводневого ланцюга спиртів — від C_2H_5OH до ізо- $C_5H_{11}OH$ — роль електростатичного чинника зменшується через зниження ϵ , що веде до зменшення ξ -потенціалу та послаблення електростатичних взаємодій.

Стабільність концентрованих спиртово-вугільних суспензій значною мірою визначається фізико-хімічними параметрами дисперсійного середовища, зокрема σ та ϵ . Показано, що найстійкіші суспензії формуються тоді, коли значення σ дисперсійного середовища близьке до поверхневого натягу дисперсної фази. Це відповідає умовам мінімізації міжфазної енергії Гібса, що забезпечує термодинамічно вигідну взаємодію між компонентами.

Встановлено що ξ -потенціал поверхні частинок дисперсної фази КВП на основі вугілля марок Д, Г, П та антрациту у воді та органовмістних дисперсійних середовищах на основі аліфатичних спиртів визначається дисоціацією поверхневих груп вугільної поверхні. ξ -потенціал поверхні частинок вугілля залежить від діелектричної проникності дисперсійного середовища й у спиртах значно нижчий ніж у воді. Величина ξ -потенціалу у водно-спиртових сумішах не перевищує 30 мВ за абсолютною величиною і це недостатньо для електростатичної стабілізації КВП з частинками > 1 мкм. St спиртовугільних суспензій підвищується зі зростанням вуглеводневого ланцюга спирту, що пояснюється збільшенням η спиртів зі збільшенням вуглеводневого ланцюга. Недостатня величина ξ -потенціалу у водноспиртових сумішах потребує введення добавок реагентів модифікаторів поверхні для надійної стабілізації властивостей КВП.

3.13 Електроповерхневі властивості вугілля та модифікованого графіту у середовищах з різною полярністю

Одним з варіантів комплексного використання промислових стічних вод, які містять органічні домішки є застосування їх в рецептурах водовугільних суспензій (КВП) паливного призначення. Органовмісні стічні води часто містять мінеральні оливи, розчинники, спирти, жири, і інші органічні сполуки. Їх очищення з використанням дорогих адсорбційних, мембранних або каталітичних технологій, веде до формування вторинних техногенних відходів і часто не дає необхідних результатів. Альтернативою є термічна утилізація органовмісних стічних вод шляхом їх спалювання в печах, пальниках і різного роду термоенергетичних установках. Суть її полягає в тому, що стічні води у дрібнодисперсному стані впорскуються в факел, який спалює газоподібне або рідке паливо. У такій технології використовуються печі термічної деструкції або форсунок – розпилювачі (вогневий метод). Недоліками цього методу є дорожнеча

виробництва й експлуатації печей термічної деструкції та велика витрата енергоносіїв при використанні вогневого методу.

Водночас можливий варіант комплексного використання органовмісних стічних вод в якості дисперсійного середовища для водовугільного палива (КВП). Органічні речовини, що містяться в дисперсійному середовищі, підвищують калорійність спалювання КВП. На відміну від технологій термічного розкладання і спалювання в факелі, в яких велика частина енергії витрачається на випаровування води, при згорянні КВП вода каталізує горіння, при цьому знижуються викиди в навколишнє середовище токсичних продуктів згорання і збільшується економічний ефект від використання КВП.

Поверхневий заряд частинок вугілля пов'язаний з дисоціацією активних груп поверхні або адсорбцією активних компонентів з дисперсійного середовища. У реальних системах завжди спостерігається поєднання цих чинників. У низькополярних органовмісних середовищах дисоціація активних груп та адсорбція знижуються. Шляхом добавок реагентів – модифікаторів поверхні можна досягти необхідних властивостей КВП. Недоліком такого підходу є необхідність в кожному разі емпірично встановлювати оптимальні параметри їх використання (рН, температура, концентрація). Для вугілля з мало активною гідрофобною поверхнею (антрациту), яка слабо адсорбує добавки, цей метод недостатньо ефективний. Крім того, ці реагенти токсичні та здорожують кінцевий продукт.

Існує й інший підхід, заснований на активації вугільних частинок для підвищення числа активних центрів поверхні. Шляхом активації різними способами можна збільшити як питому поверхню вугілля, так і число активних центрів поверхні. Особливо обнадійливими в цьому сенсі виглядають матеріали на основі оксиду графіту, окиснених антрациту і шунгіту з нанорозмірними структурами, які мають високу питому поверхню з великою кількістю активних поверхневих функціональних груп (ОН, С=О, COOH, СОН). Введення матеріалів

такого роду має посилити формування стійкої просторової структури КВП і стабілізувати її властивості в часі.

Тому цікавим є вивчення впливу наноматеріалів такого роду на електроповерхневі властивості КВП з органомісними дисперсійними середовищами різного складу та полярності, а також їх седиментаційну стійкість.

Як об'єкт дослідження використовували КВП з вмістом твердої фази 60–62% мас. на основі антрациту ($C_T=68\%$, $A_d=10,7\%$), шунгіту з вмістом вуглецю 35%, кам'яного вугілля марки «П» родовищ України ($C_T=64\%$, $A_d=25\%$).

Дисперсійним середовищем слугували стічні води спиртзаводу (1), які містять сивушні масла, стічні води після промивання автомобільного скла (2) і модельні розчини, які містять аліфатичні алкоголі – ізопропанол і ізобутанол, широко представлені в складах побутової та промислової хімії (табл. 2.4). До складу КВП вводили наноконпозиційні добавки: оксид графіту і шунгіт [287–291].

Криві зміни ξ -потенціалу для вихідних зразків антрациту (рис. 3.25) і вугілля марки «П» (дисперсійне середовище – вода (пунктирні лінії) і середовища 1–4 (табл. 2.3) показують, що їх електроповерхневі властивості не демонструють істотних відмінностей. Основними потенціалвизначаючими іонами для цього вугілля є H^+ і OH^- –іони, локалізовані як у вугільній поверхні, так і в неорганічній компоненті вугільної структури. У сильноокислій області заряд дослідженого вугілля позитивний, в основному в результаті адсорбції H^+ – іонів з дисперсійного середовища. Ізоелектрична точка для всіх досліджуваних зразків лежить в діапазоні рН 3,5–4,5. При зростанні рН заряд поверхні стає негативним, через зростання дисоціації поверхневих функціональних груп – донорів H^+ –іонів, досягаючи абсолютних значень 40 –60 мВ при рН=10 (рис. 3.25). У зразках КВП, приготовлених на стічних водах характер кривих принципово не змінюється, проте абсолютні величини ξ -потенціалу помітно зміщуються як в сильноокислій, так і в лужній областях.

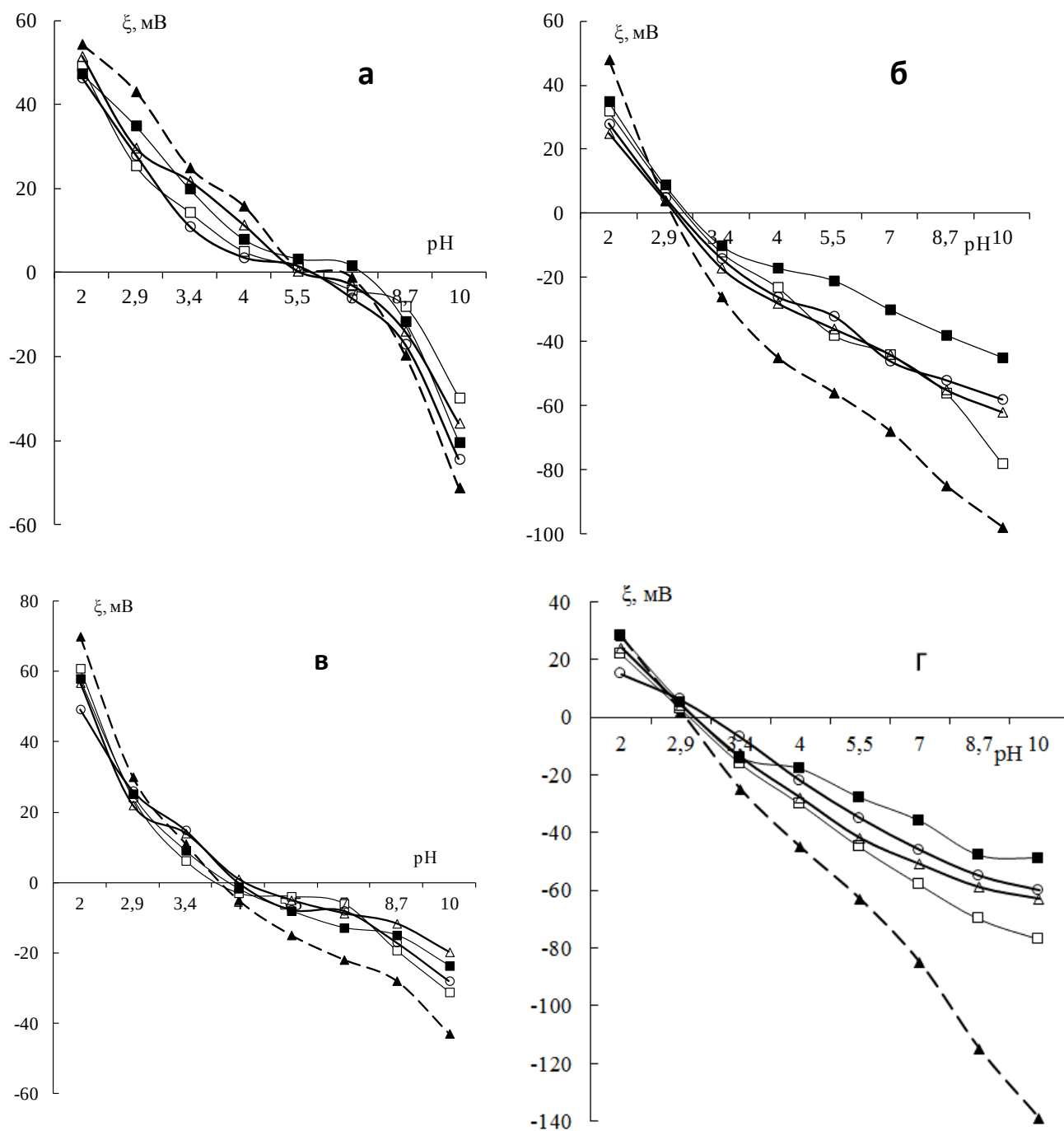


Рисунок 3.25. Зміни ξ -потенціалу КВП сумішей антрацит – шунгіт (а), антрацит – електроокиснений графіт (б), вугілля П – шунгіт (в), вугілля П – електроокиснений графіт (г) у воді (▲) та в дисперсійних середовищах 1(□), 2 (Δ), 3 (○), 4(■) (табл.2.3) як функція рН дисперсійного середовища.

Це пов'язано з присутністю органічних компонентів (аліфатичні спирти) в дисперсійній фазі КВП на основі складів 1 – 4 [292]. Наявність органічної

компоненти знижує полярність дисперсійного середовища. Це зменшує дисоціацію поверхневих активних груп і адсорбцію іонів з розчинів, та призводить до зменшення поверхневого заряду. З іншого боку великі молекули спиртів екранують активні центри поверхні вугілля. Досліджено також електрокінетичну поведінку КВП дисперсна фаза яких складалася з сумішей антрацит – шунгіт, антрацит – електроокиснений графіт, вугілля марки «П» – шунгіт і вугілля марки «П» – електроокиснений графіт. Компоненти змішувалися в співвідношенні 20:1.

При анодному окисненні графіту і шунгіту атоми кисню впроваджуються в кристалічну структуру мінералів, відбувається розширення міжплощинних відстаней графітових шарів і збільшується здатність адсорбувати воду і полярні органічні речовини (спирти тощо). Крім того, анодне окиснення вуглецевих матеріалів призводить до формування великої кількості додаткових активних центрів у вигляді полярних функціональних груп (фенольних, карбоксильних, гідроксильних і т.п.). Ці активні центри сприяють підвищенню адсорбції стабілізаторів, та можуть забезпечити достатню седиментаційну та агрегативну стійкість КВП навіть у низькополярних середовищах. Криві зміни ξ -потенціалу для сумішей антрацит – шунгіт (рис. 3.25) і вугілля марки «П» – електроокиснений графіт демонструють зміни заряду поверхні при введенні вуглецевих наноматеріалів в лужній області спостерігається суттєве зростання ξ -потенціалу. Абсолютні значення досягають 100 мВ. Це пояснюється тим, що в вуглецевмісних наноматеріалах кількість функціональних поверхневих груп, здатних генерувати протони в дисперсійне середовище і забезпечувати негативний заряд поверхні істотно більше, ніж в чистих антрациті та вугіллі марки П. Це має сприяти седиментаційній стійкості КВП.

Реологічні властивості КВП на основі сумішей антрацит – шунгіт, антрацит – електроокиснений графіт, вугілля П – шунгіт, вугілля П – електроокиснений графіт наведено у (табл.3.24 – 3.26) Встановлено, що при додаванні шунгіту та електроокисненого графіту η суспензій підвищується приблизно на 40% (дані з

H₂O). Органоводні середовища виявляють меншу η , хоча η чистих спиртів вища, ніж η води. St КВП також має тенденцію до зростання (табл. 3.24). Оскільки шунгіт та електроокиснений графіт є енергоносними компонентами КВП їх добавки можна застосовувати для регулювання структурно-реологічних показників КВП.

Таблиця 3.24. η КВП (Па·с) сумішей антрацит ($C_T=68\%$, $A_d=10,7\%$) – шунгіт (а), антрацит – електроокиснений графіт (б у воді та в дисперсійних середовищах 1, 2, 3, 4 (табл.2.3) при різних значеннях γ . Вміст добавки – 3,0 %.

γ, c^{-1}	антрацит	антрацит – шунгіт					антрацит – електроокиснений графіт				
		H ₂ O	1	2	3	4	H ₂ O	1	2	3	4
	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$										
1	1,82	2,35	1,62	1,66	1,87	1,77	2,58	1,91	1,95	1,97	1,86
1,8	1,38	1,78	1,23	1,26	1,42	1,34	1,96	1,45	1,48	1,49	1,41
3	1,13	1,46	1,01	1,03	1,16	1,10	1,60	1,19	1,21	1,22	1,15
5,4	1,07	1,38	0,95	0,97	1,10	1,04	1,52	1,12	1,14	1,16	1,09
9	0,86	1,11	0,77	0,78	0,89	0,83	1,22	0,90	0,92	0,93	0,88
16,2	0,8	1,03	0,71	0,73	0,82	0,78	1,14	0,84	0,86	0,86	0,82
27	0,77	1,04	0,69	0,73	0,79	0,76	1,14	0,81	0,83	0,84	0,79
48,6	0,75	1,01	0,71	0,71	0,77	0,77	1,11	0,79	0,81	0,82	0,77
81	0,68	0,92	0,65	0,65	0,70	0,69	1,01	0,71	0,73	0,74	0,69
145,8	0,35	0,47	0,33	0,33	0,36	0,36	0,52	0,37	0,38	0,38	0,36
243	0,21	0,28	0,20	0,20	0,22	0,21	0,31	0,22	0,23	0,23	0,21

437,		0,15									
4	0,11		0,10	0,10	0,11	0,11	0,16	0,12	0,12	0,12	0,11

Таблиця 3.25. η КВП (Па·с) сумішей вугілля П ($C_T=64\%$, $A_d=25\%$) – шунгіт (а), вугілля П – електроокиснений графіт (б у воді та в дисперсійних середовищах 1, 2, 3, 4 (табл.2.3) при різних значеннях γ . Вміст добавки – 3,0 %.

γ, c^{-1}	вугілля П	вугілля П – шунгіт					вугілля П – електроокиснений графіт				
		H ₂ O	1	2	3	4	H ₂ O	1	2	3	4
	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$										
1	2,45	3,48	2,57	2,62	2,65	2,50	3,16	2,18	2,23	2,52	2,38
1,8	2,25	3,20	2,36	2,41	2,43	2,30	2,90	2,00	2,05	2,32	2,18
3	2,08	2,95	2,18	2,23	2,25	2,12	2,68	1,85	1,89	2,14	2,02
5,4	1,89	2,68	1,98	2,02	2,04	1,93	2,44	1,68	1,72	1,95	1,83
9	1,73	2,46	1,82	1,85	1,87	1,76	2,23	1,54	1,57	1,78	1,68
16,2	1,55	2,20	1,63	1,66	1,67	1,58	2,00	1,38	1,41	1,60	1,50
27	1,24	1,84	1,30	1,34	1,35	1,26	1,67	1,10	1,18	1,28	1,23
48,6	1,02	1,51	1,07	1,10	1,11	1,04	1,38	0,97	0,97	1,05	1,04
81	0,9	1,33	0,95	0,97	0,98	0,92	1,22	0,86	0,86	0,93	0,92
145,8	0,45	0,67	0,47	0,49	0,49	0,46	0,61	0,43	0,43	0,46	0,46
243	0,32	0,47	0,34	0,35	0,35	0,33	0,43	0,30	0,30	0,33	0,33
437,4	0,2	0,30	0,21	0,22	0,22	0,20	0,27	0,19	0,19	0,21	0,20

Таблиця 3.26. η КВП сумішей антрацит ($C_T=68\%$, $A_d=10,7\%$) – шунгіт (а), антрацит – електроокиснений графіт (б) та сумішей вугілля П ($C_T=64\%$, $A_d=25\%$) – шунгіт (а), вугілля П – електроокиснений графіт у воді та в дисперсійних середовищах 1, 2, 3, 4 (табл.2.3) Вміст добавки – 3,0 %.

	антрацит – шунгіт					антрацит – електроокиснений графіт				
склади	H ₂ O	1	2	3	4	H ₂ O	1	2	3	4

St, доби	1	1	1	1	1	2	2	2	2	1
	вугілля П (– шунгіт				вугілля П – електроокиснений графіт					
St, доби	3	2	2	3	2	3	2	3	3	2

3.14 Дослідження впливу технології стабілізації на реологічні властивості та стабільність паливних вугільних дисперсних систем в середовищах різної полярності.

Спосіб приготування концентрованих водовугільних палив (КВП) істотно впливає на їхні текучість і структурну стабільність та стабільність, оскільки процеси помелу, диспергування й змішування компонентів дають можливість керувати механохімічними та структурно-механічними характеристиками системи. Незважаючи на те, що механоактивація вугілля давно застосовується [293 – 297], її цілеспрямоване застосування для формування стабільних КВП досі вивчено недостатньо, що актуалізує потребу у подальших дослідженнях.

Для забезпечення належної текучості КВП при високій концентрації твердої фази необхідне раціональне поєднання механічного впливу з хімічною модифікацією поверхні частинок за допомогою реагентів. Такий підхід сприяє не лише дезагрегації конгломератів, а й утворенню міцних адсорбційних шарів та стабільних міжчастинкових контактів. Утворена просторово-структурна сітка зміцнює колоїдну систему та зменшує ймовірність фазового розшарування й коагуляції через руйнування захисного сольватного шару [293].

Механохімічна активація позитивно впливає як на седиментаційну, так і на агрегативну стійкість [268, 294 – 297]. Однак процес седиментації розбавлених суспензій відрізняється від концентрованих. У розбавлених суспензіях частинки дисперсної фази осідають незалежна один від одної. Седиментація розбавлених суспензій, відповідно до закону Стокса (1.4), залежить від сили тяжіння, розміру і ρ частинок, η і ρ дисперсійного середовища. Крім перерахованих вище факторів St концентрованих суспензій визначається просторовою об'ємною структурою.

Часто її вплив є визначальним, оскільки осадження відбувається не для дискретних частинок, а для їх конгломератів. Оскільки рушійною силою коагуляції є надлишкова поверхнева енергія, то найважливішими чинниками стабілізації є ті, що зменшують міжфазний σ . Ці фактори відносять до термодинамічних, вони зменшують ймовірність ефективних зіткнень між частинками, створюють потенційні бар'єри, що уповільнюють або навіть виключають явища коагуляції. Чим менше міжфазна σ , тим ближче система до термодинамічно стійкої, оскільки зростання міжфазної поверхні компенсується ентропійним фактором [37]. Проте, це зовсім не означає, що в агрегативно нестійкій системі зі зменшенням σ обов'язково знижується швидкість коагуляції, тому що остання залежить, крім того, і від кінетичних факторів. Варто зазначити, що розрахункові значення швидкості седиментації частинок вугілля в КВП за рівнянням (1.4), значно відрізняються від експериментальних значень, що зумовлено складною формою частинок та наявністю структурованої дисперсної фази. У полідисперсних системах важливим фактором є також тиск грубих частинок на менші, який прискорює їх осадження.

На першому етапі досліджень була проведена гомогенізація суспензії в присутності стабілізаторів для формування квазітермодинамічно стійкої структури. Як стабілізатори застосовували КМЦNa, С-3, СНФ, СМФ та ПК. Гомогенізацію здійснювали за допомогою роторної мішалки (2000 хв^{-1}) і колоїдного млина (5000 хв^{-1}), з різною геометрією робочих поверхонь та числом обертів. Алкоголем слугував ізо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.

Таким чином, визначали найкращий реагент, який забезпечує мінімальну η_{ef} , при $\gamma = 9,0 \text{ с}^{-1}$ та максимальну стабільність при високій концентрації твердої фази. В результаті дослідження КВП після механоактивації й гомогенізації ($\text{Ст} = 68 \%$, концентрації реагентів – стабілізаторів дорівнювали $0,05 \text{ г/100 г}$ антрациту) отримали наступні дані (табл. 3.27). Як видно з табл. 3.27, при концентрації стабілізатора $> 0,01 \text{ г/100 г}$ антрациту спостерігається зростання η_{ef} , тому подальше підвищення концентрації небажане. Підвищення вмісту стабілізатора не

змінює стабільність систем, але сприяє загущенню. Отже, подальші дослідження проводили при концентрації добавок 0,01г/100 г антрациту.

Таблиця 3.27. Вплив технології стабілізації на реологічні властивості та стабільність спиртовугільних КВП на основі антрациту (ізо-С₃Н₇ОН, А_д=5,0%, С_т=68%).

η (η _{еф}) і St спиртовугільних систем, гомогенізованих за допомогою роторної мішалки										
Концен трація стабіліз атора	КМЦNa		С-3		СНФ		СМФ		ПК	
	η _{еф} , Па·с	St, доба	η _{еф} , Па·с	St, доба	η _{еф} , Па·с	St, доба	η _{еф} , Па·с	St, доба	η _{еф} , Па·с	St, доба
0	0,80	0,5	0,78	0,5	0,77	0,5	0,80	0,5	0,78	0,5
0,005	1,10	0,5	1,23	0,5	1,19	0,5	1,01	1,0	1,02	1,0
0,01	1,44	0,5	1,38	1,5	1,33	1,5	1,10	1,0	1,12	1,5
0,02	1,45	0,5	1,52	3,0	1,38	2,5	1,21	1,5	1,27	2,0
η (η _{еф}) і St спиртовугільних систем, гомогенізованих за допомогою колоїдного млина										
0	0,80	0,5	0,78	0,5	0,77	0,5	0,80	0,5	0,78	0,5
0,005	1,05	0,5	1,25	1,0	1,23	1,0	1,03	0,5	1,03	1,5
0,01	1,47	1,0	1,39	1,5	1,36	2,0	1,14	1,0	1,20	2,0
0,02	1,49	1,5	1,55	3,0	1,51	3,0	1,38	1,5	1,49	3,0

Результати дослідження St КВП свідчать про таку ефективність стабілізаторів: ПК ~ С-3 ~ СНФ > КМЦNa ~ СМФ. Краща стабілізуюча дія СНФ, С-3 та ПК зумовлена їх вибірковою поверхневою активністю, яка перевищує відповідні властивості КМЦNa і СМФ. Тому найкращими стабілізаторами для КВП з антрациту є СНФ та ПК концентрацією 0,01 г/100 г антрациту. St

спиртовугільних систем, гомогенізованих за допомогою колоїдного млина, дещо покращується у порівнянні із застосуванням роторної мішалки.

Таким чином, механоактивація антрациту сприяє активації поверхні частинок, що інтенсифікує взаємодію з реагентами-стабілізаторами. Активні центри поверхні, які виникають у процесі механохімічної активації ініціюють утворення поверхневих комплексів адсорбційної природи, утворених зв'язками з реагентами. Ефективність модифікації поверхні та використання реагентів відчутно підвищується. Завдяки механохімічній активації та гомогенізації дисперсійного середовища отримано КВП на основі антрациту з $\eta_{\text{еф}} \text{ не } > 1,2 \text{ Па}\cdot\text{с}$ і стабільністю $\text{не } < 3$ днів. Такі КВП придатні до використання одразу після приготування або при короткочасному зберіганні. Водночас, для тривалого зберігання потрібне додаткове стабілізування.

Крім того, недоліки механохімічної активації полягають у поступовому старінні дисперсної системи, синерезисі, а також у гідролізі поліелектролітів-стабілізаторів. При неточному дозуванні ці добавки можуть спричинити небажане загущення. Тому далі було досліджено інші способи стабілізації КВП.

3.15 Вплив добавок глинистих мінералів на властивості композиційного водовугільного палива

Композиційне водовугільне паливо розглядається як перспективне альтернативне джерело енергії, подібне до біодизелю чи біоетанолу, оскільки може замінити мазут у багатьох промислових застосуваннях [96, 293] з використанням значно більш доступного вугілля навіть невисокої якості [298, 299]. КВП може використовуватися як у стаціонарних так і в мобільних енергетичних установках, зокрема у дизельних двигунах [300]. КВП є концентрованою суспензією вугілля у рідкій фазі, причому середовищем може слугувати не тільки вода, а й вторинні органічні техногенні відходи [301–303]. Проте просте диспергування вугілля у воді не дає стійких суспензій. Через

гідрофобність поверхні вугілля його частинки мають тенденцію до агрегації та седиментації в результаті гравітаційних та міжмолекулярних (Ван-дер-Ваалсових) взаємодій. У результаті КВП розшаровується і втрачає придатність до використання. Для створення стабільних, особливо з високим вмістом вугілля, застосовують фізичні та хімічні методи, які пригнічують міжчастинкову взаємодію. До поширених фізичних методів належать мікрохвильова обробка [304] та ультразвукове диспергування [305, 306]. Хімічні підходи включають введення до складу КВП добавок хімічних реагентів диспергаторів, стабілізаторів та емульгаторів (для композиційних суспензій) які ефективно модифікують поверхневі властивості вугілля [307]. Однак для антрациту, який має підвищену густину (табл. 3.1) і, відповідно, високу схильність до осадження, ефективність цих методів є обмеженою. Тим часом антрацит та вугілля марки П (пісне, напівантрацит), як висококалорійні види енергетичного вугілля вважаються найбільш перспективними наповнювачами КВП. Для забезпечення високої теплотворної здатності доцільно досягати максимального вмісту твердої фази. Водночас підвищення концентрації вугілля призводить до зростання η суспензійного палива, втрати однорідності, колоїдної стабільності, що погіршує її експлуатаційні характеристики КВП.

Глинисті мінерали: монтморилоніт, гідрослюда, каолініт у водних середовищах здатні до самодиспергування з утворенням тривимірної (3D) гелеподібної структури [107, 140 –143]. Завдяки цим властивостям їх широко застосовують у промисловості фарб, пластмас, косметичі як структуроутворюючі пластифікуючі добавки. Значні поклади глинистих мінералів є в Україні (Дашуківське родовище бентонітових глин, Глуховецьке та Просянівське родовища каоліну), що відкриває перспективи їх використання для модифікації КВП.

Відомо, що оптимальна щільність упаковки частинок досягається при бімодальному або полімодальному розподілі розмірів [307]. Гранулометричний склад антрациту та вугілля П наведено на рис. 3.26 [308]. Розподіли розмірів

частинок для обох типів вугілля подібні: основна маса частинок припадає на діапазон 30–110 мкм, з максимумами близько 50 та 100 мкм. Таке поєднання дозволяє сформувати бімодальний склад, що є сприятливим для стабільності та зниження в'язкості КВП.

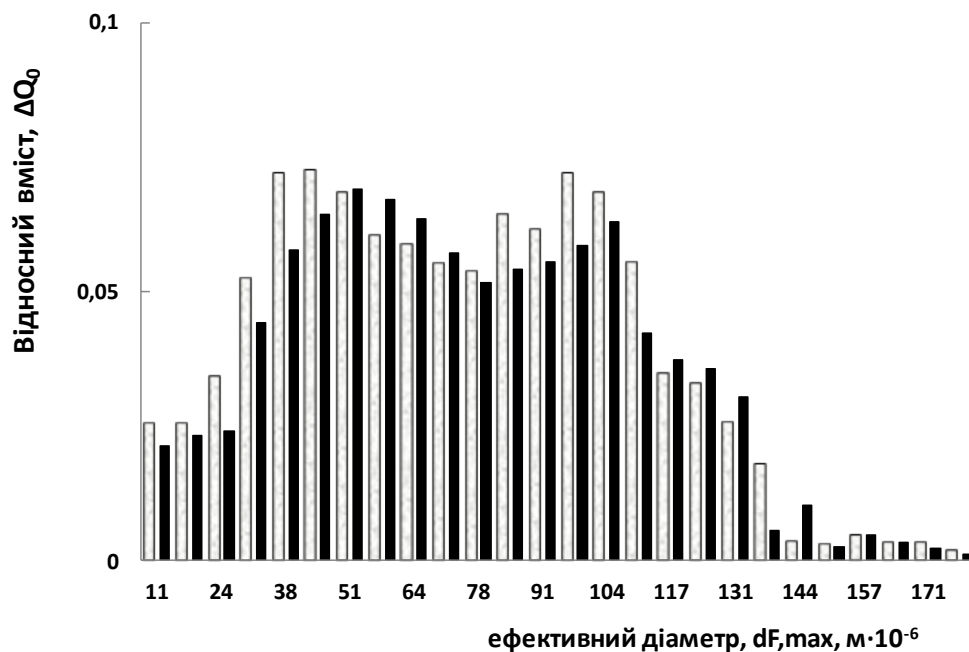


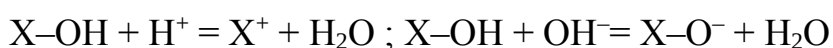
Рисунок 3.26. Гранулометричний склад антрациту (чорні стовпчики) та вугілля П (сірі стовпчики).

Для глинистих мінералів гранулометричний вклад не досліджувався, оскільки через самодиспергування їх частинок у H_2O їх гранулометричний склад у сухому вигляді не відповідає розподілу частинок у дисперсійному середовищі. Частинки монтморилоніту (а також каолініту і гідрослюди у меншій мірі) досить легко самодиспергуються у воді до елементарних пакетів товщиною декілька нм [142, 143].

Поверхня вугілля має мозаїчну будову, що складається з областей з різною полярністю (гідрофільністю та гідрофобністю). Найбільш метаморфізовані різновиди, такі як антрацит та вугілля П характеризуються відносно однорідною поверхнею, яка переважно складається з поліконденсованих ароматичних структур з невеликим порівняно з менш метаморфізованим вугіллям числом

функціональних груп. Тому найбільший вклад в електростатичну взаємодію реалізується в основному внаслідок дисоціації активних поверхневих груп високополярних мінеральних включень. Присутність високодисперсних глинистих мінералів може суттєво впливати на електроповерхневі властивості системи. Поверхня частинок глин багата на активні функціональні групи: кислоти SiOH- та основні AlOH- , FeOH- , MgOH- , обмінні катіони, поверхневі атоми кисню та гідроксилу. Їх вплив на ξ -потенціал залежить від рН дисперсійного середовища. (рис. 3.27). У сильноокислому середовищі заряд поверхні частинок КВП позитивний через адсорбцію H^+ іонів з дисперсійного середовища.

Оскільки стабільність колоїдних частинок тісно пов'язана з поверхневими зарядами, а ці поверхневі заряди, своєю чергою, є функцією рН та іонної сили, то важливим чинником контролю та прогнозування властивостей КВП, до складу яких входять глинисті мінерали, є ξ -потенціал оскільки він вказує на електричний заряд дифузного шару колоїдів і відстань до розчину, на яку поширюється ефект заряду. Поверхня вугілля містить різні поверхневі активні групи взаємодію котрих з H^+ та OH^- іонами сумарно можна описати наступними рівняннями:



Таким чином заряд поверхні залежить від рН. При зростанні рН частинки набувають негативного заряду, при зниженні рН – позитивного. Конкретна величина ξ залежить від природи груп. Карбоксильні групи починають дисоціювати у слабкокислому середовищі. Гідроксильні, лактонні, карбонільні та фенольні починають дисоціювати у досить сильнолужному середовищі. Хід зміни ξ -потенціалу залежно від рН таким чином може слугувати для оцінки частки активних центрів різної хімічної природи.

На рис. 3.27 – 3.29 наведено залежності ξ -потенціалу антрациту $A_d=10,7\%$, вугілля марок П $A_d=24,0\%$ та марки “Д”, $A_d=15,4\%$ у присутності добавок монтморилоніту, гідрослюди та каолініту залежно від рН дисперсійного середовища.

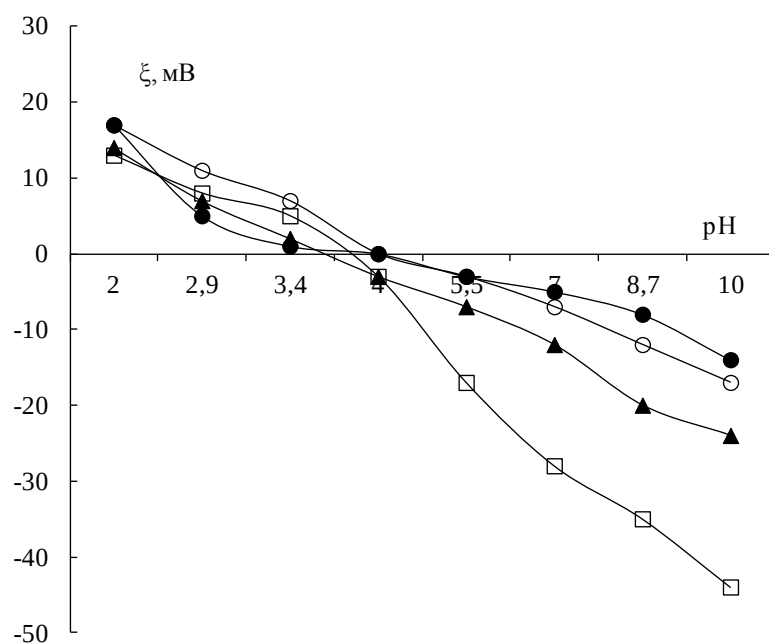


Рисунок 3.27. Зміни ξ -потенціалу для КВП на антрациті (Ст=68%, $A_d=10,7\%$) залежно від рН дисперсійного середовища. ● – без додавання глинистих мінералів; ○ – +1% каолініту; ▲ – +1% гідрослюди; □ – +1% монтморилоніту.

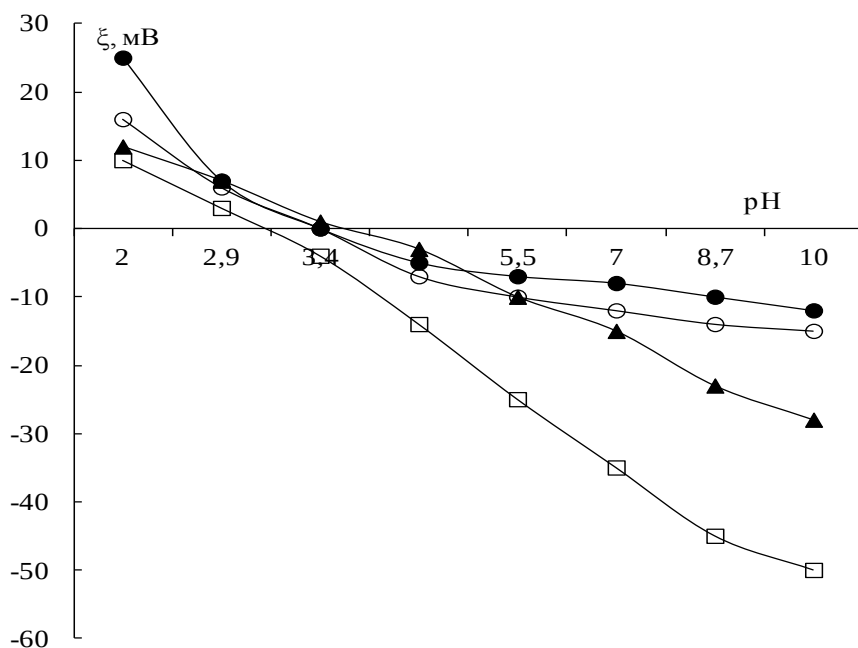


Рисунок 3.28. Зміни ξ -потенціалу для КВП на вугіллі марки П (Ст=62%, $A_d=24,0\%$) залежно від рН дисперсійного середовища. ● – без додавання глинистих мінералів; ○ – +1% каолініту; ▲ – +1% гідрослюди; □ – +1% монтморилоніту.

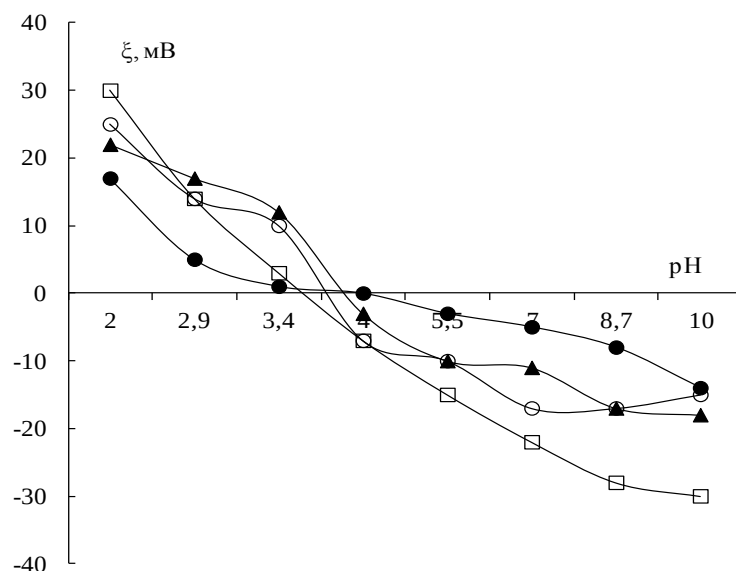


Рисунок 3.29. Зміни ξ -потенціалу для КВП на вугіллі марки Д ($Ст=62\%$, $A_d=15,4\%$) залежно від рН дисперсійного середовища. ● – без додавання глинистих мінералів; ○ – +1% каолініту; ▲ – +1% гідрослюди; □ – +1% монтморилоніту.

Механізм утворення поверхневого заряду для глинистих мінералів, пов'язаний з кислотно-основною активністю глинозему та кремнезему залежно від рН [107,142, 143]. Зокрема, ОН-групи, пов'язані з атомами Al на торцях частинок, дисоціюють за кислотним типом в лужному середовищі; $-Al(OH)_2 + OH^- = -Al(OOH)^- + H_2O$, а в кислому середовищі – за лужним типом: $Al(OH)_2 + H^+ = -Al(OH)^- + H_2O$. Ці реакції відображають амфотерність гідроксосполук Al. Для кислотного оксиду SiO_2 характерною є дисоціація за кислотним типом у всьому діапазоні рН. Однак у сильноокислих умовах ця дисоціація пригнічується через слабкість силікатної кислоти. У результаті в кислому середовищі бічні (торцеві) поверхні частинок набувають позитивного заряду, а базальні (шаруваті) площини – залишаються негативно зарядженими. У лужному середовищі обидві поверхні несуть негативний заряд. Відомо [142, 143], що глинисті мінерали при $pH > 4$ заряджені негативно. Присутність глинистих мінералів зміщує ізоелектричну точку суспензій з вугіллям в бік кислого рН. Абсолютні значення ξ -потенціалу зростають пропорційно до кількості активних центрів на поверхні

мінералу. Найбільший ефект спостерігається у випадку монтморилоніту, який має найвищу катіонообмінну ємність серед досліджених мінералів. Оскільки як базальна, так і бічна поверхні глинистих частинок у лужному середовищі несуть негативний заряд (аналогічно до вугільних частинок), між ними можуть реалізовуватися водневі зв'язки або координаційні взаємодії з катіонами металів, які мають динамічний характер і можуть легко руйнуватися та відновлюватися під дією зсувних деформацій. Це забезпечує високу плинність системи при збереженні її структурної цілісності. У кислому середовищі спостерігається протилежна ситуація: бічна поверхня глинистих мінералів заряджена позитивно, а базальна – негативно, що при контакті з частинками вугілля може призводити до електростатичної взаємодії і, відповідно, втрати стабільності суспензії через агрегацію та утворення щільного осаду у КВП.

Ізоелектрична точка для досліджуваних зразків лежить у слабкокислій області. Для антрациту і вугілля П глинисті мінерали дещо зміщують її значення у кислу область для вугілля Д цей вплив практично помітний лише при додаванні монтморилоніту. Досліджувані сорти мають досить помітну зольність, тому вплив неорганічної компоненти на ξ -потенціал превалює. А оскільки природа активних груп материнської зольності вугілля та глинистих мінералів схожа то й електрокінетична поведінка мало відрізняється. За абсолютною величиною значення ξ -потенціалу у сильнолужній та сильнокислій областях досягають 30–35 мВ. Для частинок з розмірами $d_f < 30 \text{ м}^{-6}$ такі значення можуть забезпечити електростатичну стабілізацію частинок у КВП.

Особливості кристалічної будови монтморилоніту та гідрослюди визначають їхню здатність до диспергування на окремі пакети з одночасним збільшенням міжплощинних відстаней при контакті з водою. Це сприяє залученню всієї поверхні мінералу до формування коагуляційної структури. Розвинена питома поверхня монтморилоніту і велике число контактів в одиниці об'єму сприяють досягненню максимальної міцності структури при порівняно невисоких концентраціях твердої фази в суспензії. Частинки гідрослюди у вигляді

округлих чи пластинчастих лусочок також утворюють у суспензіях дуже міцні контакти переважно переважно за типом "ребро–ребро" або "кут–ребро". Маючи різні індекси твердості, неорганічна й органічна компоненти вугілля за однаковий час диспергування подрібнюються до різного ступеня дисперсності, що забезпечує більш наближений до оптимального розподіл частинок та максимально щільне їх пакування.

У такій системі дрібні частинки глинистих мінералів формують коагуляційні оболонки навколо більших вугільних частинок, запобігаючи тим самим седиментації останніх. Великі частинки вугілля своєю чергою запобігають подальшому зближенню дрібних частинок мінеральної компоненти. Як наслідок додавання глинистих мінералів підвищує η КВП для всіх досліджених вугіль. У порівнянні з дією традиційних диспергаторів-стабілізаторів (табл. 3.6) при зростанні γ спадання ефективної η відбувається значно повільніше, що свідчить про високу міцність структури, сформованої глинистими мінералами (табл. 3.24).

Таблиця 3.24. η КВП на основі антрациту ($C_T=68\%$, $A_d=10,7\%$), вугілля марки П ($C_T=62\%$, $A_d=24,0\%$) та вугілля марки Д ($C_T=62\%$, $A_d=15,4\%$) з добавками глинистих мінералів при різних значеннях γ . Вміст мінералу – 0,5%. М–монтморилоніт; Г–гідрослюда; К – каолінит.

γ, c^{-1}	антрацит				вугілля марки П				вугілля марки Д			
		М	Г	К		М	Г	К		М	Г	К
	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$											
1,0	1,82	2,82	2,13	1,97	2,45	3,99	3,06	2,72	2,56	4,04	3,25	2,79
1,8	1,38	2,14	1,61	1,49	2,25	3,67	2,81	2,50	2,30	3,63	2,92	2,51
3,0	1,13	1,75	1,32	1,22	2,08	3,39	2,60	2,31	2,12	3,35	2,69	2,31
5,4	1,07	1,66	1,25	1,16	1,89	3,08	2,36	2,10	1,96	3,10	2,49	2,14
9,0	0,86	1,33	1,01	0,93	1,73	2,82	2,16	1,92	1,82	2,88	2,31	1,98
16,2	0,80	1,24	0,94	0,86	1,55	2,53	1,94	1,72	1,63	2,58	2,07	1,78

продовження таблиці 3.24

27,0	0,77	1,19	0,90	0,83	1,24	2,02	1,55	1,38	1,30	2,05	1,65	1,42
48,6	0,75	1,16	0,88	0,81	1,02	1,66	1,38	1,13	1,10	1,84	1,50	1,20
81,0	0,68	1,05	0,80	0,73	0,90	1,47	1,23	1,00	0,91	1,44	1,26	0,99
145,8	0,35	0,84	0,61	0,38	0,45	1,13	0,96	0,50	0,43	1,12	1,03	0,46
243,0	0,21	0,53	0,35	0,23	0,32	0,82	0,60	0,36	0,33	0,82	0,72	0,36
437,4	0,11	0,37	0,23	0,12	0,20	0,43	0,35	0,22	0,24	0,48	0,50	0,26

Як вже зазначалося сприяють формуванню та зміцненню структури також і анізотропія форми та розмірів глинистих частинок. Незважаючи на те, що глинисті мінерали можуть вважатися енергетичним баластом у КВП паливного призначення, їх незначний вміст дозволяє ефективно керувати реологічними властивостями концентрованих суспензій.

Умови тривалого зберігання та транспортування КВП можуть призводити до погіршення технологічних характеристик палива через агрегацію та седиментацію, що спричиняє розшарування суспензії – вкрай небажане явище в промисловій експлуатації таких систем. Стійкість частинок у статичних умовах забезпечується просторовою структурною сіткою, яка протидіє седиментації та агрегації, особливо якщо сили міжчастинкового зчеплення є співставними з гравітаційними.

Оскільки гравітація є головною рушійною силою седиментації, для КВП доцільним є використання частинок вугілля якомога меншого розміру. У цьому випадку седиментація може врівноважуватися броунівським рухом. Проте КВП, котрі містять лише малорозмірні частинки схильні до загущення, а їхнє одержання вимагає значних енерговитрат на помел. Тому для КВП найбільш прийнятним є бімодальний гранулометричний склад із максимальним розміром частинок не $> 250 - 300$ мкм. Великі частинки практично не беруть участі у броунівському русі, тому повне запобігання їхнього осадження можливо лише шляхом структурування суспензії.

Процес седиментації висококонцентрованих дисперсних систем типу має специфіку: окрім гравітаційного чинника, опору дисперсійного середовища та броунівського руху дрібних частинок, визначальну роль відіграє наявність просторової структури.

Як видно з табл. 3.25 найвищу седиментаційну стабільність демонструють суспензії, модифіковані монтморилонітом, дещо гірші показники – у систем із гідрослюдою, тоді як каолініт майже не впливає на стабільність. Ці результати пов’язані з відмінностями будови та електроповерхневих властивостей цих мінералів. Монтморилоніт та гідрослюда є глинистими мінералами будови 2:1 – це полімери, що складаються з двох тетраедричних шарів SiO_2 з боків та одного октаедричного шару Al_2O_3 у центрі. Основними джерелами поверхневого заряду є постійні негативні заряди базальних площин внаслідок ізоморфних заміщень та рН-залежні заряди, які формуються на крайових гідроксильних групах. Негативний заряд, пов’язаний із заміщенням катіонів у тетраедричному шарі (наприклад, $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$), призводить до локалізованого розподілу заряду, притаманного гідрослюдам, тоді як сильно розсіяний негативний заряд походить від заміщення катіонів у октаедричному листі (наприклад, Mg^{2+} для Al^{3+}), характерного для монтморилоніту [198].

Таблиця 3.25. Вплив неорганічних мінералів на *St* КВП на основі антрациту (*Ст*=68%), вугілля марки Д (*Ст*=62%) та П (*Ст*=62%).

Мінерал	Концентрація мінералів у суспензії, % (мас.)	<i>St</i> , доби		
		антрацит	Вугілля П	Вугілля Д
Монтморилоніт	0,5	1,0	2,0	2,0
	1,0	2,0	4,0	3,0
	1,5	4,0	6,0	5,0

продовження таблиці 3.25

	2,0	6,0	10,0	10,0
	3,0	8,0	>14,0	>14,0
Гідрослюда	0,5	0,5	0,5	1,5
	1,0	1,0	2,0	2,0
	1,5	1, 5	3,0	4,0
	2,0	3,0	4,0	8,0
	3,0	5,0	6,0	8,0
Каолініт	0,5	0,25	0,25	0,5
	1,0	0,25	0,25	0,5
	1,5	0,5	0,5	0,5
	2,0	0,5	1,0	1,0
	3	0,5	1	1

Приблизно 85% сорбційної здатності монтморилоніту пов'язано з наявністю ізоморфізму $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$ в октаедрах [198]. Додаткові полярні центри, головним чином октаедричні Al–ОН і тетраедричні Si–ОН групи, локалізовані на зламаних краях. Ці амфотерні центри є умовно зарядженими, тому змінні заряди, як позитивні, так і негативні, можуть розвиватися на краях шляхом взаємодії з H^+ або OH^- – іонами з водної фази залежно від рН. Монтморилоніт та гідрослюда схильні до самородиспергування у водних середовищах з утворенням термодинамічно стійких колоїдів. Причому у присутності одновалентних катіонів, особливо Na^+ , вони можуть бути дисперговані до елементарних пакетів [143].

Глинисті частинки, що мають пластинчасту морфологію і значну питому поверхню, обгортають вугільні частинки, утворюючи конгломерати з переважаючими властивостями глинистої оболонки. При цьому електроповерхневі властивості таких конгломератів з вугілля та глини будуть в основному визначатися властивостями обвідного шару глинистих частинок [142].

Каолініт є глинистим мінералом типу 1:1 та складається з двох шарів, шару кремнезему та шару глинозему. Каолініту майже не властиві ізоморфні заміщення і негативний заряд в основному формується переважно рН- залежними полярними центрами, Al–OH і Si–OH, розташованими на зламаних краях [143].

Результати тривалого збереження КВП у статичних умовах показали, що зольність вугілля також впливає на стабільність суспензій (табл. 3.26). Висококонцентровані водовугільні суспензії з низькозольного вугілля мають добру плинність, але низьку седиментаційну стабільність. Уже протягом першої доби вони розшаровуються з утворенням пухкого осаду. Натомість високозольне вугілля утворює стійку коагуляційну структуру по всьому об'єму (табл. 3.26). Підвищення зольності у межах ступенів метаморфізму сприяє зростанню стабільності суспензій, при цьому критичне значення зольності становить $\approx 20\%$. Ймовірно, саме така кількість золи є необхідною для формування тривимірної структурної сітки, що стабілізує КВП. Попри високий вміст золи, КВП з антрациту є найменш стабільними у всьому ступені метаморфізму, що може бути пов'язано з високою питомою вагою вугілля марки А, яка складає 1,5–1,7 кг/м³, а також найменшою кількістю функціональних груп, що беруть участь у контактних взаємодіях між органічною і неорганічною компонентами вугілля і визначають процеси структуроутворення у висококонцентрованих водовугільних дисперсіях.

Таблиця 3.26. Вплив зольності на *St* КВП з вугілля різного ступеня метаморфізму.

Марка вугілля	КВП (C _т ,%)	A _d ,%	St, доби
Б	40	15,5	0,5
		20,2	0,8
Д	55	9,8	0,5

продовження таблиці 3.26

		15,2	0,52
		24,2	0,8
Г	55	10,2	0,5
		18,3	0,5
		25,0	0,6
		33,0	0,6
		42,0	0,7
П	55	12,0	0,4
		24,7	0,7
А	60	1,5	0,1
		3,8	0,1
		5,4	0,12
		10,5	0,12
		22,6	0,15

Основні потенціалутворюючі групи пов'язані з інклюдіями мінералів , а також карбоксильні, лактонні й фенольні групи окисненої поверхні вугілля. При рН вище 3,5 – 4,5 (ізоелектрична точка) поверхня вугілля П та антрациту має від'ємний заряд, проте абсолютні значення ξ -потенціалу не перевищують 10–15 мВ (рис. 3.31). У присутності добавок глинистих мінералів значення ξ -потенціалу стають ще більш від'ємними [144]. Серед них найефективнішим є монтморилоніт, завдяки високій здатності до набухання та утворення просторих тривимірних сіток за участю міжшарових водних кластерів а також високою здатністю до іонного обміну. Елементарні пакети монтморилоніту розміром 10^{-8} – 10^{-7} м з розвиненою гідратованою поверхнею оточують більш розмірні частинки вугілля і визначають електроповерхневі властивості комбінованої структури.

Розглядаючи поведінку глинистих мінералів як анізотропних наночастинок можна зауважити, що сумарна їх поверхня на порядок більша, ніж у вугілля, й кожна його частинка контактує щонайменше з декількома десятками лусочок глинистого мінералу. Їх розміри на 1-2 порядки менші, ніж розміри частинок вугілля, тому навіть при досить низькій у порівнянні з вугіллям концентрації глин, їх частинки переважно і визначають сумарний поверхневий заряд. Крім того, зростають і абсолютні значення ξ -потенціалу. У лужному середовищі при $\text{pH} > 8$ для КВП модифікованих монтморилонітом він досягає 40–50 мВ (рис. 3.31). Такі величини ξ -потенціалу можуть бути достатніми для стабілізації частинок вугілля розміром до 50–60 мкм. Але, оскільки у КВП наявні й розмірніші фракції, іонно-електростатичне відштовхування може бути не достатнє для надійної стабілізації отриманих зразків КВП.

Загалом, якщо ξ -потенціал частинок перевищує 25–30 мВ, їх поверхню відносять до сильно зарядженої, і системи, що містять такі частинки, як правило, є агрегативно стійкими. Проте це справедливо для частинок, густина яких близька до густини середовища, і розмірами < 1 мкм. Для більших частинок ефект гравітації переважає [308]. Седиментація макрочастинок спричиняє дестабілізацію й дрібніших фракцій. Крім того, у концентрованих дисперсних системах з субмікронними частинками відбувається взаємне перекривання та деформація подвійного електричного шару (ПЕШ). Як було зазначено в [310], 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 їх радіус та збільшується при зростанні ξ -потенціалу. Але для висококонцентрованих систем, де ПЕШ різних частинок перекриваються, це, як правило, не визначає поведінку систем [310]. Для частинок мікронних та субмікронних розмірів де довжина ПЕШ відповідна розмірам частинки, моделі, які базуються на наближенні тонкого ПЕШ не можуть забезпечити відповідність теоретичних та експериментальних результатів та

передбачити реологічну поведінку КВП. Тому стабілізація таких систем потребує введення модифікаторів і детального експериментального дослідження.

Глинисті мінерали фіксуючись на поверхні частинок вугілля внаслідок контактних взаємодій, змінюють електроповерхневі характеристики, підсилюючи електростатичне відштовхування. Ліюфілізація поверхні частинок дисперсної фази зменшує чутливість КВП до стискання ПЕШ та коагуляції внаслідок втрати поверхневого заряду. Крім того, пластинчасті частинки глини формують 3D-структури, що забезпечують додаткову структурну стабілізацію.

Для КВП з розвиненою поверхнею та високою концентрацією твердої фази характерне формування просторових коагуляційних структур, які визначають їхню текучість і структурну стабільність. Ці явища супроводжуються зростанням ентропії та прагненням системи до мінімізації міжфазної енергії Гібса. Оскільки ці процеси визначають стабільність та плинність системи під навантаженням було досліджено текучість і структурну стабільність КВП з добавками глинистих мінералів.

Реологічні властивості суспензій антрациту та вугілля марки П, модифікованих глинистими мінералами наведені на рис. 3.30. Системи демонструють псевдопластичний тип течії, хоча чисті суспензії глинистих мінералів, зокрема монтморилоніту є дилатантними [311]. На кривих плинності можна виділити дві ділянки. На першій – котрій відповідає $\gamma < 100 \text{ с}^{-1}$ спостерігається утворення псевдопластичної структури, обумовленої високою концентрацією дисперсної фази у системі. На цій стадії формуються міжчастинкові контакти, котрі забезпечують зростання структурної η . За ДЛФО коагуляційні контакти у такій концентрованій суспензії формуються у дальньому енергетичному мінімумі і є оборотними. Для незворотної коагуляції у ближньому енергетичному мінімумі частинкам слід подолати проміжний енергетичний бар'єр, обумовлений електростатичним відштовхуванням, а при наявності домішок глинистих мінералів, здолати й структурно-механічні перешкоди, пов'язані з 3–D структурованістю суспензії.

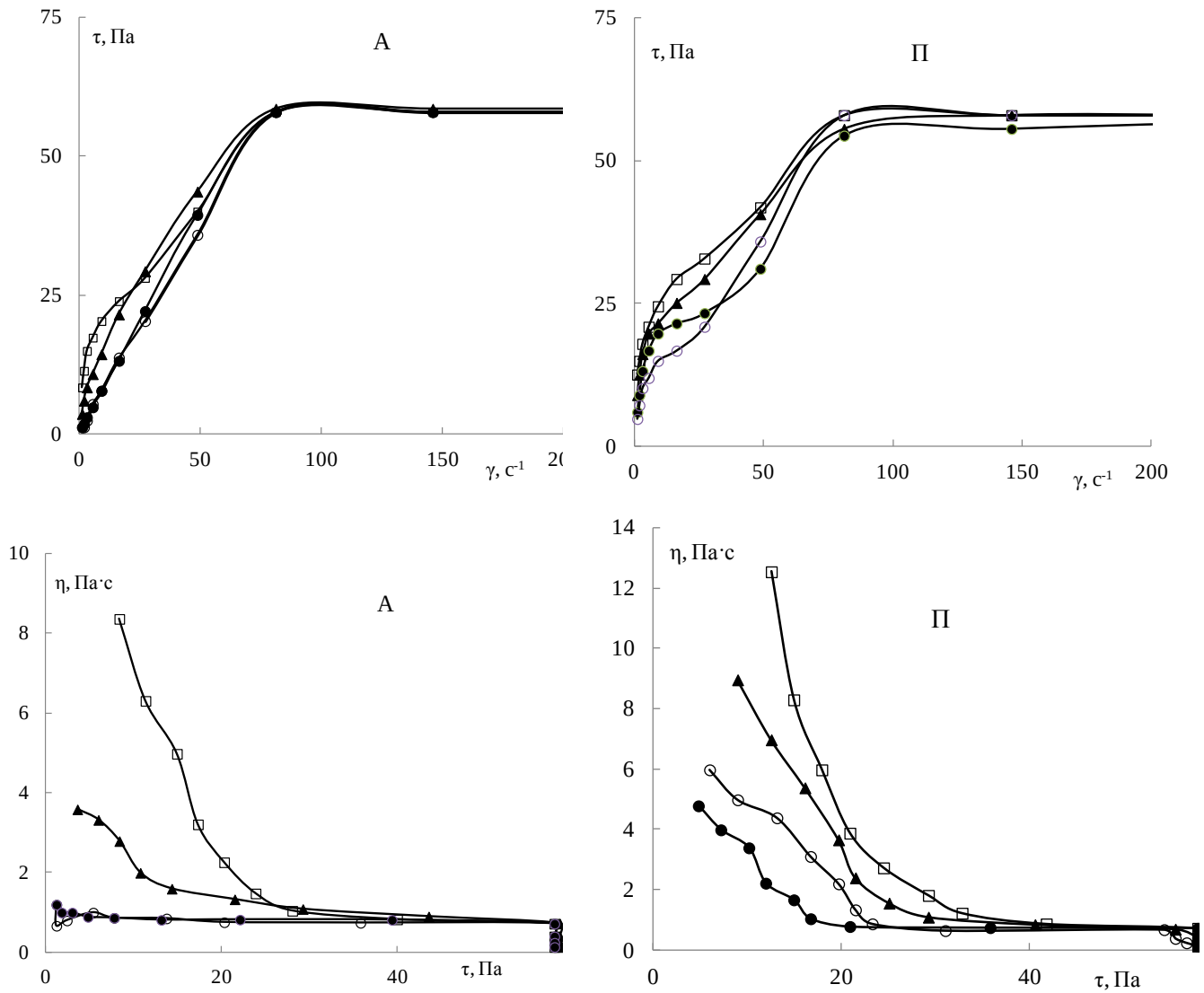


Рисунок 3.30. Криві плинності (верхній ряд) та ефективної η (нижній ряд) КВП на основі антрациту (А) та вугілля марки П (П) ($\text{Ст}=62\%$) з додаванням 1% глинистих мінералів. ● – без додавання глинистих мінералів; ○ – +1% каоолініту; ▲ – +1% гідрослюди; □ – +1% монтморилоніту.

За невисоких γ частинки рухаються неупорядковано і чинять значний опір плинну. Зростання γ веде до орієнтації кінетичних одиниць за напрямом плинну (рис. 3.31) [308]. Відбувається поступове зменшення $\dot{\eta}$ внаслідок як орієнтації за потоком, так і через розрив міжчастинкових контактів. При досягненні $\gamma > 100 \text{ s}^{-1}$ у всіх системах відбувається перехід до ньютонівського типу течії.

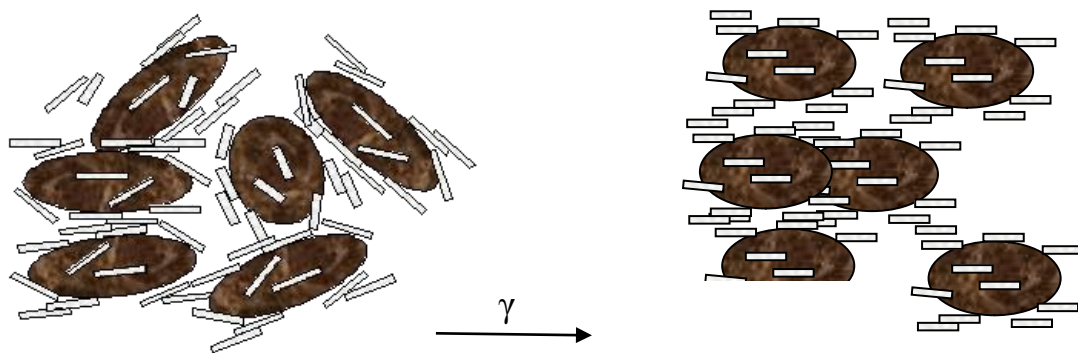


Рисунок 3.31. Схема взаємодії частинок вугілля з частинками глинистих мінералів при низьких та високих γ . Стрілкою показано градієнт γ .

Частинки суспензії при великій γ орієнтуються за потоком, але, оскільки $\dot{\gamma}$ майже не знижується, то сформовані контакти практично не руйнуються. Встановлюється динамічна рівновага між новоутвореними контактами та старими внаслідок високої концентрації дисперсної фази, яка не дає частинкам розійтися на значну відстань.

Цьому заважає як тиск частинок одна на одну завдяки тісному розташуванню, так і інтенсифікація формування контактних взаємодій, підсилених участю розгалуженої поверхні як вугілля, так і частинок глини. Суспензія переходить у вільнозв'язаний стан де частинки одночасно контактують з формуванням зв'язків та мають деяку лабільність через невисоку міцність коагуляційних та електростатичних контактів. Оскільки сила міжчастинкових взаємодій відносно низька, зі збільшенням γ зв'язки руйнуються. Цей ефект підсилюється впливом броунівського руху, особливо в суспензіях, що містять відносно дрібні частинки < 1 мкм, де броунівські взаємодії можуть бути відносно високими. Броунівський рух протидіє прикладеній напрузі зсуву γ , підтримуючи рандомізований рух частинок. Однак зі зростанням γ та числа Пекле, котре показує співвідношення між гідродинамікою (плин суспензії під навантаженням) та дифузією (броунівський рух), гідродинамічний чинник починає домінувати, і тоді частинки перегруповуються в більш ефективну формацію, орієнтуються за

плином для зменшення гідралічного опору. В результаті дії обох цих механізмів суспензії в цьому режимі демонструють неньютонівську поведінку розрідження при зсуві. η_{ef} більше не залежить від γ (неньютонівська поведінка), але зменшується зі збільшенням γ .

Найбільш активно це відбувається у присутності монтморилоніту. Особливості його кристалічної будови обумовлюють його високу схильність до диспергування пакетів і значного збільшення міжплощинних 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 при порівняно невисоких концентраціях твердої фази в суспензії. Гідрослюда демонструє проміжну поведінку. Вона має меншу здатність до гідратації, але завдяки тонкодисперсній морфології й частковій здатності до адсорбції води сприяє формуванню агрегованих структур, що помітно впливають на зростання в'язкості. Натомість каолінит характеризується низькою активністю в структуроутворенні. Його структура з фіксованим міжшаровим простором, і обмеженою схильністю до диспергування до елементарних пакетів не сприяє утворенню гелеподібної структури. Тому в системах із домінуванням каолініту спостерігається лише незначне підвищення в'язкості, практично без ознак тиксотропної поведінки. Проте за певних умов каолінит може використовуватись як інертний модифікатор, що регулює гранулометричний склад та покращує седиментаційну стабільність КВП [143].

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%. Структуроутворююча здатність глинистих мінералів корелює й з величинами їх іонообмінної ємності, що взаємопов'язане з відмінностями їх кристалічної будови. Гідрофільні частинки глинистих мінералів, що мають

невеликий розмір та пластинчасту форму [107], розташовуються між органічними частинками, створюють на поверхні екрануючий шар і, унаслідок 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 [312]. Криві для досліджених систем з додаванням глинистих мінералів задовільно апроксимуються рівнянням Освальда – Де Віля (2.6).

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 при тривалому зберіганні та механічних стресах. На рис. 3.32 наведено криві плинності при поступовому підвищенні та наступному зниженні γ для КСП на антрациті та пісному вугіллі з додаванням 1% монтморилоніту.

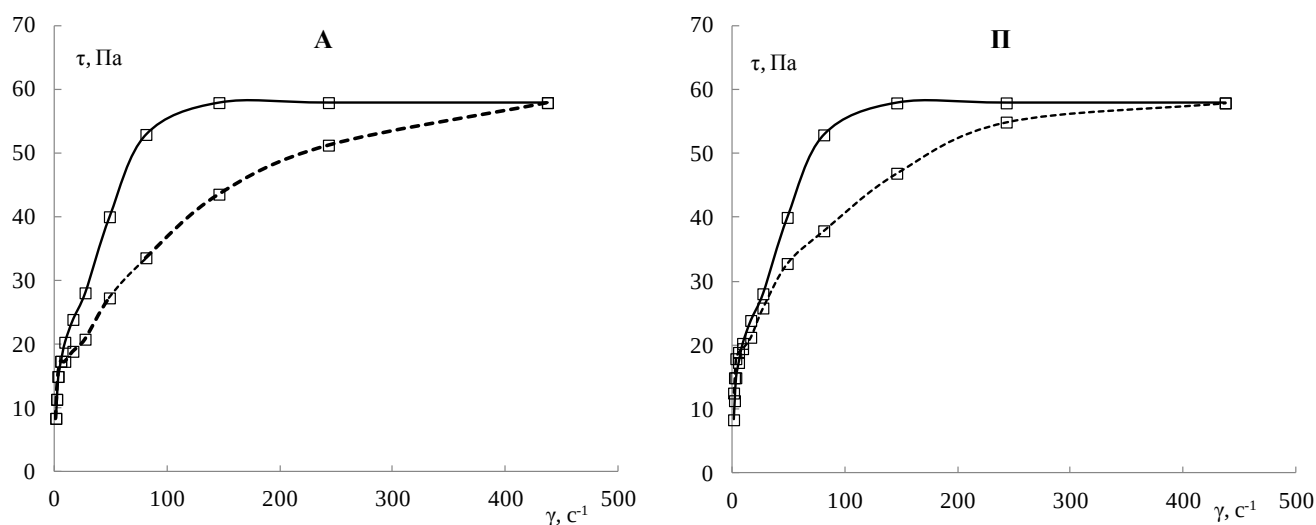


Рисунок 3.32. Криві плинності КВП ($Ст=62\%$) з додаванням 1% монтморилоніту (неперервна крива – зростання γ , пунктирна крива – спадання γ).

Як видно з кривих (рис. 3.32) спостерігається досить значний гістерезис, тобто при спаданні γ 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 їх поверхні є досить інертним процесом.

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

Додавання монтморилоніту та, меншою мірою, гідрослюди позитивно впливає на St. Каолініт не виявив помітної ефективності у наших системах (табл. 3.25).

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

Таким чином 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 $pH > 8$. Системи з добавками глинистих мінералів демонструють псевдопластичний тип течії у діапазоні швидкостей зсуву γ 0-100 s^{-1} та ньютонівський тип течії при вищих γ . За впливом на підвищення структурної η глинисті мінерали розташовуються у ряд: каолініт гідрослюда, монтморилоніт. Тиксотропні властивості досліджених систем забезпечують повне відновлення

властивостей КВП при зменшенні γ до 0-40 с⁻¹. St в присутності добавок гідрослюди та монтморилоніту досягає 8-14 діб. На відміну від гідрослюди та монтморилоніту каолініт виявляє дуже слабкий ефект на властивості КВП.

3.16 Висновки до розділу 3

Природа та кількість функціональних груп поверхні визначає електроповерхневі характеристики природного вугілля, а вони, своєю чергою, регулюють іонно-електростатичні взаємодії, важливі для стабілізації колоїдної системи. Зі зростанням зольності та ступеня окиснення поверхні вугілля криві ξ -потенціалу зміщуються у від'ємну область. Основну роль тут відіграють депротонування карбоксильних груп органічної поверхні та алюмініольних/силанольних груп мінеральної матриці вугілля. Антрацит з низьким вмістом мінеральних включень має аномальну діаграму зміни ξ -потенціалу. Його поверхневий заряд майже лінійно залежить від рН, тобто впливає лише адсорбція та десорбція H^+ та OH^- – іонів, яка превалює відповідно при $pH < 7$ та $pH > 7$. Абсолютні значення ξ -потенціалу досить високі лише у сильноокислому середовищі. У межах найбільш поширених значень рН значення ξ -потенціалу не можуть забезпечити електростатичне відштовхування, достатнє для стабілізації великих частинок розміром > 1 мкм.

Встановлено що електрокінетичний потенціал поверхні частинок дисперсної фази КВП на основі вугілля марок Д, Г, П і антрациту у воді та органовмістних дисперсійних середовищах на основі аліфатичних спиртів визначається дисоціацією поверхневих груп вугільної поверхні. ξ -потенціал поверхні частинок вугілля залежить від ϵ дисперсійного середовища та у спиртах значно нижчий, ніж у воді. Величина ξ -потенціалу у водноспиртових сумішах не перевищує 30 мВ за абсолютною величиною і це недостатньо для електростатичної стабілізації КВП. St спиртовугільних суспензій підвищується зі зростанням CH_2 – ланцюга спирту, що пояснюється збільшенням в'язкості спиртів

зі збільшенням вуглеводневого ланцюга. Недостатня величина ξ -потенціалу у водноспиртових сумішах потребує введення добавок реагентів модифікаторів поверхні для надійної стабілізації властивостей КВП.

Підсумовуючи вищенаведені результати, слід зазначити, що складна структура та хімічний склад поверхні вугілля, частинки якого складають основну частину дисперсної фази КВП, формує особливості колоїднохімічної поведінки концентрованих дисперсних систем. Активні групи вугільної поверхні визначають дію іонно-електростатичного та адсорбційно-сольватного факторів стабільності концентрованих дисперсних систем. Але, оскільки їх кількісний та якісний стан не забезпечують надійну стабілізацію концентрованих суспензій, то далі було досліджено способи ефективного регулювання їх властивостей.

4. ОТРИМАННЯ СУБМІКРОННИХ КАРБОНОВИХ ЧАСТИНОК ДЛЯ МОДИФІКАЦІЇ КВП ТА РЕГУЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КВП ЗА ДОПОМОГОЮ СУБМІКРОННИХ АДДИТИВІВ.

4.1 Дослідження деструкції органічних забрудників плазмохімічним методом

4.1.1 Плазмохімічна обробка поверхнево активних речовин

Напружена ситуація із забезпеченням енергоносіями в Україні спонукає до розробки альтернативних доступних джерел палива. Зокрема труднощі з постачанням нафти та вихід з ладу нафтопереробних потужностей призвели до здорожчення моторних палив. Одним із заміників мазуту та дизельного пального може слугувати композиційне водовугільне паливо. Сировиною для КВП може слугувати не тільки вугілля, але й багаті на карбонвмісні продукти перероблення органовмісних відходів типу пірокарбону, біовугілля тощо. Ці вторинні ресурси відкривають великі можливості у контексті отримання вторинної енергії. До того ж використання у складах КВП рідких органовмісних відходів дозволить зменшити негативний вплив техногенних відходів навколишнє середовище, а також підвищити ефективність використання ресурсів. Щороку в Україні утворюється понад 470 млн тонн промислових та побутових відходів. Це близько 270 кг на одну людину. 94%, тобто абсолютна більшість відходів, просто вивозяться на сміттєзвалища, 2% спалюються і лише 4% переробляється. Тому резерви для виготовлення вторинних енергоносіїв є дуже значними.

Але застосування рідких органовмісних відходів як дисперсійного середовища КВП викликає ряд проблем, пов'язаних з токсичністю та не прогнозованою поверхневою активністю органічних компонент. Перед застосуванням таких відходів у КВП слід провести їх конверсію та доопрацювання.

Плазмохімічні технології досить широко застосовуються для знешкодження фенолу [313, 314], пестицидів [315, 316], фармацевтичних продуктів [316–319], барвників [321–326] та інших небезпечних поліюгантів органічної природи [327]. Але, оскільки увага експериментаторів у цих роботах сфокусована на контролі процесу очищення та якості води, властивості субмікронних карбонових частинок, які утворюються як продукт деструкції органічних складників, залишаються поза увагою. Тому, для вивчення можливості плазмової конверсії ПАР у карбонові мікро- та наночастинки було проведено плазмохімічну обробку.

Використовувався плазмовий реактор із вертикально орієнтованою плазмою (рис. 2.4), із наступними умовами експерименту: U живлення = 24 В; I плазми 100 = А; f = 50 Гц; матеріал електрода – графіт. Як модельні забрудники використовувалися: НПАР Triton X-100, Неонол АФ 9-12, BG-10,15-S-7) та КПАР (BC-50) (табл. 2.7). Параметри модельного розчину: об'єм розчину – 2 дм³; концентрація розчину (для всіх розчинів) – 100 мг/дм³. Зменшення концентрації ПАР від часу плазмохімічної обробки ілюструє табл. 4.1.

Таблиця 4.1. Зміни концентрації ПАР від часу плазмохімічної обробки (% від початкової концентрації).

Час, хв	ПАР				
	BC-50	АФ-9-12	Triton X-100	BG-10	15-S-7
0	100	100	100	100	100
3	93	91	80	78	82
7	87	82	57	45	68
10	80	73	32	16	49
12	76	65	22	11	40
15	73	57	14	8	32
20	65	50	10	4	28

Як видно з наведених даних, під час плазмохімічної обробки відбувається зниження концентрації досліджених поверхнево-активних речовин (ПАР), що зумовлено частковою або повною деструкцією їх молекул у плазмовому факелі. Найбільш ефективному руйнуванню піддаються молекули неіоногенних ПАР, зокрема TRITON X-100, 15-S-7 та амфотерного ПАР BC-50, концентрація яких після 20 хв обробки знижується до 10%, 28% та 4% відповідно. Така поведінка пов'язана з особливостями хімічної будови цих речовин: розгалужені алкільні ланцюги в їх структурі є вразливими до атаки високореакційноздатними радикалами, утвореними в плазмі. Відомо, що С–С зв'язки в розгалужених ланцюгах зазнають просторового напруження, що сприяє їх легшому руйнуванню з подальшим розривом макромолекули та утворенням низькомолекулярних продуктів – переважно CO_2 та H_2O [328,329].

На відміну від них, ПАР з лінійною структурою гідрофобної частини, такі як АФ 9-12 і BC-50, виявляють більшу стійкість до плазмохімічного впливу. Через 20 хв концентрація АФ 9-12 знижується лише до 50%, а BC-50 — до 65%. Подальше подовження тривалості обробки може сприяти додатковому розкладу цих речовин, однак супроводжується зростанням енерговитрат, що не завжди є доцільним з економічної точки зору. У таких випадках доцільно застосовувати комбіновані методи очищення, зокрема біодеградацію. Важливо зазначити, що при використанні стічних вод, забруднених ПАР, як дисперсійного середовища для приготування КВП, раціонально припиняти плазмохімічну обробку на стадії утворення напівпродуктів. Це пов'язано з тим, що при плазмохімічному розкладі органічних речовин у системі утворюються субмікронні частинки карбону, які можуть бути інтегровані до складу дисперсної фази КВП.

В процесі плазмохімічної обробки спостерігається підвищення температури розчину, інтенсивне виділення газів та утворення вуглецевих частинок як у об'ємі рідини, так і на поверхні [311–327]. Електроліз H_2O відбувається при значно вищих потенціалах, ніж потенціал її розкладання [169, 330]. Хоча в умовах змінного струму електроди постійно змінюють полярність, згенеровані іони H^+ і

ОН⁻ швидко рекомбінують, локальна концентраційна поляризація, обумовлена відмінностями в рухливості цих іонів, може призводити до тимчасових надлишків, що стимулюють подальші хімічні реакції. У таких умовах можливе утворення атомарного водню та синглетного кисню – потужних окисників, здатних ефективно руйнувати органічні молекули [328–332]. Деструкції сприяє й інтенсивне УФ - випромінювання плазмового факела [331, 333].

Літературні дані щодо механізмів деструкції ароматичних сполук за дії високих температур і УФ-радіації залишаються неповними [335]. Водночас, можна припустити, що оксиетильні групи та гідрофобні фрагменти типу [CH₃–(CH₂)_n] у молекулі ПАР окиснюються з утворенням карбоксильних похідних, які далі згорають до CO₂ та H₂O. При дефіциті кисню можлива часткова карбонізація з утворенням вуглецевих частинок, що згодом переходять у суспензію.

Ароматичне кільце через особливості електронної структури з секстету спільних делокалізованих π-електронів є найважчою для деструкції частиною молекули ПАР. У загальному вигляді розклад ароматичних структур з боковими замісниками можна змалювати наступною схемою (рис. 4.1).

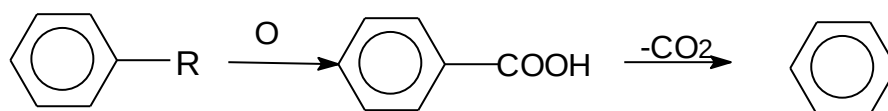


Рисунок 4.1. Загальна схема деструкції компонентів з ароматичними структурами в молекулі.

Далі ароматичні кільця завдяки стекінг-ефекту (взаємодія делокалізованих π-електронів різних молекул) вибудовуються в просторові поліароматичні структури. У кінцевому випадку за допомогою цього процесу можна отримати графеноподібні структури. За даними [333] його окиснення проходить через проміжну форму та утворюється гідроксіціклогексادیєніловий радикал, який формує ряд проміжних продуктів розпаду, серед яких 1-4 бензохінон, гідрохінон, біфеніл, надалі зазнають різні конденсовані продукти зі структурою хінонів. Ядро

хінонів не є ароматичним, тому зміни в УФ - діапазоні досліджуваних ПАВ до і після очищення, пов'язані зі зниженням інтенсивності смуги поглинання, характерною для бензольного кільця, вказують на часткову або повну деструкцію ПАВ.

Ефективність деструкції ПАВ TRITON X-100 та АБСК оцінювалась за зниженням λ у максимумах поглинання. Для TRITON X-100 $\lambda_{\text{макс.}}$ – 222 нм, для АБСК $\lambda_{\text{макс.}}$ – 223 нм. Як видно з наведених даних плазмова обробка викликає значне зниження концентрації досліджуваних ПАВ. Таблиця 4.2 ілюструє ефективність деструкції TRITON X-100, АБСК у часі.

Таблиця 4.2. Відносне зменшення концентрації забруднень залежно від тривалості обробки.

Час обробки, хв.	Відносна концентрація речовини у розчині, %	
	TRITON X-100	АБСК
0	100	100
5	51,4	19,3
10	36,8	9,9
20	23,5	6,7

Всі досліджені ПАВ досить ефективно розкладаються у плазмохімічному реакторі. Поступове зниження інтенсивності поглинання у діапазоні 218–225 нм свідчить про те, що основний механізм деградації ПАВ це руйнування ароматичних кілець під дією активних радикалів, згенерованих у плазмовому факелі. Найбільш інтенсивно розкладається АБСК. Ця АПАВ на відміну від TRITON X-100 є іоногенною і дисоційованою у розчині. Її деструкція може інтенсифікуватись електроміграцією іонів до електродів, адсорбцією на їх поверхні електродах та приелектродними реакціями.

4.1.2 Гумінові речовини

У дослідях застосовувався плазмовий реактор каскадного типу (рис. 2.5 з такими експлуатаційними параметрами: $U = 24$ В, I плазми = 45 А, $f = 50$ Гц. Робоча температура розчину змінювалася в межах 20–95°C. Як матеріал електродів та завантаження використовувався графіт. У ролі модельного забрудника виступав гумат натрію (гумат Na). Дослідний розчин мав об'єм 1,3 дм³, при початковій концентрації гумату Na – 100 мг/дм³.

Для оцінки ефективності деградації гумінових речовин застосовувалася спектрофотометрія, за якою контролювали зменшення інтенсивності поглинання на двох довжинах хвиль: $\lambda_{\text{макс1.}} - 218$ нм. $\lambda_{\text{макс2.}} - 288$ нм. Результати представлено у табл. 4.3. Як свідчать дані, плазмохімічна обробка забезпечує суттєве зниження концентрації гумату Na – до 90,1% за 20 хвилин. У процесі обробки спостерігалось утворення вуглецевої піни, що виявляє високу реакційну здатність і схильність до самозаймання.

Для оцінки повноти деструкції гумінових речовин було проведено аналізи хімічного поглинання кисню (ХПК) у пробах з різною тривалістю обробки. За результатами, відносно зменшення органічної компоненти після 20 хвилин обробки досягало 80% [334]. Це доводить високу ефективність плазмової технології для розкладу гумінових речовин у водному середовищі.

Таблиця 4.3. Зменшення ХПК розчину гумату Na у процесі плазмохімічної обробки. Як видно ХПК зменшується з 1250 до 245 мг О/л розчину.

Час обробки, хв	ХПК, мгО/дм ³
0	1250
5	985
10	630
20	245

4.2. Плазмохімічна деструкція барвників

4.2.1. Деструкція барвника активний червоний 5СХ у проточному плазмохімічному реакторі

Синтетичні барвники знаходять широке застосування у текстильній промисловості та в низці інших галузей.. Водночас вони є одними з найбільш шкідливих та важко знешкоджуваних забруднювачів [330–337]. Їх висока хімічна стійкість до дії окисників, ультрафіолетового випромінювання та інших фізико-хімічних чинників ускладнює процес очищення стічних вод [331]. Навіть у невеликій кількості завдяки інтенсивному забарвленню вони псують органолептичні параметри промислових та побутових джерел водопостачання. У зв'язку з цим перспективним є використання стічних вод, забруднених барвниками, як дисперсійного середовища для приготування композиційних водовугільних палив (КВП). Такий підхід дозволяє одночасно вирішувати як екологічні проблеми, так і питання енергозабезпечення.

Плазмохімічна обробка розглядається як доцільний попередній етап використання таких рідких відходів, оскільки забезпечує зниження токсичності розчинів і формування напівпродуктів деструкції у вигляді субмікронних вуглецевих частинок. Хімічний склад цих продуктів залежить від параметрів обробки. Застосування подібного попередньо активованого середовища у складі КВП потенційно здатне покращити його фізико-хімічні властивості.

Для оцінки ефективності такого підходу було досліджено особливості плазмохімічної деструкції модельного розчину одного з типових промислових барвників — активного червоного 5СХ. У досліджах використовувалися два типи плазмових реакторів: плазмовий реактор каскадного типу (рис.2.6), із наступними характеристиками: U живлення = 24 В; I плазми = 45 А; f = 50 Гц; робоча температура розчину від 20 – 95,°С; матеріал електрода та завантаження гранул – графіт та реактор коронного розряду із наступними характеристиками: U

живлення – 15000 В; I плазми– 500 мкА; f – постійний; матеріал електрода – сталь Ст4. В якості забруднення використовувався барвник активний червоний 5СХ. Параметри дослідного розчину: об'єм розчину – 1,3 дм³ та 0,3 дм³ (для коронного); концентрація розчину (для всіх розчинів) – 25 мг/дм³.

Під час плазмохімічного очищення розчинів відбувається комплексний вплив електричного поля, високої температури та ультрафіолетового (УФ) випромінювання на забруднювальні компоненти. У змінному електричному полі на електродах відбувається електроліз води з утворенням атомарного кисню й водню [332, 333]. Окрім того, у процесі функціонування плазмохімічного реактора відбувається розпад молекул води, рекомбінація радикалів і формування високоактивних проміжних сполук [334].

У перші 5–7 хвилин обробки спостерігається візуально інтенсивне знебарвлення розчину барвника. Рис. 4.2 ілюструє зміни поглинання (абсорбції) в діапазоні $\lambda = 200\text{--}700$ нм залежно від часу обробки.

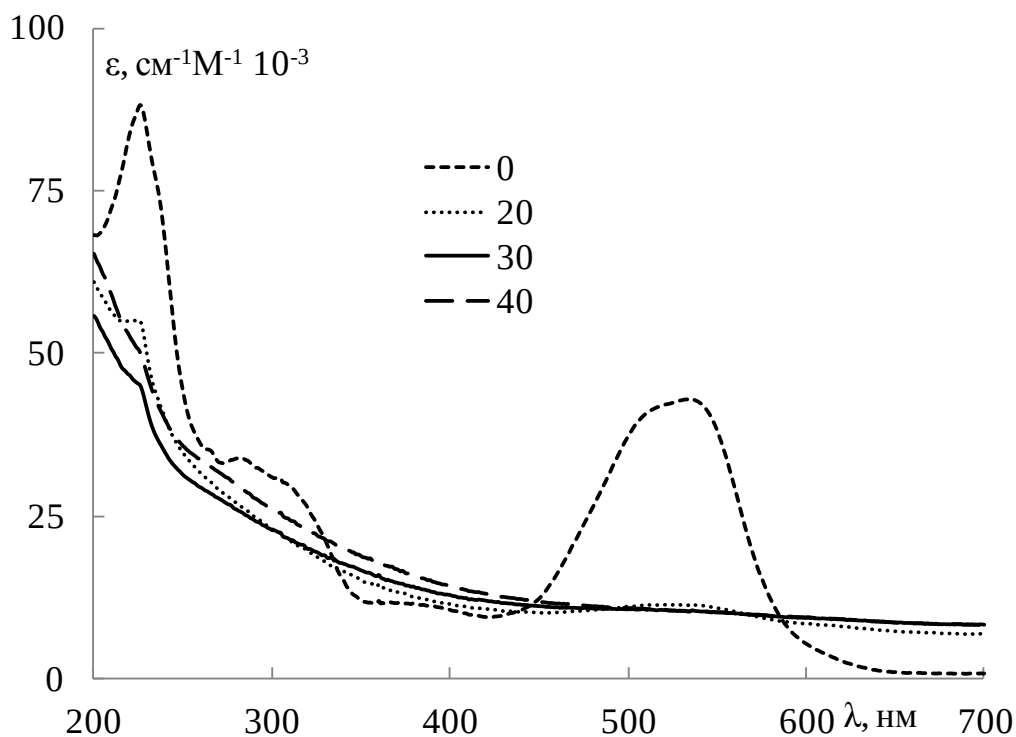


Рисунок 4.2. Спектри поглинання барвника активний червоний 5СХ залежно від часу обробки (хв).

Інтенсивність максимуму поглинання у видимій області (515–550) нм, що визначає характерний червоний колір, поступово зменшується. Цей процес відповідає руйнуванню хромофорної діазогрупи $-N=N-$ у молекулі барвника. Ультрафіолетова ділянка спектра також демонструє зменшення поглинання в області 290–310 нм, що свідчить про розпад діазогрупи [336, 337]. Унаслідок цього відбувається фрагментація молекули на два основних компоненти: фрагмент 1 із бензольним кільцем та фрагмент 2 із нафталіновим і триазиновим кільцями. Одночасно перебігає процес гідролізу сульфогруп в ароматичних кільцях (рис. 4.3).

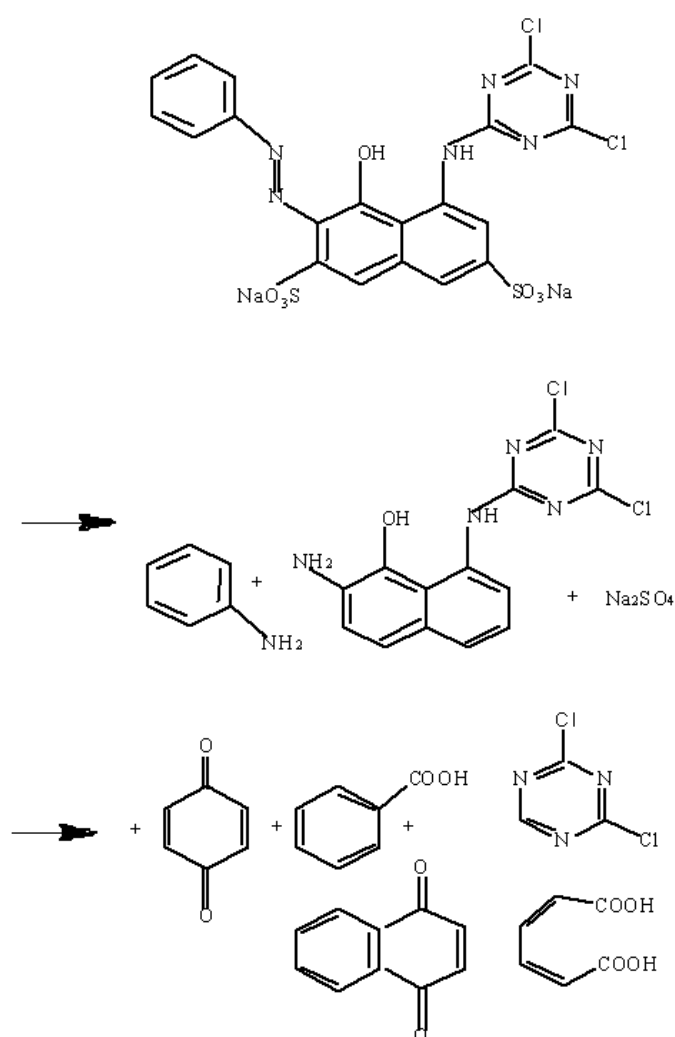


Рисунок 4.3. Ймовірний механізм деструкції барвника активний червоний 5CX в плазмовому реакторі.

Подальша деградація фрагментів імовірно включає відщеплення триазинового кільця та окиснення бензольних і нафталінових структур. Зміни у спектрах поглинання в діапазоні 270–275 нм вказують на поступове руйнування ароматичних кілець. [338–340] та відбуваються повільніше, ніж деструкція хромофорної діазогрупи $-N=N-$. Через 20 хвилин обробки поглинання в цій області зменшується ~ на 27%, після чого стабілізується. Це узгоджується з накопиченням ароматичних проміжних продуктів, які мають власне поглинання в УФ-області. Ймовірними продуктами подальшого окиснення є хінони, нафтохінони, бензойна, муконова кислоти та інші сполуки [338–342].

4.2.2 Дослідження інтенсифікації процесу внаслідок регулювання сили струму в реакторі.

Для дослідження впливу сили струму на ефективність деструкції барвників застосовувався плазмовий реактор каскадного типу (рис. 2.6) з такими технічними характеристиками: U живлення = 24 В; I плазми 45 та 80 А; f = 50 Гц; робоча температура розчину від 20 – 95,°С; матеріал електрода та завантаження гранул – графіт. Як об'єкт конверсії застосовувався барвник активний помаранчевий ЖТ. Параметри дослідного розчину: об'єм розчину – 1,3 дм³; концентрація розчину (для всіх розчинів) – 25 мг/дм³.

У перші 3–5 хвилин обробки спостерігалось інтенсивне знебарвлення розчину. Зменшення інтенсивності максимуму поглинання в області 470–485 нм (характерна для помаранчевого кольору) ілюстровано на рисунку (рис. 4.4). Процес знебарвлення пов'язаний з деструкцією діазогрупи $-N=N-$ та зменшенням поглинання у діапазоні 310–330 нм.

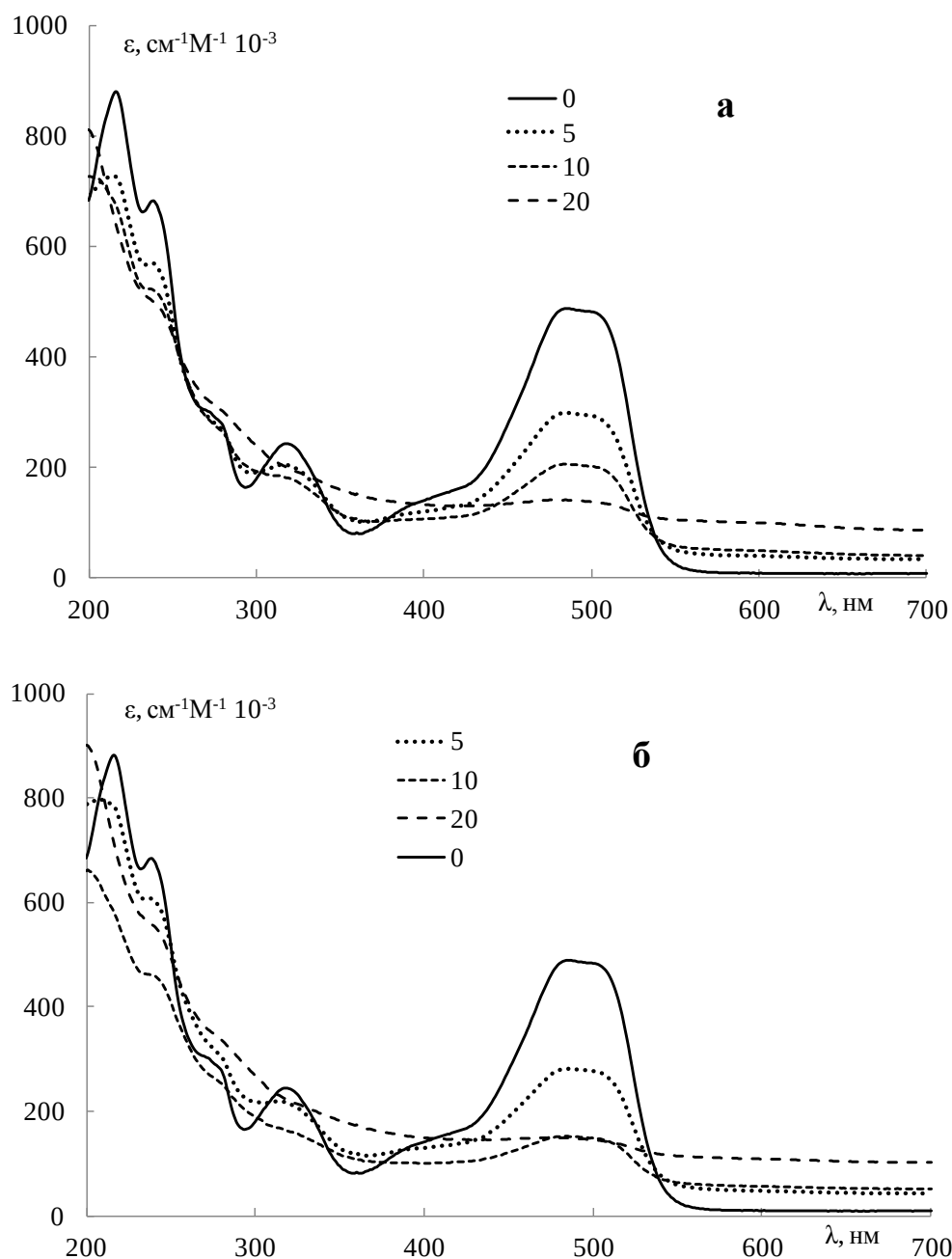


Рисунок 4.4. Спектри поглинання в УФ і видимій області барвника активний помаранчевий ЖТ при $I = 45\text{A}$ (а) та 80A (б) залежно від часу обробки (хв).

Внаслідок розщеплення молекула розпадається на два основні фрагменти: бензольне та нафталінове кільця. Одночасно відбувається гідроліз сульфогруп (рис. 4.5). Деструкція фрагментів 1 і 2 імовірно призводить до утворення продуктів окиснення бензольного і нафталінового кілець [339]. Подальша

деструкція ароматичних фрагментів відображається зменшенням поглинання в області 270–275 нм. Порівняння ефективності процесу при різних силах струму свідчить, що при $I = 80$ А за 10 хв розклад становить 69%, тоді як при $I = 45$ А — лише 58%. Після 20 хв рівень деструкції практично однаковий і становить близько 71%. Таким чином, обробка при $I = 80$ А протягом 10 хв еквівалентна за ефективністю 20-хвилинній обробці при $I = 45$ А [341].

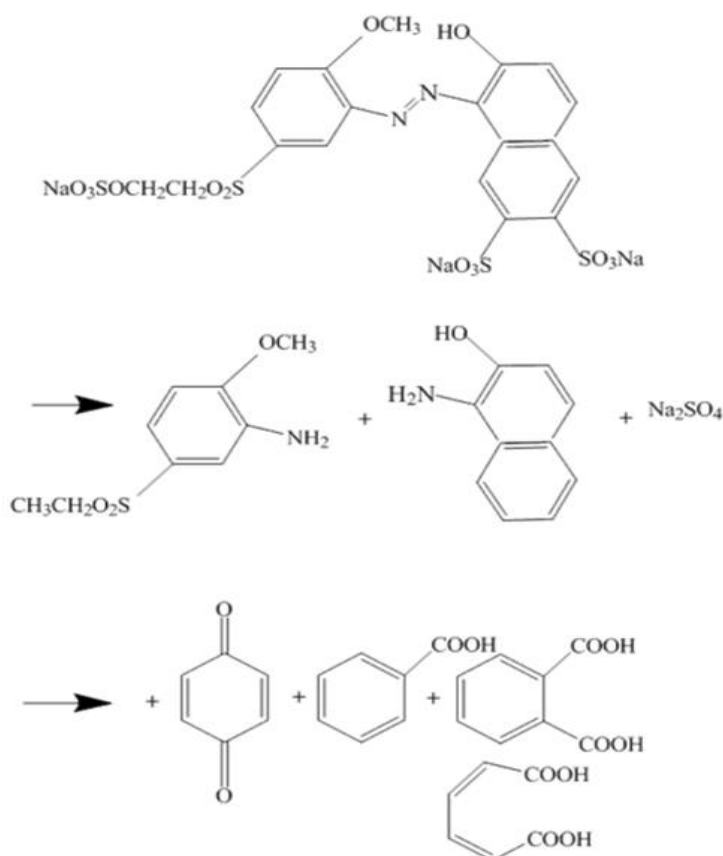


Рисунок 4.5. Ймовірний механізм деструкції барвника активний помаранчевий ЖТ в плазмовому реакторі.

За даними [343], продукти деструкції не є високотоксичними та демонструють добру біодеградабельність. Протягом перших 5 хв спостерігається навіть зростання абсорбції в УФ-діапазоні, що свідчить про накопичення ароматичних фрагментів. Надалі, після 10 хв, абсорбція зменшується, що свідчить про подальшу деструкцію та можливе утворення бензохінону, нафтохінону,

фталевої, муконової кислот та інших речовин. Максимуми поглинання зсуваються відповідно до новоутворених структур.

4.3 Отримання вуглецевого субмікронного матеріалу шляхом плазмохімічної конверсії стічної води, забрудненої барвником активний фіолетовий 7

У роботі було вивчено можливість плазмохімічної деструкції барвника активний фіолетовий 7, з наступною конверсією отриманого субстрату у дрібнодисперсний вуглецевий матеріал. Активний фіолетовий 7 широко застосовується при фарбуванні тканин і є стійким до хімічних та фізичних чинників барвником [344, 345]. Через це його знешкодження у стічних водах пов'язане зі значними труднощами, зокрема він незадовільно видаляється мембранними методами через отруєння мембран, і важко піддається біодеградації внаслідок токсичності для біоти [343].

Для отримання вуглецевих мікро- та наноматеріалів шляхом плазмохімічної конверсії стічних вод використовували плазмову електрохімічну установку з модифікованим плазмогенеруючим модулем, конструкція якого представлена на рис. 2.6.

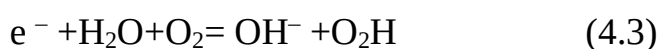
Експерименти виконували у гальваностатичному режимі при I 45 та 80 А і U 21–24 В. Електричні параметри були вибрані з причини забезпечення найбільш стійкого горіння плазмового факела та стабілізації роботи реактора.

Обробку розчинів здійснювали у температурному діапазоні 20 – 75°C. Як фоновий розчин використовували 0,2М K_2SO_4 . Вибір K_2SO_4 пов'язаний з тим, що барвник є сіллю Na, що може заважати при визначенню Na у кінцевому розчині.

Об'єктами дослідження слугували модельні розчини барвника Активний фіолетовий 7 (Acid Violet 7, Sunshine Chemicals Co.) (Вміст барвника ~ 40%, $\lambda_{\max}$ – 590 нм). Реактив додатково не очищувався, оскільки у такому вигляді він

застосовується у промисловості та присутній у стічних водах. Його хімічну будову наведено у табл. 2.3.

Під час роботи плазмохімічної установки очищувана вода зазнає комбінованого впливу різних чинників: електричного поля, дії вільних радикалів, генерованих електродними реакціями, каталітичних ефектів у при поверхневих шарах електродів, температури і УФ – радіації. Процес має нестационарний характер, відбуваються як реакції окиснення, так і відновлення:



Цими взаємодіями процес плазмодеструкції не вичерпується. В результаті молекули активного фіолетового 7 зазнають трансформацій, котрі супроводжуються зміною і руйнуванням їх структури, розкладанню одних і формуванню інших напівпродуктів. Все це забезпечує активну деструкцію барвника уже на першій стадії процесу. На відсутність вирішального впливу одного окремого чинника вказує незначна відмінність в ефективності процесу деструкції при двох різних I 45А та 80А (рис 4.6, а, б). Інтенсивне знебарвлення розчину барвника відбувається вже в перші 5–7 хв. Інтенсивність максимуму поглинання у видимій області (580–615) нм, котрий визначає фіолетовий колір барвника, досить різко зменшується. Цей процес відповідає руйнуванню хромофорної аміноазогрупи $\text{NH} - \text{N}$ в молекулі барвника. В УФ - ділянці спектра відображаються процеси деструкції ароматичних структур чому відповідає зменшення поглинання в діапазоні 240–260 нм [344]. Молекула барвника ймовірно розпадається аналогічно іншим барвникам з подібною хімічною будовою на 2 фрагменти, в основі фрагмента 1 лежить бензольне кільце, а в основі фрагмента 2 – нафталінове та сульфонафталінове. Відбувається також і

процес протонування сульфогруп в ароматичних кільцях, з їх наступним гідролізом та деацилізація амінних груп.

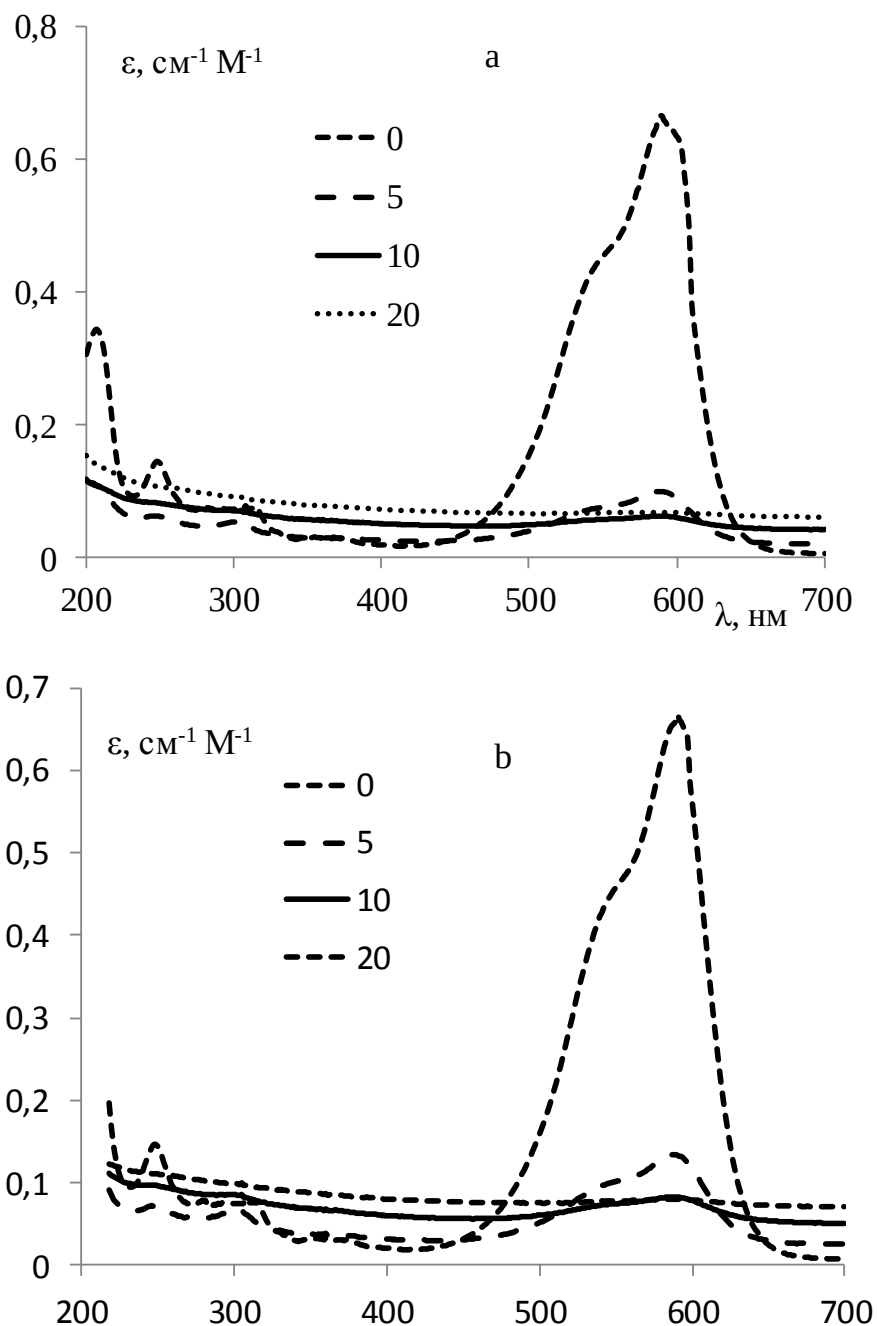
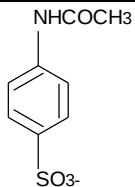
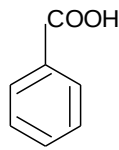
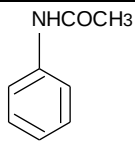
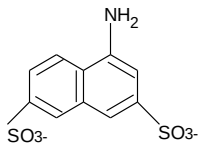
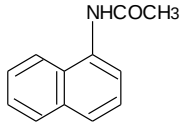
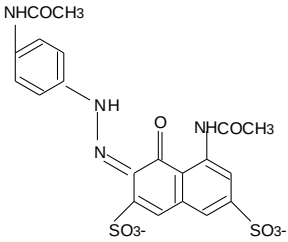


Рисунок 4.6. Спектри поглинання в УФ і видимій області барвника активний фіолетовий 7 залежно від часу обробки (хв) при 40 А (а) та 80 А (б).

Деякі інтермедіати як результат проміжного розкладу барвника детектовані за допомогою ВЕРХ. Результати представлено у табл. 4.4. Як видно,

напівпродукти становлять собою проміжні речовини розкладу молекули барвника, та деяка кількість його аніонної форми. Детектовані за допомогою високочутливої хроматографії сполуки присутні у мікрограмових кількостях та ілюструють можливості хімічних трансформацій молекули барвника.

Таблиця 4.4. Напівпродукти розкладу барвника після 20 хв плазмохімічної деструкції, визначені методом ВЕРХ.

Хімічна будова сполуки	Час утримування, хв
	1,51
	1,79
	4,05
	5,85
	6,2
	15,2

Основну частину у розчині складають низькомолекулярні органічні сполуки. Результати деструкції можна оцінити за допомогою зміни ХПК розчину. Початковий ХПК 465 зменшився за 20 хв до значення 55, тобто більше ніж у 8 разів. На рис. 4.7 показано зміни інтенсивності видимого та УФ- випромінювання під час деструкції барвника.

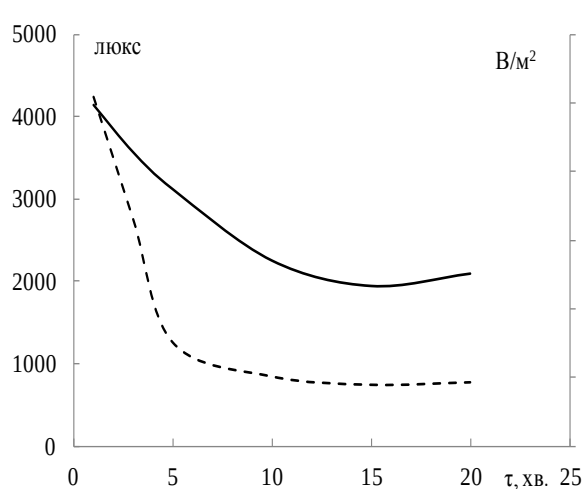


Рис. 4.7. Зміни інтенсивності видимого (пунктирна лінія, ліва шкала) та УФ- випромінювання (неперервна лінія, права шкала), активний фіолетовий 7 (I=40А.

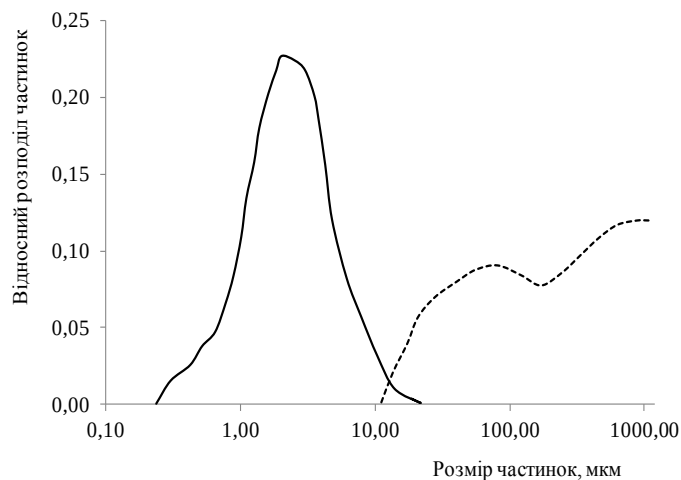


Рис. 4.8. Гранулометричний склад вуглецевого матеріалу, отриманого плазмохімічною конверсією барвника (суцільна крива– на поверхні, пунктирна крива– осад).

Інтенсивність падає вже у перші хвилини роботи плазмохімічного модуля. Це пов'язано з утворенням у розчині великої кількості карбоновмісних продуктів деструкції барвника, котрі мають колоїдні розміри та поглинають значну частину випромінювання у видимому та УФ-спектрах. Крива для УФ-спектру менш похила, що пов'язане з деструкцією барвника, та зменшенням його вкладу к сумарне поглинання УФ-випромінювання. Після 15 хвилин роботи комірки спостерігається деяке підвищення інтенсивності випромінювання внаслідок седиментації та спливання продуктів деструкції. Розчин поступово освітлюється. Утворюються два типи карбоновмісних продуктів деструкції. Перший тип являє собою дрібнодисперсний гідрофобний матеріал, котрий завдяки малій питомій

вазі, гідрофобності та включенням пухирців газів спливає та концентрується біля границі розділу фаз розчин – повітря. Другий тип складається з більш розмірних та гідрофільних частинок та шляхом седиментації накопичується в нижній частині комірки.

Гранулометричний склад їх ілюструє рис. 4.8. Як видно, з наведених інтегральних кривих розподілу за розмірами осад складається з грубих конгломератів, переважна більшість вуглецевого матеріалу у ньому має розміри понад 50 мкм, тому відбувається його швидка седиментація з укрупненням та утворенням конгломератів великого розміру. Частина карбонового матеріалу, яка спливає на поверхню розділу фаз вода – повітря має значно менший розмір. Переважають частинки розміром від 1 до 5 мкм, водночас досить помітна для частинок меншого розміру, порядку сотень нанометрів. Продукування субмікронних карбонових матеріалів відбувається і при плазмохімічній деструкції інших барвників, котрі містять ароматичні групи у своїй структурі. Так, розклад барвника Procion red MX-5B продемонстрував схожі результати [346].

Плазмохімічна деструкція барвника активний фіолетовий 7 практично закінчується за 20 хвилин. Розчин знебарвлюється, частина дрібнодисперсного вуглецевого матеріалу концентрується на поверхні розділу фаз, інша частина седиментує донизу. Подовження часу деструкції не доцільне через підвищені витрати електроенергії.

4.4 Порівняння ефективності плазмохімічної деструкції органічних стічних вод у коронному розряді та вертикально орієнтованому факелі

Відомо, що основним недоліком плазмохімічних технологій є висока енерговитратність [168]. При цьому системи з коронним розрядом характеризуються зниженими енерговитратами у порівнянні з плазмовим факелом у розчині [347]. Тому було вивчено можливість та порівняно ефективність

плазмохімічної деструкції зразка органічній стічній воді, двома способами – за допомогою коронного розряду та вертикально орієнтованого факелу.

У якості об'єкта дослідження використовувався зразок промислових органічних стічних вод, склад якого наведено в таблиці 2.3, зразок 2. Ступінь конверсії можна оцінити за зменшенням ХСК підданої обробці стічної води (рис. 4.9) [348]

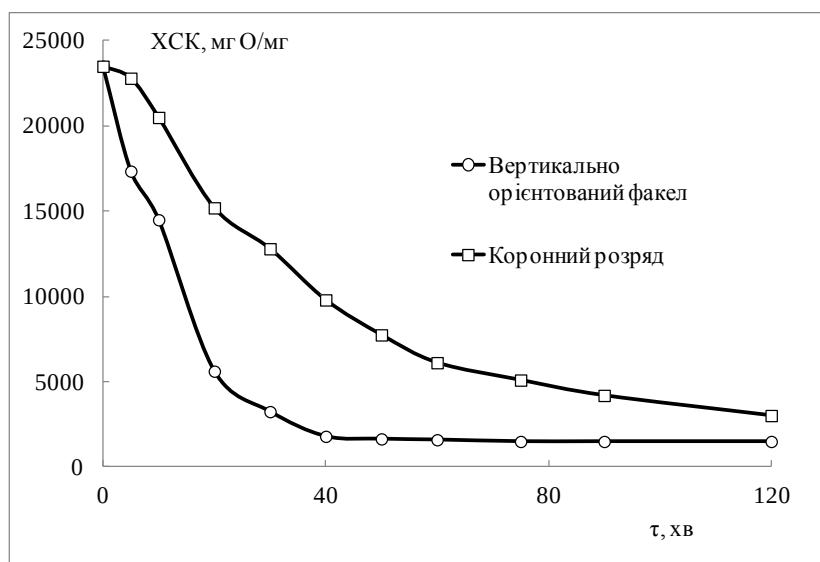


Рисунок 4.9 Зміни ХСК органічній стічній воді у процесі плазмохімічної конверсії протягом 120 хв.

Як видно з рисунка плазмохімічне очищення у варіанті вертикально орієнтованого факелу відбувається більш інтенсивно. За 40 хв. обробки ХСК зменшується з 23500 до 1800 мг О/мг. Подальша обробка зменшує ХСК незначно з 1800 до 1500 мг О/мг. У перші 40 хвилин проходить основна деструкція органічної складової. При використанні коронного розряду інтенсивність деструкції поступається першому варіанту. За 40 хв. обробки ХСК зменшується з 23500 до 9800 мг О/мг. За 120 хв. досягається значення ХСК 3000 мг О/мг. Тобто у варіанті вертикально орієнтованого факелу ХСК зменшується на 93,6%, а при застосуванні коронного розряду – 87,15%. Оскільки перший спосіб є більш інтенсивним та простішим у апаратурному оформленні, то більшість дослідів виконувалася саме у межах різновиді цього процесу.

4.3 Дослідження продуктів деструкції забрудників

4.3.1 Формування нових компонентів в процесі плазмохімічної конверсії органічних речовин

Багато органічних компонентів, що містяться в стічних водах (гумінові та фульвокислоти, компоненти палива, розчинники) містять у своїй структурі ароматичні структури з конденсованих бензольних кілець [349, 350]. Гумінові речовини мають у своїй основі макромолекули, утворені поліконденсованими ароматичними циклами, до яких приєднані активні функціональні групи – карбоксильні, фенольні, карбонільні, аміно, оксиметильні тощо. Під час плазмохімічної обробки в умовах високотемпературного факела відбувається деструкція цих речовин, що може спричинити утворення графітоподібних структур, елементарні пакети яких подібні за будовою до графену. Механізм їх утворення може бути ілюстровано наступною схемою (рис. 4.10). У процесі термічної обробки гумінові речовини втрачають поверхневі функціональні групи під дією високих температур, вільних радикалів і іонів (а). Внаслідок цього формується вуглецевий каркас (б), структура якого наближена до графіту. Згодом цей каркас може ексфоліюватися до елементарних графеноподібних або нанотрубкових пакетів, які осідають у реакторі у вигляді піноподібної маси.

Варто зазначити, що не всі частинки переходять у стан елементарних пакетів. Значна їх частина формує багатошарові вуглецеві структури, які осаджуються на дно реактора. Окрім того, під час розкладу молекул поверхнево-активних речовин (ПАР) у розчині утворюються дрібнодисперсні вуглецевмісні частинки. Їхнє формування зумовлене неповним відновленням вуглецю в складі молекул ПАР. Процес відбувається безпосередньо у водному середовищі, де гідратаційні шари води на поверхні частинок запобігають їх агрегації та седиментації.

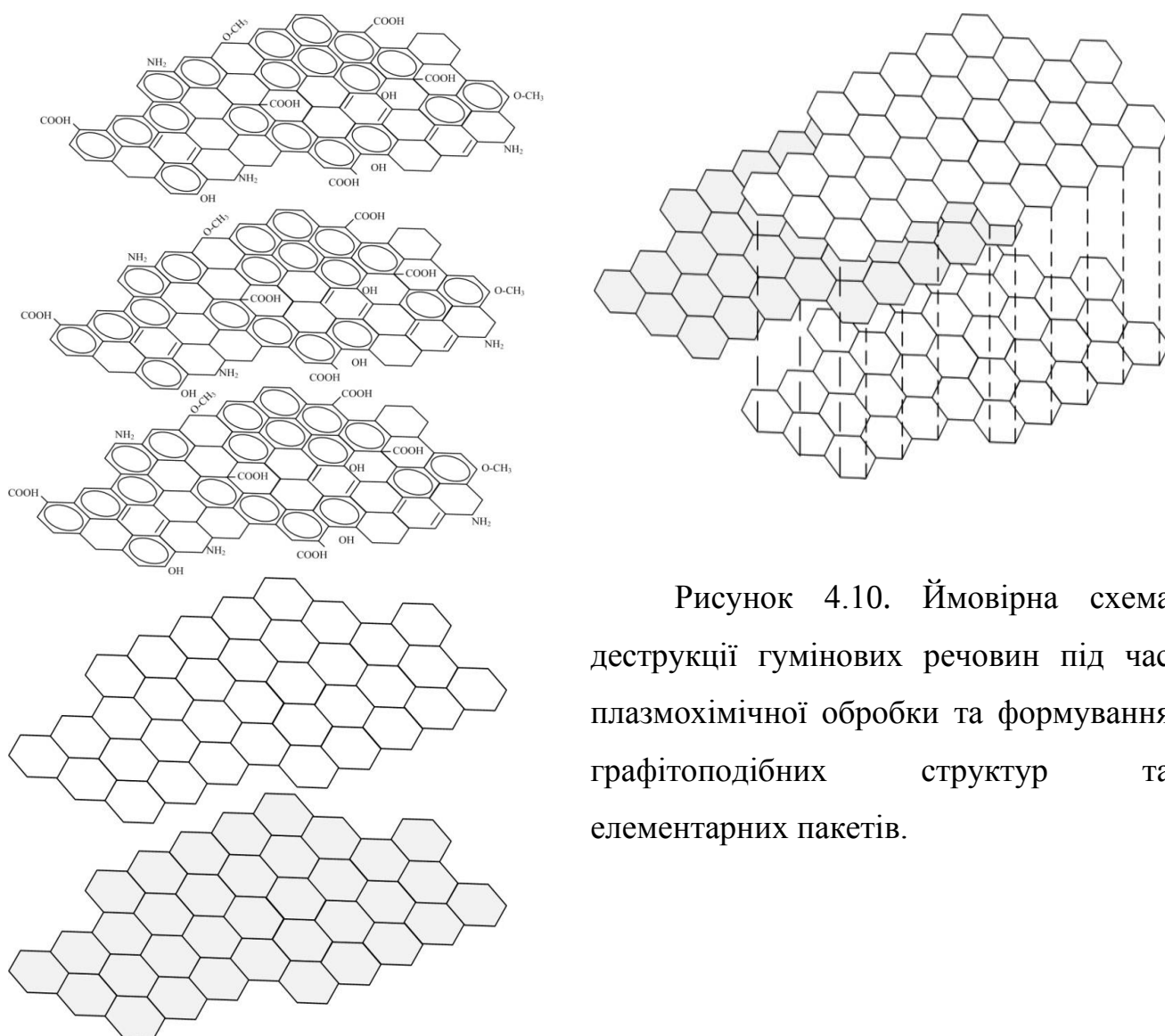


Рисунок 4.10. Ймовірна схема деструкції гумінових речовин під час плазмохімічної обробки та формування графітоподібних структур та елементарних пакетів.

Більшість отриманих після плазмохімічної обробки частинок мають нанорозміри, що підтверджується їхньою здатністю тривалий час (до 30 діб) залишатися на поверхні водного розчину без осадження. На рисунках 4.11 (а, б) наведено зображення зразків вуглецевих частинок, отриманих за допомогою оптичної та електронної мікроскопії. Добре помітно, що ці частинки мають розвинену поверхню й містять елементарні графеноподібні пакети, за формою подібні до описаних авторами [351–353].

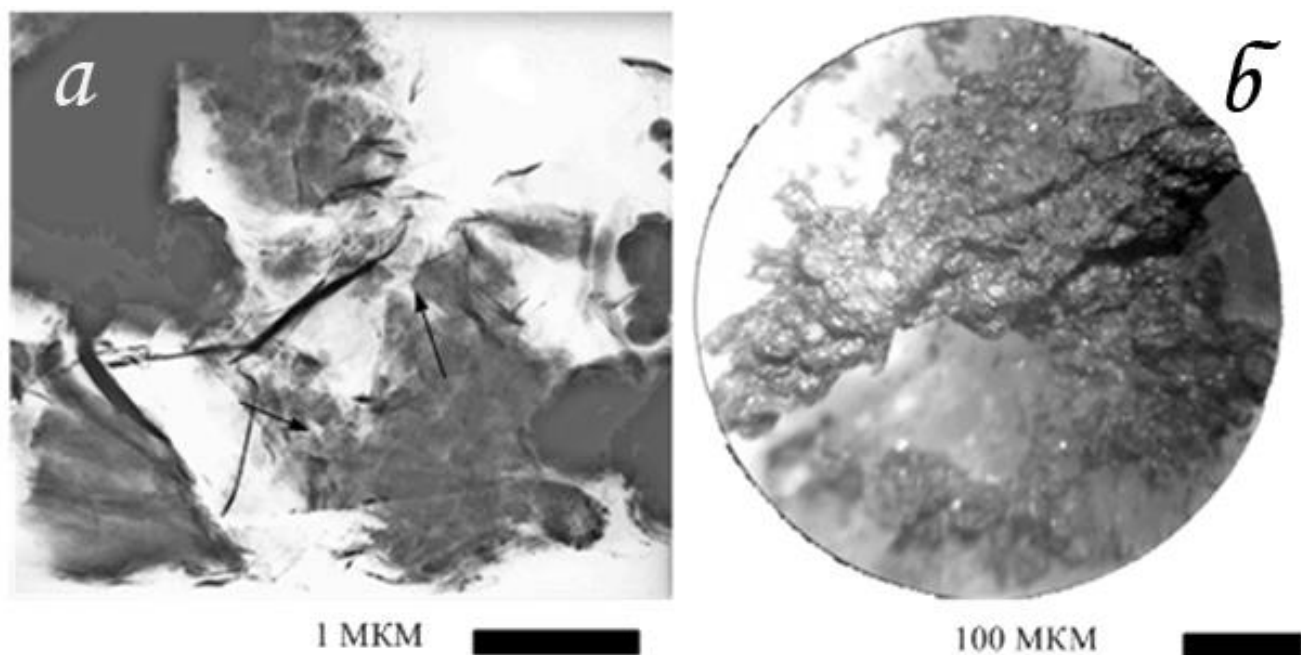


Рисунок 4.11. Світлинні зразки вуглецевих частинок, зформованих шляхом плазмохімічної конверсії, отримані за допомогою електронного (а–збільшення $14 \cdot 10^4$) та оптичного (б – збільшення 340) мікроскопів.

4.3.2 Дослідження осаду після плазмохімічної обробки води.

Дослідження отриманих зразків під електронним мікроскопом.

Для визначення морфологічних особливостей та розмірів новоутворених вуглецевих фракцій було проведено електронно-мікроскопічне дослідження зразків, отриманих після плазмохімічної конверсії органічних сполук (рис. 4.12). На зображеннях чітко видно наявність пластин і стрічкоподібних утворень шириною 25–30 нм, які перетинають зразки. Їх морфологія свідчить про графеноподібну природу структур. Характерні кути у 60° та 120° , виявлені у структурних елементах, додатково підтверджують шістикутну (гексагональну) симетрію, притаманну графену. Також спостерігається характерна текстура поверхні та наявність муарових структур у напрямку, перпендикулярному основним площинам, що узгоджується з даними робіт [353–355].

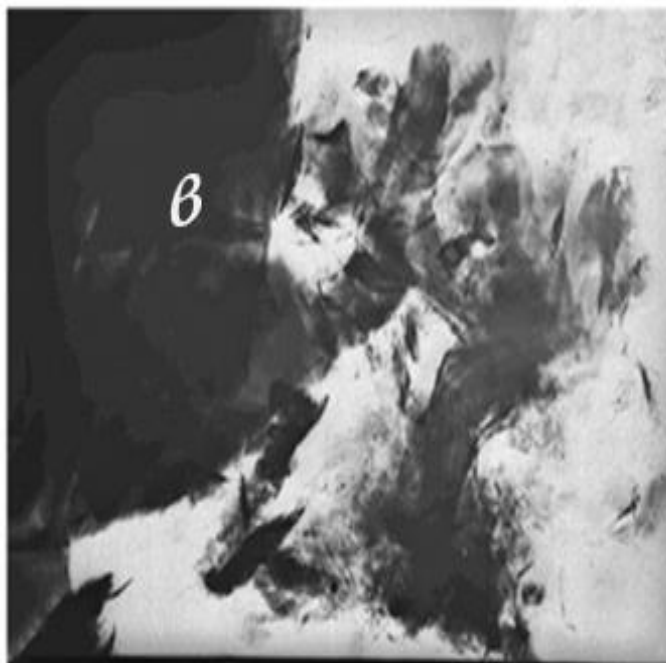
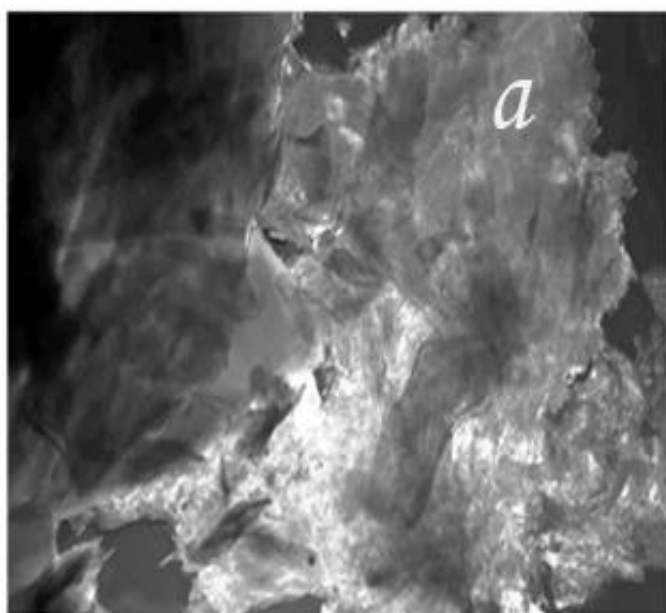


Рисунок 4.12. Зображення зразків вуглецевих наночастинок у різних ракурсах, сформованих шляхом плазмохімічної конверсії, отриманих методом електронної мікроскопії, збільшення $1 \cdot 10^5$.

4.3.3 Рентгенофазові дослідження осаду після плазмохімічної обробки води

Рентгенофазовий аналіз (рис. 4.13) вуглецевмісних наноматеріалів підтверджує схожість їхньої структури з графітом, піролізним вугіллям та високометаморфізованим природним вугіллям, таким як антрацит. Для графіту характерна гексагональна кристалічна решітка з міжшаровою відстанню $d = 0,335$

нм, діаметром гексагонального шару близько 20 нм та висотою 58 нм. Енергія взаємодії між шарами становить 4,2–18,2 кДж/моль, тоді як енергія зв'язку між атомами С в межах шару сягає 710 кДж/моль.

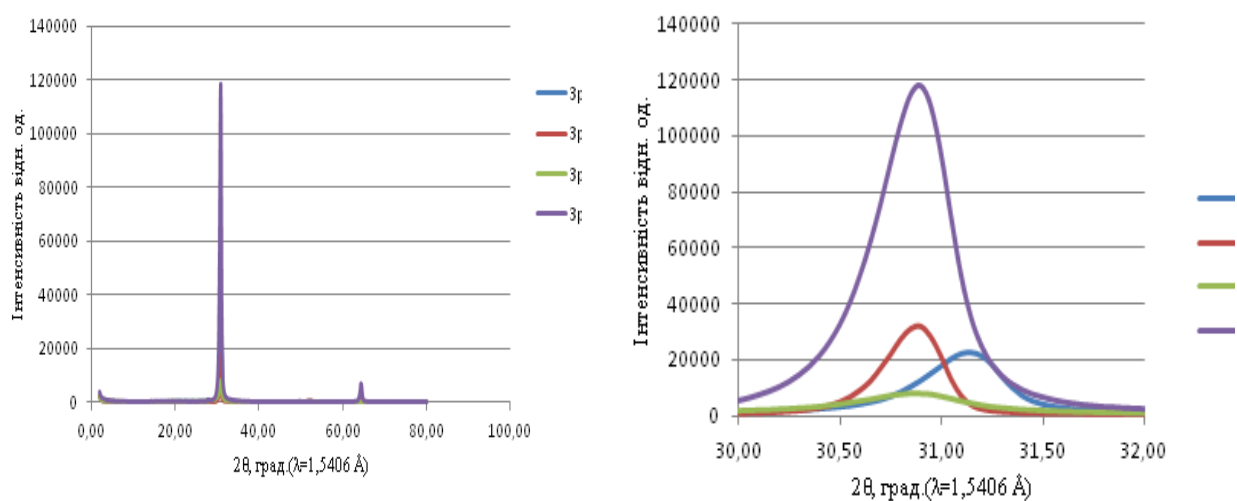


Рисунок 4.13. Дифрактограми зразків вуглецевмісних наноматеріалів.

Відсутність інших інтенсивних піків на дифрактограмі свідчить про високу чистоту одержаного вуглецю та незначну кількість залишкових органічних функціональних груп, що могли б формуватися в процесі синтезу. Структура вуглецевих наноматеріалів, на відміну від ідеального графіту, є не повністю кристалічною, а мезоморфною, що характеризується наявністю викривленої гексагональної сітки. Ці викривлення зумовлені особливостями електронної будови графеноподібних шарів порівняно з графітом [356]. Підтвердженням таких відмінностей є розширення основного базального піку ($\sim 29^\circ$), що вказує на варіативність міжшарових відстаней у зразках нанокарбону через наявність недосконалих, деформованих графеноподібних шарів.

Для формування чітко структурованих субмікронних зразків зазвичай необхідне додаткове опрацювання – термообробка, вилуговування тощо. Такі процедури дозволяють отримати матеріали з розвиненою пористістю, придатні для застосування як сорбенти, каталізатори, електроди тощо [161]. Втім, у випадку використання субмікронного карбону як структуроутворювача для КВП або смазочного матеріалу, надмірна пористість є небажаною. Пори можуть виступати як

резервуари для дисперсійного середовища, що призводить до зниження ефективного об'єму міжчастинкової рідини. Зважаючи на це, у рамках даного дослідження додаткова обробка субмікронного вуглецевого матеріалу не проводилась.

4.3 Висновки до розділу 4

У ході плазмохімічної конверсії органічних речовин, присутніх у стічній воді, було успішно отримано мікрочастинки вуглецевого матеріалу. Джерелами утворення субмікронного карбону виступали поверхнево-активні речовини (ПАР), синтетичні барвники, гумінові речовини та багатокомпонентні органомісні стічні води. Основна маса отриманих карбонових мікрочастинок має розміри < 32 мкм. Зі збільшенням часу обробки спостерігається поступове зростання частки більших частинок, що пояснюється агрегацією дрібнодисперсної фази внаслідок броунівського руху та турбулентності плазмового потоку.

Формування конгломератів із розгалуженою поровою структурою може негативно впливати на стабільність одержаних суспензій, сприяючи поглинанню води, підвищенню ефективної в'язкості та інтенсифікації процесів седиментації. Оптимальним часом плазмохімічної обробки було визначено 20 хвилин. За цей період досягається ефективна деструкція органічних компонентів, формування достатньої кількості вуглецевих мікрочастинок і запобігання надмірному утворенню агрегатів. У результаті плазмохімічної активації відбувається зростання питомої поверхні частинок, що є наслідком зменшення їх розмірності та наявності розвиненої поверхневої морфології. На поверхні утворених мікрочастинок формуються функціональні групи, зокрема фенольні, карбоксильні, гідроксильні та лактонні, що потенційно розширює сфери застосування отриманих матеріалів як структуроутворювачів у концентрованих композиційних системах.

5. ЗАСТОСУВАННЯ СУБМІКРОННОГО КАРБОНУ ТА АНІЗОТРОПНИХ МІКРО- ТА НАНОКОМПОЗИТІВ, ДЛЯ РЕГУЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОНЦЕНТРОВАНИХ СУСПЕНЗІЙ

5.1 Дослідження електроповерхневих властивостей вугілля та вуглецевих наноматеріалів у рідких органічних середовищах

Перспективним напрямом є використання органічно забруднених стічних вод у складі композиційного водовугільного палива. При цьому органічні речовини стічних вод під час спалювання КВП виділяють додаткове тепло, що дозволяє поліпшити енергетичні характеристики одержуваного палива.

Суспензії на основі вугілля марок Б, Г, Д, ДГ демонструють вищу стабільність порівняно з антрацитом (марка А) та вугіллям марки П. Разом із тим, для цих марок характерна підвищена зольність (до 20–30 %), що знижує загальну калорійність і виступає як баласт. Найбільш придатними для виробництва КВП є висококалорійні та низькозольні марки вугілля (А і П). Проте через однорідну поверхню з невеликою кількістю функціональних груп їх диспергування та стабілізація в рідких середовищах ускладнені. З метою покращення агрегативної та седиментаційної стійкості КВП у дисперсійне середовище додають стабілізатори. Найчастіше використовуються лігносульфонати Na, Ca та Mg, а також сульфовані похідні нафталіну й меламіну (С-3, СНФ, СМФ). Однак їх ефективність значною мірою залежить від рН, іонного складу середовища та типу вугілля. При введенні органічних стічних вод ці взаємодії ускладнюються: поверхнево-активні речовини (ПАР) і поліелектроліти, які входять до складу стічних вод, можуть деактивувати стабілізатори. Адсорбуючись на поверхні вугільних частинок, органічні молекули змінюють їх електрокінетичні характеристики, що, у свою чергу, впливає на реологічну поведінку палива.

Альтернативним підходом до стабілізації КВП є введення невеликої кількості високореакційних вуглецевих нанодобавок, здатних інтенсифікувати

формування просторових колоїдних структур. Такі добавки дозволяють формувати суспензії з високим вмістом твердої фази. Особливо ефективним є бімодальний розподіл частинок (грубі >100 мкм + дрібні <50 мкм), який покращує щільність і стабільність дисперсій. Доцільним є використання органічних стічних вод, попередньо оброблених у плазмовому факелі. Внаслідок плазмохімічної конверсії органічних забруднень у таких середовищах утворюються вуглецевмісні наночастинки, здатні стабілізувати систему та забезпечити бажаний гранулометричний склад.

Дослідження КВП на основі антрациту та вугілля марки П (Українські родовища) з $C_T=65$ % мас. здійснювалися із використанням органічних стічних вод як дисперсійного середовища. Використано два типи зразків (табл. 2.4): зразок 1 – стічні води після очищення сивушного масла; зразок 2 – стічні води після промивки деталей технічного призначення. Попередню обробку дисперсійних середовищ здійснювали у плазмовому реакторі з вертикально орієнтованою дугою (рис. 2.5) за наступними параметрами: U живлення = 24 В; I плазми = 45 А; f = 50 Гц; робоча температура розчину 20 – 95°C; матеріал електроду – графіт.

Висококалорійні низькозоольні марки вугілля (А та П) мають високу ступінь метаморфізму та однорідну поверхню, що складається переважно з поліконденсованих ароматичних структур із низьким вмістом функціональних груп. У кислих середовищах поверхня вугілля має позитивний заряд внаслідок адсорбції H^+ – іонів. Із зростанням рН відбувається дисоціація функціональних груп-донорів, і при значеннях рН вище 3,5–4,5 поверхня набуває негативного заряду. Максимальні значення електрокінетичного потенціалу досягають 40–60 мВ при рН ≈ 10 (рис. 5.1 а, б).

У зразках КВП на основі оброблених стічних вод величини ξ -потенціалу виявляються дещо меншими як у кислій, так і в лужній областях. Це зумовлено присутністю органічних речовин, які знижують діелектричну проникність середовища, послаблюють дисоціацію поверхневих груп та адсорбцію іонів. До того ж великі органічні молекули екранують активні центри поверхні вугілля,

знижуючи його заряд та здатність до стабілізації суспензії.

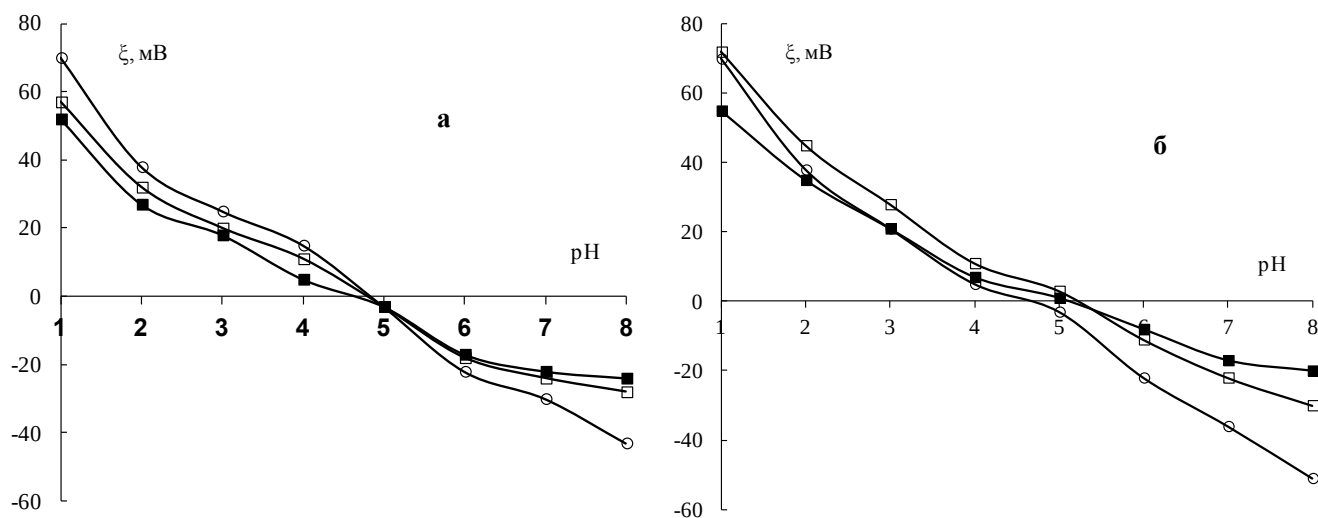


Рисунок 5.1. Зміни ξ -потенціалу антрациту (а) та вугілля марки П (б) у воді (○) та у дисперсійних середовищах 1 (□) та 2 (■) залежно від рН.

КВП, виготовлені з антрациту та вугілля марки П грубодисперсного помелу без додавання модифікаторів та високодисперсного вуглецю мають задовільні значення ефективної η (0,78–0,96 Па·с) але седиментаційно нестійкі. Їх стабільність складає усього 0,2 – 0,25 доби й не задовольняє експлуатаційним вимогам до КВП. Як видно з рис. 5.1 абсолютна величина ξ -потенціалу у діапазоні рН 3 – 8 для антрациту та вугілля П не перевищує 20 – 30 мВ. Цього недостатньо для електростатичної стабілізації досить грубих частинок дисперсної фази. Для підвищення стабільності КВП органомісні стічні води попередньо обробляли у плазмохімічному реакторі. Дія плазмового факела протягом 15 хв призводить до конверсії значної частини органічної компоненти у високодисперсний вуглецевий матеріал [358]. Гранулометричний склад вуглецевого матеріалу у розчині та висушеного після відстоювання осаду наведено на рис. 5.2.

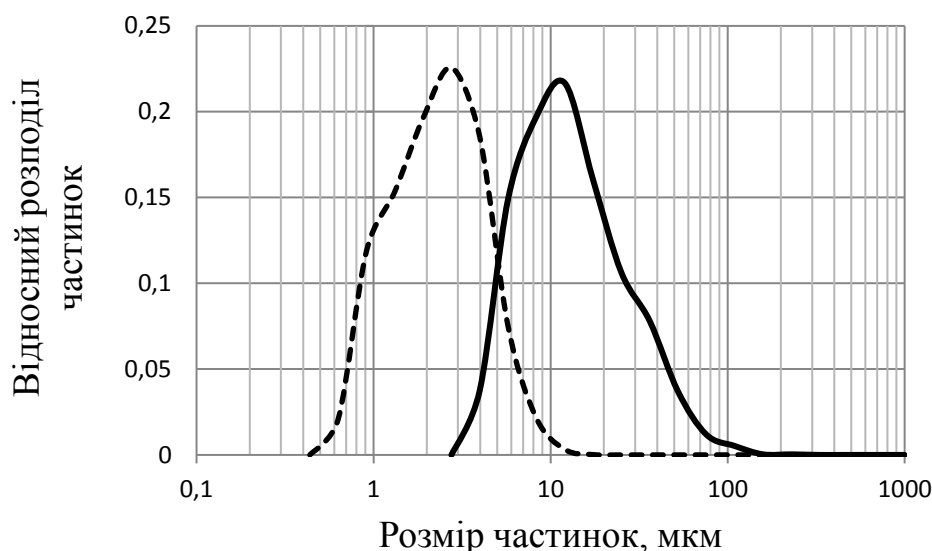


Рисунок 5.2. Гранулометричний склад карбонового матеріалу, отриманого плазмохімічною конверсією (пунктирна крива – у розчині, безперервна крива – після відстоювання та висушування).

Основна частина вуглецевого матеріалу у розчині має розміри в інтервалі 10 – 80 мкм. Після висушування розміри частинок зменшуються до 1–10 мкм внаслідок розшаровування через виділення з поверхні адсорбованих газів та води. Отримані дисперсні системи дають змогу досягти бімодального розподілу частинок дисперсної фази, найбільш бажаного для КВП, не застосовуючи додатковий помел.

Крім того, частинки пройшли плазмохімічну активацію, їх питома поверхня збільшується пропорційно зменшенню розмірності. Також на активованій поверхні формуються різноманітні функціональні групи (фенольні, карбоксильні, гідроксильні, лактонні тощо). Помітні також лінії CH_2 , CH_3 , $\text{C}-\text{Ar}$ та $\text{Ar}-\text{O}-\text{C}$ (рис. 5.3) .

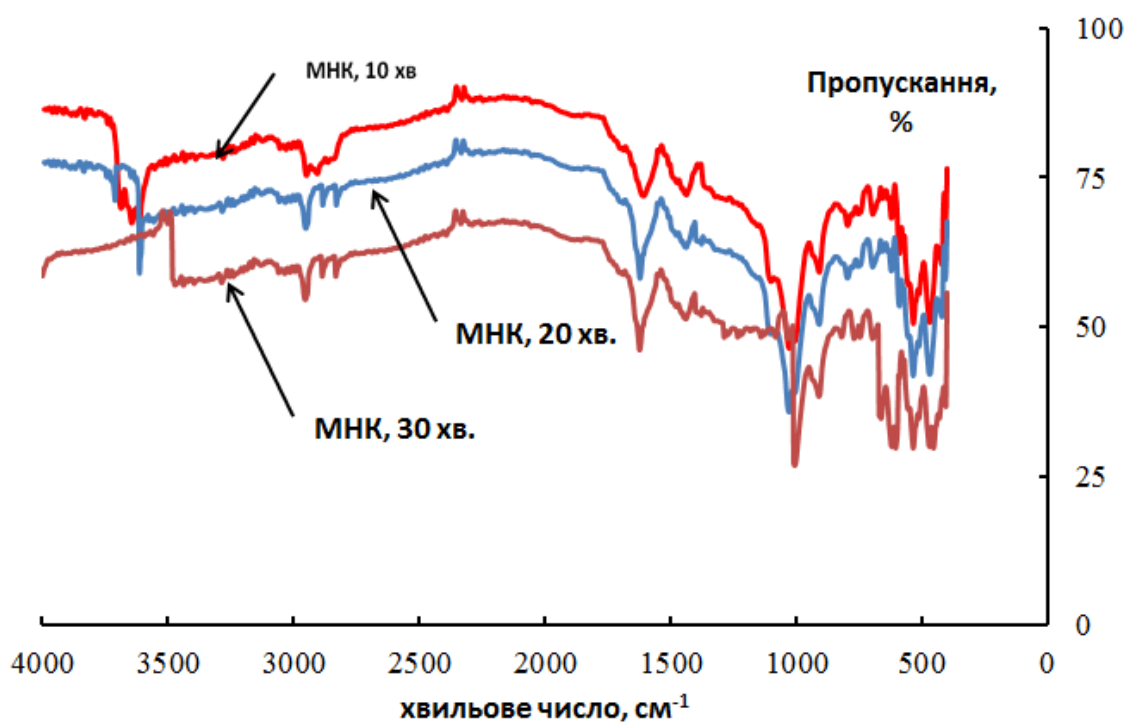


Рисунок 5.3. ІЧ- спектри мікро-нанокарбону (МНК), отриманого плазмохімічною конверсією з різною тривалістю обробки.

Розгалужена поверхня частинок вугілля з великою кількістю поверхневих груп сприяє утворенню стійких міжчастинкових контактів, і підвищує стабільність КВП а також збільшує його реакційну здатність під час горіння КВП позитивно впливає на калорійність і повноту спалювання суспензійного палива.

Зміни ξ -потенціалу для зразків КВП, виготовлених на плазмохімічно модифікованих дисперсійних середовищах для антрациту та вугілля П значно відрізняються від неконвертованих зразків (табл. 5.1) перш за все деяким зсувом ξ -потенціалу в негативну область. Це пояснюється впливом додаткових активних центрів у вигляді полярних функціональних груп, сформованих на високодисперсних частинках плазмохімічно згенерованого вуглецевмісного матеріалу. Спостерігається також і суттєве зростання абсолютних значень ξ -потенціалу, що досягають в лужному середовищі (pH=10) 55 – 64 мВ для антрациту і 62 – 68 мВ для вугілля марки «П». Відповідно збільшується

електростатичне відштовхування частинок вугілля і покращуються ефективна η яка у модифікованих зразків становить (1,1– 1,5 Па·с) та St (1– 2 доби).

Таблиця 5.1. ξ -потенціал частинок дисперсної фази у різних дисперсійних середовищах, мВ.

рН КВП	Антрацит					Вугілля марки П				
	Дисперсійне середовище									
	Вода	№1	№2	№1 Пл*	№2 Пл*	Вода	№1	№2	№1 Пл*	№2 Пл*
	ξ-потенціал, мВ									
2	70	52	57	35	36	72	55	61	22	18
2,9	38	27	32	10	11	45	35	38	10	7
3,4	25	18	20	3	0	28	21	24	-5	-7
4	15	5	11	-6	-17	11	7	9	-18	-20
5,5	-3	-3	-3	-25	-30	3	1	2	-36	-38
7	-22	-17	-18	-35	-42	-11	-8	-6	-42	-44
8,7	-30	-22	-24	-41	-48	-22	-17	-12	-50	-51
10	-43	-24	-28	-55	-64	-35	-20	-16	-62	-68

Примітка: * – зразки після плазмохімічної конверсії.

У зразках КВП, приготованих на стічних водах абсолютні величини ξ -потенціалу дещо зменшуються як в сильнокислому, так і в лужному середовищах. Наявність органічних компонентів в дисперсійному середовищі знижує її ϵ і веде до ослаблення дисоціації поверхневих активних груп і адсорбції іонів з розчинів, що призводить до зменшення поверхневого заряду. До того ж великі органічні молекули екранують активні центри поверхні вугілля.

КВП, виготовлені з антрациту та вугілля марки П грубодисперного помелу без додавання модифікаторів та високодисперсного вуглецю мають задовільні значення ефективної η (0,78–0,96 Па·с) але седиментаційно нестійкі. Їх стабільність складає 0,2 – 0,25 доби, чого зовсім недостатньо. Як видно з табл. 5.1 абсолютна величина ξ -потенціалу у діапазоні рН 3–8 для антрациту та вугілля П не перевищує 20–30 мВ. Цього недостатньо для електростатичної стабілізації досить грубих частинок дисперсної фази. Абсолютні значення ξ -потенціалу (рН=10) 55–64 мВ для антрациту і 62 – 68 мВ для вугілля марки «П», навпаки більш ніж достатні для реалізації електростатичного відштовхування.

Таким чином, попередня плазмохімічна конверсія органовмісних стічних вод, які слугують дисперсійним середовищем для КВП, дає змогу покращити його експлуатаційні властивості. Зростання St та оптимізація η досягаються як внаслідок підсилення електростатичного відштовхування частинок суспензії зі збільшеним ξ -потенціалом, так і завдяки досягненню полімодального складу дисперсної фази. St отриманого КВП значно поліпшується в порівнянні зі звичайними суспензіями вугілля в органовмісних стічних водах і досягає 14 діб (табл. 5.2 – 5.4). Крім того, високодисперсні добавки збільшують реакційну здатність КВП сприяють збільшенню калорійності й повноти спалювання суспензійного палива, що важливо з екологічних вимог.

Таблиця 5.2. St КВП до розшаровування з різним вмістом МНК

Склад	С МНК, %					
	0,1	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0
	St , доби					
69%А+1%(50% ПК+50%DS-601	6,0	8,0	10,0	14,0	>14,0	>14,0
64%П+11%(50%ПК+50%DS-601	6,0	12,0	14,0	>14,0	>14,0	>14,0
64%Г+1%(50% ПК+50%DS-601	8,0	10,0	12,0	12,0	>14,0	>14,0
64%Д+1%(50% ПК+50%DS-601	8,0	10,0	12,0	12,0	>14,0	>14,0

продовження таблиці 5.2

64%ДГ+1%(50%ПК+50%DS-601	7,0	10,0	12,0	12,0	>14,0	>14,0
69%A+1%(50%СМФ+50%DS-601	4,0	5,0	8,0	10,0	12,0	>14,0
64% П+11%(50% СМФ+50%DS-601	6,0	9,0	10,0	12,0	>14,0	>14,0
64%Г+1%(50%СМФ+50%DS-01	8,0	10,0	12,0	14,0	>14,0	>14,0
64%Д+1%(50%СМФ+50%DS-01	8,0	10,0	12,0	14,0	>14,0	>14,0
64%ДГ+1%(50%СМФ +50%DS-601	8,0	9,0	10,0	14,0	>14,0	>14,0
69%A+1%(50%СНФ+50%DS-601	5,0	6,0	10,0	12,0	12,0	>14,0
64% П +11%(50% СНФ+50%DS-601	6,0	10,0	12,0	12,0	>14,0	>14,0
64%Г+1%(50%СНФ+50%DS-601	12,0	7,0	8,0	12,0	>14,0	>14,0
64%Д+1%(50%СНФ+50%DS-601	12,0	8,0	12,0	12,0	>14,0	>14,0
64%ДГ+1%(50% СНФ +50%DS-601	12,0	6,0	12,0	12	>14,0	>14,0

Таблиця 5.3. МНК-мікронанокарбон без змочувача

Склад	С МНК, %					
	0,1	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0

продовження таблиці 5.3

	<i>St</i> , доби					
69%A+0,5% ПК	1,5	4,0	6,0	8,0	9,0	10,0
64% П +0,5% ПК	2,0	6,0	8,0	10,0	10,0	10,0
64%Г+0,5% ПК	2,0	5,0	9,0	10,0	12,0	12,0
64%Д+0,5% ПК	3,0	4,0	12,0	10,0	10,0	12,0
64%ДГ+0,5% ПК	2,0	4,0	12,0	10,0	10,0	12,0
69%A+0,5% СМФ	1,0	2,5	4,0	6,0	7,0	10,0
64% П +0,5% СМФ	2,0	2,5	6,0	8,0	10,0	10,0
64%Г+0,5% СМФ	2,0	4,0	12,0	10,0	10,0	12,0
64%Д+0,5% СМФ	4,0	6,0	12,0	10,0	10,0	10,0
64%ДГ+0,5% СМФ	4,0	6,0	6,0	8,0	10,0	10,0
%A+0,5%СНФ	1,5	4,0	6,0	8,0	8,0	10,0
64% П +0,5%СНФ	2,0	5,0	7,0	10,0	10,0	10,0
64%Г+0,5% СНФ	2,0	7,0	8,0	10,0	10,0	12,0
64%Д+0,5% СНФ	2,0	4,0	8,0	8,0	10,0	12,0
64%ДГ+0,5% СНФ	2,0	6,0	8,0	8,0	10,0	10,0

Таблиця 5.4. без МНК-мікронанокарбон

Склад	С МНК, %					
	0,1	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0

продовження таблиці 5.4

	<i>St</i> , доби					
69%A+0,5% DS-601	1,0	3,0	4,0	4,0	6,0	8,0
64% П +0,5% DS-601	2,0	4,0	5,0	6,0	6,0	8,0
64%Г+0,5% DS-601	2,0	4,0	5,0	6,0	6,0	8,0
64%Д+0,5% DS-601	2,0	4,0	5,0	6,0	6,0	8,0
64%ДГ+0,5% DS-601	2,0	4,0	5,0	6,0	8,0	10,0
69%A+0,5% DS-601	1,5	2,5	4,0	4,0	6,0	8,0
64% П +0,5% DS-601	2,0	3,0	5,0	6,0	6,0	8,0
64%Г+0,5% DS-601	2,0	4,0	4,0	6,0	6,0	8,0
64%Д+0,5% DS-601	2,0	3,0	5,0	6,0	6,0	8,0
64%ДГ+0,5% DS-601	2,0	4,0	5,0	6,0	10,0	10,0
69%A+0,5% DS-601	1,0	2,5	4,0	4,0	6,0	8,0
64% П +0,5% DS-601	2,0	5,0	5,0	6,0	6,0	8,0
64%Г+0,5% DS-601	2,0	4,0	5,0	6,0	6,0	8,0
64%Д+0,5% DS-601	2,0	4,0	5,0	6,0	6,0	8,0
64%ДГ+0,5% DS-601	2,0	5,0	5,0	6,0	8,0	10,0

5.2 Реологічні властивості антрациту у присутності монтморилоніту середовищах з різною полярністю

Оскільки у КВП значна частина дисперсійного середовища може складатися з інгредієнтів з різною полярністю, то постає питання про текучість і структурну

стабільність таких суспензій, вплив на них мікродомішок глинистих мінералів. Було досліджено бінарні суміші вода – ізопропанол та вода – ізопентанол як дисперсійне середовище, дисперсною фазою слугував антрацит. Для модифікації композицій КВП було проєкценовано монтморилоніт, оскільки у водному середовищі він продемонстрував найвідчутніший вплив на властивості КВП (табл. 3.24– 3,25).

Якщо бінарні системи H_2O – алкоголі для водовугільного палива до деякої міри вивчалися [359–361], то для тернарних систем H_2O – алкоголі– глинисті мінерали даних практично немає. Тим часом поведінка спиртів у КВП дещо відрізняється від поведінки H_2O . Алкоголі як і H_2O є донорами ОН–групи та полярними сполуками. Однак їх полярність значно нижча, ніж у H_2O . Спирти у порівнянні з водою краще розчиняють органічні неполярні сполуки, виявляють значну поверхневу активність, адсорбуючись гідрофобною поверхнею вугілля та модифікуючи його поверхню. Алкоголі також можуть зв'язуватися і з високо полярними гідрофільними включеннями на вугільній поверхні, пов'язаними з материнською зольністю вугілля. Таким чином, спирти модифікують не тільки властивості дисперсійного середовища, а й властивості дисперсної вугільної фази.

Дані по адсорбції спиртів на глинах, зокрема бентоніті – монтморилоніті показують що у водно-спиртовій суспензії алкоголі та вода мають приблизно однакову величину енергії адсорбції, тому спирт може адсорбуватися на глинистих базальних поверхнях і, ймовірно, також на краях [359, 360, 362]. Менше з тим, точне розуміння того, яким чином органічні групи асоціюються з протиіонами глини, або органічно пов'язані з поверхневими оксигенами, все ще відсутнє. Введення в водне середовище менш полярної рідини зменшує ϵ . Це призводить до зменшення товщини подвійного шару, відповідно до теорії Гуї, збільшуючи сили взаємодії між частинками. Проникнення органічних компонентів також може змінити товщину глинистих мінеральних пластинок, спосіб асоціації частинок, вміст води або ступінь розшарування [363]. При вищому вмісті спирту силікатні шари конденсуються до дискретних частинок

спиртових комплексів (міжшарові сольвати). Суспензії глини утворюють структури карткових будиночків, у яких позитивно заряджені краї притягуються до негативних поверхонь, утворюючи тривимірні структури [364, 365]. Наявність меншої кількості органічних сполук або багатовалентних аніонів (поліаніонів), що перезаряджають краї, дестабілізує ці тривимірні структури, збільшуючи їх диспергування.

У присутності вугільних частинок можуть відбуватися додаткові явища, пов'язані з варіаціями ліофільності їх поверхні. На гідрофобних локаціях спирти можуть орієнтуватися шляхом адсорбції гідрофобних вуглеводневих хвостів. Частини поверхні з більш гідрофільною природою адсорбують більш схильні до адсорбції ОН– частини молекули спирту. Якщо для молекул води, котрі не мають гідрофобного ланцюга, енергетично більш вигідно взаємодіяти одна з одною шляхом утворення водневих зв'язків та диполь-дипольною взаємодією, то у присутності спиртів все не так однозначно. Залежно від природи поверхні та довжини вуглецевого радикала спирту їх молекули можуть або сполучатися друг з другом, або з поверхнею вугілля. У випадку води спостерігається виштовхування неполярних частинок з об'єму, це так звані гідрофобні сили. У випадку алкоголів процес може йти у різних напрямках. Передбачити наперед переважний характер процесу неможливо через непередбачувану фрактально-мозаїчну поверхню вугілля. Можна лише зауважити, що зі збільшенням вуглецевого радикала спирту активність гідрофобних взаємодій буде збільшуватися. Через це поряд з диспергаторами та стабілізаторами до складу КВП з гідрофобними складниками у дисперсійному середовищі слід вводити емульгатори, змочувачі та гідротропи. Тому було вивчено текучість і структурну стабільність КВП на основі антрациту та ізопропілового, ізоамілового спиртів у сумішах з різним співвідношенням компонентів.

Результати показують значний вплив спиртів на реологію КВП. Ізопропіловий спирт необмежено змішується з водою. При додаванні його у систему τ зменшується і це зменшення зростає зі зростанням частки ізопропанолу

у суміші. Характер кривих принципово не змінюється, вони демонструють псевдопластичну систему, але її стабільність, вища ніж для водного середовища і зберігається до $\dot{\gamma} \sim 150\text{--}200 \text{ c}^{-1}$ (Рис. 5.4, 5.5). Можливо це пов'язане з нижчими значеннями η у системах $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, а також, тому що $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (та інші нижчі алкоголі ($\text{R}\text{--}\text{OH}$), використані в цьому дослідженні) є поганими розчинниками для глини, про що свідчить той факт, що глина навіть не набухає в чистих алкоголях. Отже, оскільки молекули спиртів утворюють кластери шляхом самоасоціації в суміші спирт–вода, глиняні нанопласти існують у водній області в потрібній системі, де зберігається відшарування та рівномірна дисперсія. З іншого боку, самоасоційовані молекули $\text{R}\text{--}\text{OH}$ (кластери) стабілізуються водневими зв'язками на межах їх розділу. Таким чином, деякі з молекул води служать виключно для стабілізації кластерів $\text{R}\text{--}\text{OH}$. Іншими словами, вода в дисперсіях глини–($\text{R}\text{--}\text{OH}$)–води складається з молекул $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{R}\text{--}\text{OH}$), які гідратують і стабілізують кластери, і молекул $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{глини}$, які гідратують і диспергують глиняні нанопласти.

Якщо для систем $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ спостерігається монотонне зниження η , то поведінка систем $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ відрізняється своїми особливостями. Зниження η спостерігається для системи $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ з 25% вмістом ізоамілового спирту. Для систем з 50 та 75% показник η зростає і є вищий ніж у водної системи (рис. 5.4 – 5.5).

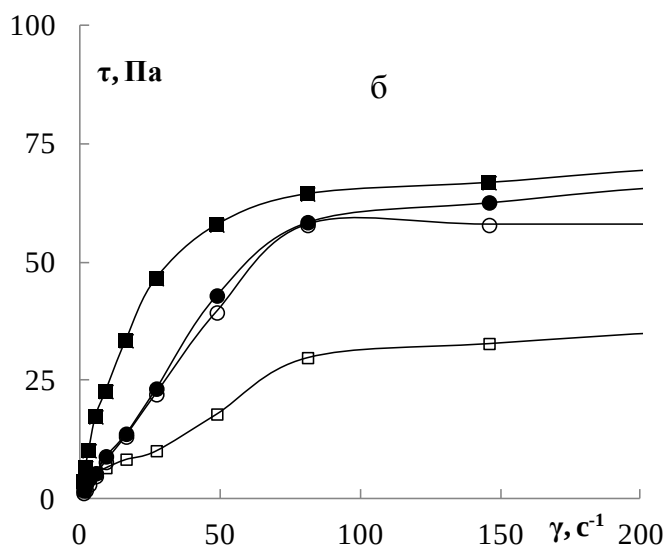
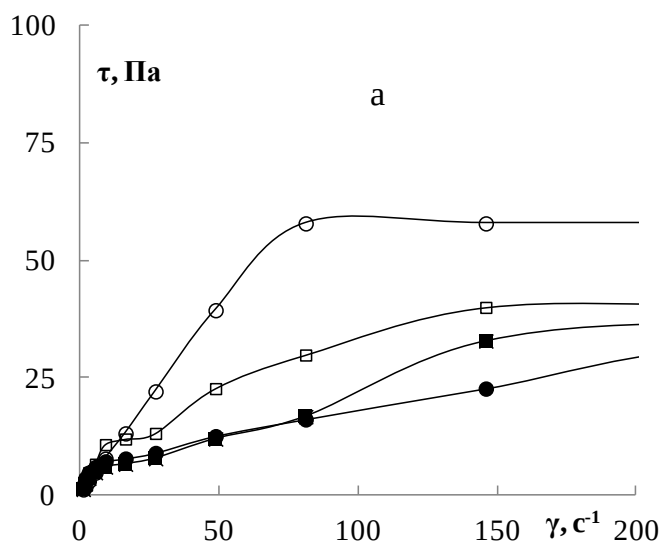


Рисунок 5.4. Криві плинності КВП на основі антрациту $C_T = 70\%$ у тернарних водноспиртових середовищах з різними співвідношеннями вода – спирт; а – ізо- C_3H_7OH , б – ізо- $C_5H_{11}OH$: $\circ$ – (100% H_2O), $\bullet$ – (25% H_2O +75% спирт), $\blacksquare$ – (50% H_2O +50% спирт), $\square$ – (75% H_2O +25% спирт).

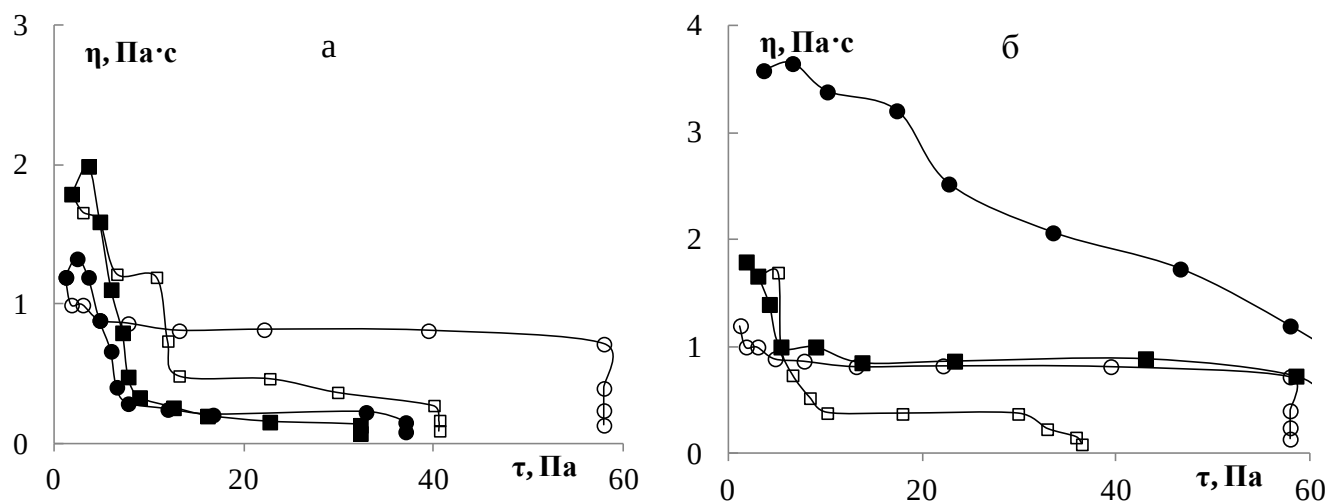


Рисунок 5.5. Криві в'язкості КВП на основі антрациту $C_T = 70\%$ у тернарних водноспиртових середовищах з різними співвідношеннями вода – спирт; а – ізо- C_3H_7OH , б – ізо- $C_5H_{11}OH$: $\circ$ – (100% H_2O), $\bullet$ – (25% H_2O +75% спирт), $\blacksquare$ – (50% H_2O +50% спирт), $\square$ – (75% H_2O +25% спирт).

На відміну від ізопропілового спирту ізоаміловий має обмежену розчинність у воді. Для 25% його вмісту можна вважати систему однорідною, а при більшому вмісті формується дискретність у КВП на макрорівнях. Різний індекс адсорбційних властивостей, η та розчинних властивостей приводять до зростання η . Вірогідно, досить помітний гідрофобний фрагмент молекули ізоамілового спирту визначає його суттєву адсорбцію поверхнею вугілля. Поверхневі кластери, котрі формуються чинять значний гідравлічний опір, збільшуючи товщину ламінарного приповерхневого шару.

На рис. 5,6 – 5,7 наведено дані для систем $H_2O-C_5H_{11}OH$ та $H_2O-C_5H_{11}OH$, виготовлених з додаванням монтморилоніту. Як видно з аналізу кривих якщо для тернарних систем $H_2O-C_3H_7OH$ помітний деякий вплив на η особливо при

низьких τ , то для $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ криві дуже схожі. Тобто введення монтморилоніту не призводить до помітної стабілізації КВП.

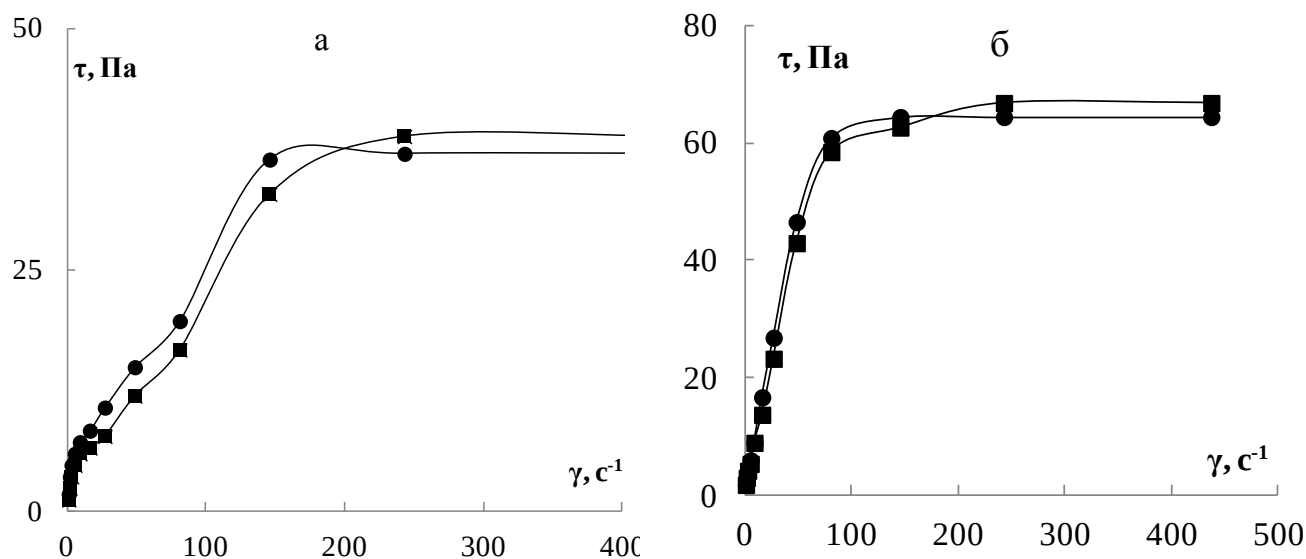


Рисунок 5.6. Криві плинності КВП на основі антрациту $C_T = 70\%$ у бінарних водноспиртових середовищах (50% H_2O +50% спирт), без (■) та з (●) додаванням 1% монтморилоніту; а – ізо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, б – ізо- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$.

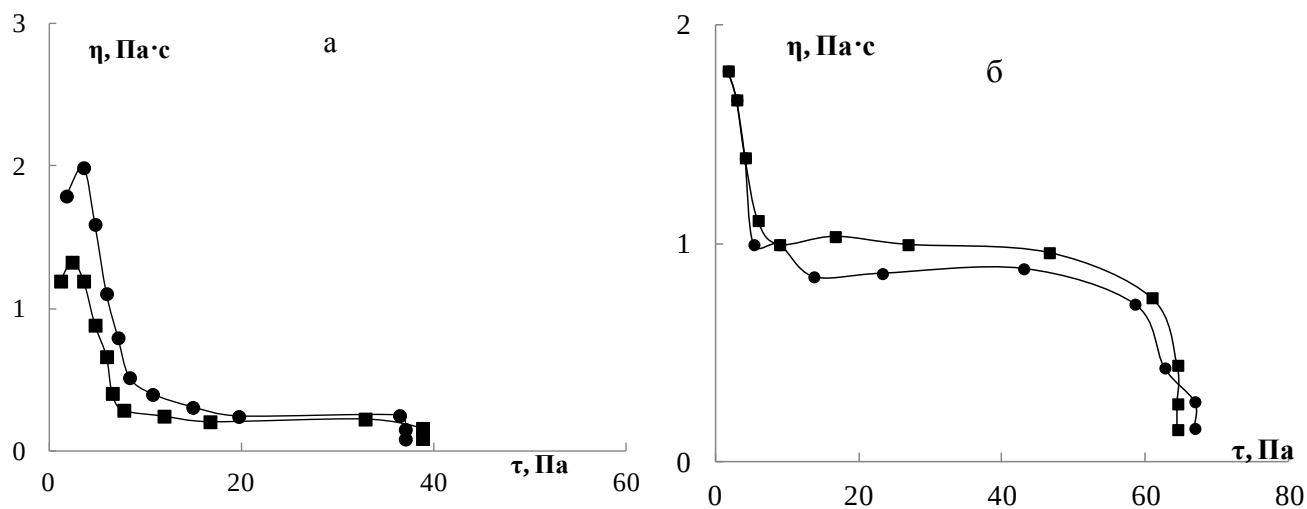


Рисунок 5.7. Криві η КВП на основі антрациту $C_T = 70\%$ у бінарних водноспиртових середовищах (50% H_2O +50 % спирт), без (■) та з (●) додаванням 1% монтморилоніту; а – ізо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, б – ізо- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$.

5.3 Властивості композиційного водовугільного палива стабілізованого за допомогою вуглецевого субмікронного матеріалу та аміноспиртів

Одним з варіантів комплексного використання промислових стічних вод, які містять органічні домішки є застосування їх в рецептурах КВП. Органовмісні стічні води часто містять мінеральні оливи, розчинники, спирти, жири, і інші органічні сполуки. Їх очищення з використанням дорогих адсорбційних, мембранних або каталітичних технологій, веде до формування вторинних техногенних відходів і часто не дає необхідних результатів. Альтернативою є термічна утилізація органовмісних стічних вод шляхом їх спалювання в печах, пальниках і різного роду термоенергетичних установках. Суть її полягає в тому, що стічні води у дрібнодисперсному стані впорскуються в факел, який спалює газоподібне або рідке паливо. У такій технології використовуються печі термічної деструкції або форсунки - розпилювачі (вогневий метод). Недоліками цього методу є дорожнеча виробництва й експлуатації печей термічної деструкції та велика витрата енергоносіїв при використанні вогневого методу.

Шляхом активації різними способами можна збільшити як питому поверхню вугілля, так і число активних центрів поверхні. Перспективними в цьому сенсі виглядають матеріали на основі оксиду графіту, окисненого антрациту і з нанорозмірними структурами, які мають високу питому поверхню з великою кількістю активних поверхневих функціональних груп (ОН, $C=O$, $COOH$, $CONH_2$). Введення матеріалів такого роду має посилити формування стійкої просторової структури КВП і стабілізувати її властивості в часі.

Як об'єкт дослідження використовували водоспиртовугільні суспензії на основі стічних вод, з вмістом твердої фази 60–62% мас. на основі антрациту ($A_d = 10\%$) і вугілля марки П ($A_d = 12,4\%$), з додаванням карбонових мікро- та наноматеріалів.

Дисперсійним середовищем слугували стічні води спиртзаводу, які містять сивушні оливи, і модельні розчини, які містять аліфатичні спирти: ізопентанол і ізобутанол, широко використовувані в складах побутової та промислової хімії.

У органомісних середовищах дисоціація активних груп та адсорбція знижуються у порівнянні з водним дисперсійним середовищем. Щоб запобігти зниженню агрегативної та седиментаційної стійкості КВП, пов'язаних зі зниженням електрокінетичного потенціалу, вивчено вплив добавок дрібнодисперсних наноматеріалів на електрокінетичні властивості КВП. Наявність розгалуженої наноструктури з великим числом функціональних груп і активних центрів покращує текучість і структурну стабільність КВС на їх основі. Ст таких водоспиртовугільних суспензій значно поліпшується в порівнянні зі звичайними суспензіями вугілля в органостічних водах. Так, наприклад, в складах, приготованих на основі антрациту з додаванням сивушної оливи й високодисперсних органічних наноконпонентів дозволить розв'язати проблему використання стічних вод. Крім того, вуглецевмісні наноматеріали при згорянні КВП дають додаткове тепло (калорійність збільшується на 15%) і здатні внаслідок розгалуженої наноструктури формувати в об'ємі суспензії стійкі просторові структури та бути каталізаторами горіння. При цьому досягається збільшення ступеня спалювання і зменшення викидів токсичних продуктів неповного згорання вугілля.

Проблемою комбінованих систем є низька стабільність та неоднорідність розподілу частинок вугілля в органічних рідинах, що призводить до зростання η дисперсних систем, тому для регулювання реологічних властивостей та стабілізації КВП застосовують добавки хімічних реагентів (диспергаторів, пластифікаторів, стабілізаторів) [366–369]. Одними з широко застосовуваних диспергаторів та стабілізаторів, зокрема, у виробництві водоемульсійних фарб, є аміноалкоголі [370]. Вони малотоксичні, порівняно дешеві, не викликають надмірного утворення піни та слугують антикорозійними агентами і стабілізаторами рН. Альтернативним шляхом зміцнення просторової структури є

також введення до КВП реакційноздатних частинок типу карбонових мікро- та наноматеріалів (МНК). На відміну від поліелектролітів та ПАР молекули яких мають фіксовану кількість активних груп, частинки МНК залежно від способу формування можуть мати різне число активних центрів. Тому, не підвищуючи концентрацію ПАР та поліелектролітів за допомогою варіювання властивостей МНК можна досягти збільшення числа контактних центрів для формування просторової сітки. Це пов'язане з активацією контактних взаємодій під час помелу та утворення нової поверхні з енергоненасиченими активними центрами, що дозволяє підвищити концентрацію системи, а також збільшити теплотворну здатність палива завдяки каталітичним властивостям МНК [371, 372]. Але у присутності органічної компоненти механохімічна активація може бути неефективною через екранування активних центрів великорозмірними органічними молекулами. Таким чином, встановлення найбільш ефективних реагентів-стабілізаторів і технології їх введення в дисперсну систему є дуже важливою та складною проблемою при отриманні КВП.

Вугілля марки Г характеризується наявністю досить великої кількості оксигенвмісних груп ($-\text{OH}$, $-\text{O}-\text{R}$, $-\text{COOH}$, $>\text{C}=\text{O}$) на поверхні рис. 3,4 – 3,5; [95]. Додатковий відчутний вклад у поверхневий заряд вносять мінеральні включення ($A^d=22,3\%$). Рис. 5.8 ілюструє залежності ξ -потенціалу вугілля марки Г у присутності аміноспиртів та субмікронного карбону при різних рН [373]. ξ -потенціал при рН > 5 стає негативним і досягає 25–30 мВ за абсолютною величиною. У присутності аміноспиртів ξ -потенціал дещо зміщується у негативну область внаслідок адсорбції аміноспиртів поверхнею вугілля. Присутність субмікронного карбону зміщує ізоелектричну точку поверхні частинок дисперсної фази. Причиною цього є значно менша кількість груп – донорів H^+ – іонів на поверхні МНК через значно меншу зольність та окисненість останньої.

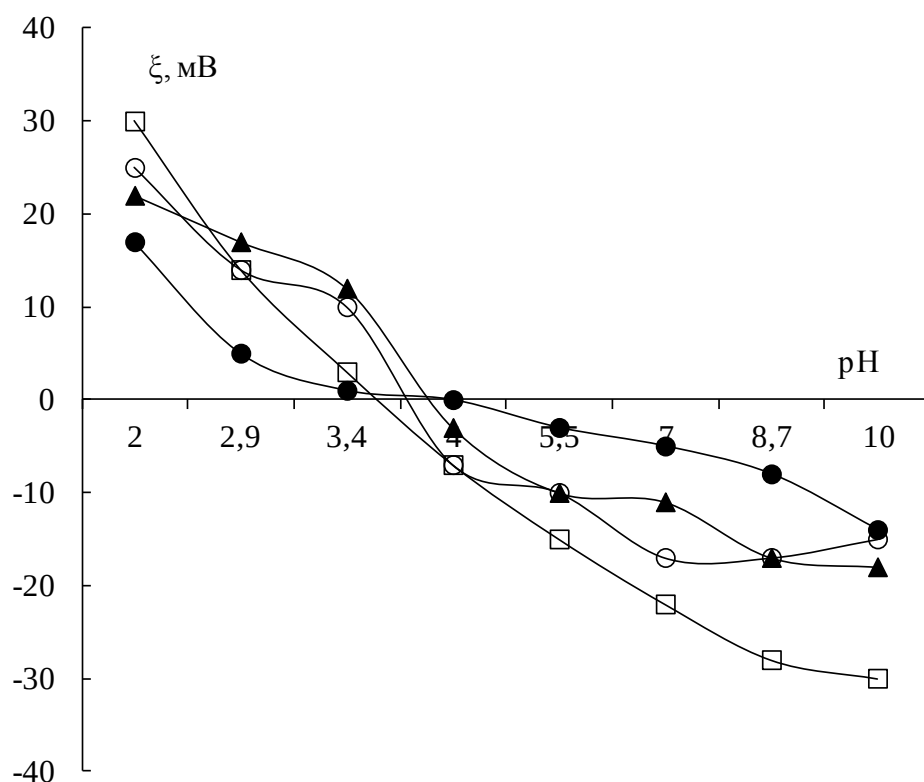


Рисунок 5.8. ξ -потенціал вугілля марки Γ у присутності аміноспиртів та субмікронного карбону як функція рН дисперсійного середовища (○ – Γ , ● – $\Gamma+0,1\%\text{AMP}$, □ – $\Gamma+0,1\%\text{AEPD}$, ■ – $\Gamma+0,1\%\text{AMP}+1\%\text{МНК}$, △ – $\Gamma+0,1\%\text{AEPD}+1\%\text{МНК}$).

Оскільки частинки МНК значно менші та мають більш розгалужену поверхню, то вони забезпечують відчутний над пропорційний вклад у поверхневий заряд дисперсної фази. Досить високі за абсолютною величиною значення ξ -потенціалу забезпечуються лише у сильно кислих та сильно лужних середовищах. Але ці середовища не відповідають експлуатаційним вимогам до КВП, оскільки неодмінно викличуть підвищену корозію паливної апаратури, трубопроводів та місткостей для зберігання рідкого палива.

ξ -потенціал у діапазоні рН 4–9 не перевищує 35–35 мВ за абсолютною величиною. Такі величини могли б забезпечити бажану стабільність частинок КВП субмікронних розмірів, але для отримання концентрованих КВП у суспензії повинні бути присутніми частинки різних розмірів. Це умова досягнення

максимальної концентрації частинок дисперсної фази. Для частинок розміром десятки та сотні мікрон, схильних до седиментації, повинні бути застосовані додаткові чинники стабілізації.

У слабколужному середовищі частинки вугілля марки Г мають негативний заряд внаслідок дисоціації кислих поверхневих груп. Додавання аміноспиртів дещо підвищує ξ -потенціал частинок вугілля внаслідок інтенсифікації зв'язування H^+ – іонів, десорбованих вугільною поверхнею. Дія АМР є дещо помітнішою, ніж АЕРД. Молекула останнього відрізняється додатковою ОН– групою, тому лужність АЕРД дещо знижена. Крім того, дещо більша розгалуженість молекули АЕРД викликає більші просторові перепони при взаємодії з поверхнею вугільної частинки. Якщо для частинок менше ніж 10 мкм знайдені значення ξ -потенціалу 40–45 мВ можуть бути достатніми для стабілізації, то присутні у суспензії КВП частинки розміром > 50 мкм не стабілізовані та можуть осаджуватися.

Оскільки іонно-електростатичне відштовхування не достатнє для стабілізації отриманих зразків КВП за низьких концентрацій аміноспиртів (таблиця 5.5) було досліджено вплив добавок МНК. Аміноспирти формують слабколужне дисперсійне середовище, і можна очікувати зростання дисоціації груп – донорів H^+ – іонів вугільної поверхні та зростання величини ξ -потенціалу. Їх можна розглядати як катіонні ПАР, і так вони адсорбуються негативно зарядженою поверхнею вугілля. При цьому NH_2 – група протонується H^+ – групою поверхні вугілля, молекула аміноспирту орієнтується – ОН спиртовою групою в об'єм розчину. Частинка вугілля при цьому стабілізується за допомогою утвореного адсорбційно-сольватного шару з аміноспиртів та диполів H_2O . Додатково, оскільки аміноалкоголі формують слабколужне середовище, то підсилюється дисоціація – ОН груп, що веде до зростання ξ -потенціалу частинок вугілля. Це, своєю чергою, підсилює іонно-електростатичний фактор стабілізації суспензій. Як видно з даних табл. 5.6 St систем вугілля марки Г – АМР та вугілля марки Г – АЕРД практично однакова і зростає зі збільшенням концентрації аміноспирту [373].

Таблиця 5.5. Седиментаційна стійкість КВП для систем вугілля марки Г – АМР, вугілля марки Г – АЕРД без та з додаванням МНК.

Марка вугілля	С аміноспирту, %	St, доби			
		без МНК		з додаванням 1% МНК	
		АМР	АЕРД	АМР	АЕРД
Г	0	0.2	0.2	1	1
	0.25	3	2	5	4
	0.5	5	4	8	7
	1	7	5	12	12
	2	8	7	>14	>14

Для КВП в умовах зберігання прийнятною є St не менше 5–7 діб. Це виконується лише для зразків з підвищеною концентрацією АМР та АЕРД. КВП з меншим вмістом цих добавок бажано використовувати відразу після приготування. St систем вугілля марки Г – АМР та вугілля марки Г – АЕРД відчутно підвищується (~ вдвічі) при додаванні у систему 1% МНК і дає можливість забезпечити бажану St при зменшеній витраті аміноалкоголів. Ці феномени пов'язані з тим, що просторова 3-D сітка у випадку ПАР на основі аміноспиртів формується за допомогою в основному водневих зв'язків, в той час, як частинки МНК взаємодіють за допомогою сил міжмолекулярної взаємодії (сил Ван-дер-Ваальса). Енергія водневих зв'язків перевищує сили Ван-дер-Ваальса (6-130 кДж/моль проти 10-20 кДж/моль) тому, хоча просторова сітка у випадку ПАР з розгалуженою будовою міцніша, але й сильно підвищує η . До того ж ПАР на основі аміноспиртів з активними гідрофільними групами ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) зазвичай добре працюють у високополярних середовищах (H_2O), що обумовлено легкою дисоціацією цих груп.

Між частинками МНК та вугіллям реалізується в основному дисперсійна (Лондонівська взаємодія), котра залежить від константи Гамакера та у низькополярних середовищах може забезпечити бажану стабільність КВП при збереженні плинності. Оскільки дисперсійні (та індукційні) взаємодії обернено пропорційні шостій ступені відстані між поверхнями їх реалізація у системах з МНК обумовлена малими розмірами та можливістю частинок МНК впритул наближатися до поверхні дисперсної фази. При цьому формується просторова структурна сітка, котра може втримувати частинки дисперсної фази від агрегації та седиментації навіть у випадку досить великих (> 100 мкм) частинок (рис. 5.9) [374].

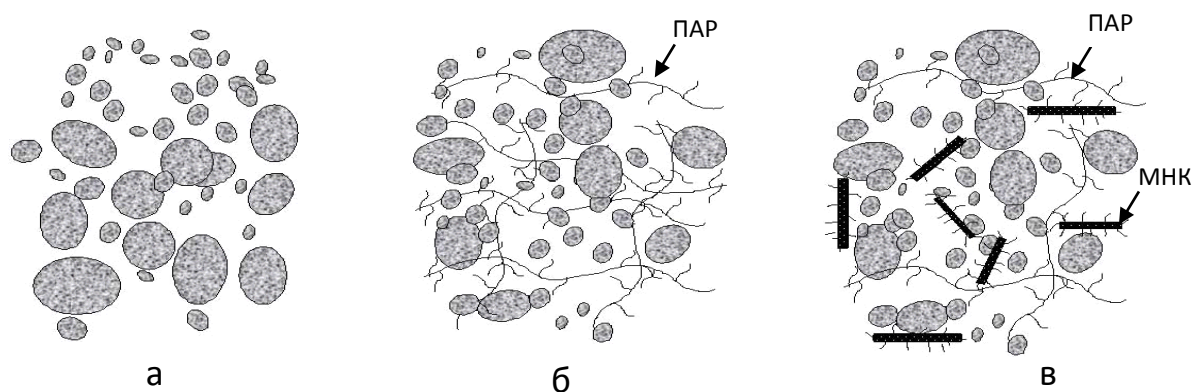


Рисунок 5.9. Седиментація полідисперсних систем без добавок стабілізаторів (а), стабілізована ПАР на основі аміноспиртів (б), стабілізована ПАР на основі аміноспиртів та МНК (в).

Важливими фізико-хімічними та технологічними показниками є реологічні властивості КВП. Вони визначаються типом, гранулометричним складом та концентрацією частинок твердої фази. Ці показники в експериментах були незмінними. Варіювалися тип та концентрація аміноспиртів у системах без та з додаванням МНК. Як видно з рис. 5.10 досліджені системи демонструють псевдопластичний характер реологічної поведінки у діапазоні $\gamma = 0\text{--}80$ с⁻¹. Зі зростанням γ η КВП зменшується. При γ більше ніж 100 с⁻¹ псевдопластичний характер течії змінюється на ньютонівський, тобто структура системи руйнується.

Системи з АМР дещо стійкіші, ніж системи з АЕРД. Модифікування КВП за допомогою МНК дозволяє підвищити як η , так і критичну γ , при досягненні якої спостерігається руйнування структури. Однак, для запобігання руйнуванню структури КВП слід уникати високих динамічних навантажень при перекачуванні та перемішуванні.

Для забезпечення бажаних експлуатаційних характеристик КВП повинно мати η в межах 1,5–1,65 Па·с при $\gamma = 9 \text{ с}^{-1}$. Як видно з рис. 5.10 варіюючи вміст аміноспиртів та МНК можна підбирати та регулювати властивості КВП для отримання бажаних експлуатаційних характеристик суспензійного палива. St таких систем у присутності МНК забезпечує можливість використання КВП при умові не тривалого зберігання.

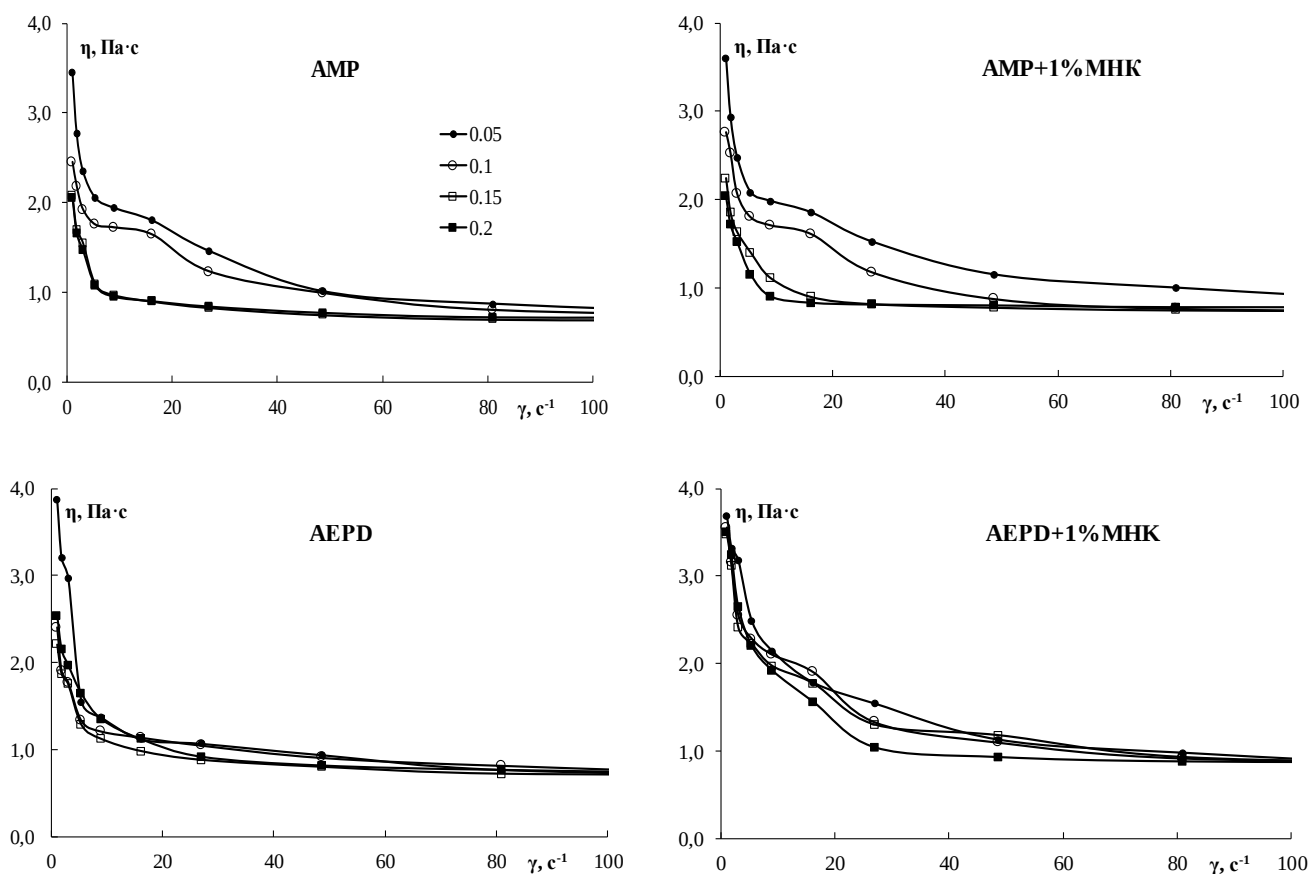


Рисунок 5.10. Криві η КВП при різних концентраціях аміноспиртів (●– 0,25; ○–0,5; □– 1,0; ■– 2,5) без та з додаванням 1% МНК.

Для антрациту характерне домінування органічної компоненти поверхні. Кількість мінеральних включень невелика у порівнянні з менш метаморфізованими сортами вугілля. Основними потенціалутворюючими групами є гідроксильні, фенольні, лактонні, карбоксильні. Аміноспирти формують слабколужне дисперсійне середовище, і можна очікувати зростання дисоціації груп – донорів H^+ – іонів вугільної поверхні ($-OH$, $-O-R-COOH$, $>C=O$) та зростання величини ξ -потенціалу, а це посилює іонно-електростатичний фактор стабілізації.

У табл. 5.6 наведено дані величини ξ -потенціалу зразків КВП суспензій з різним вмістом аміноспиртів для антрациту.

Таблиця 5.6. Величини рН дисперсійного середовища та ξ -потенціалу частинок дисперсної фази зразків КВП з різним вмістом аміноспиртів.

Марка вугілля	С аміноспирту, %	рН КВП		ξ -потенціал, мВ	
		AMP	AEPD	AMP	AEPD
А	0	6,56	6,56	-25	-25
	0,25	7,28	7,12	-32	-27
	0,5	7,65	7,51	-35	-30
	1	8,01	7,87	-41	-38
	2,5	8,55	8,10	-45	-44

У слабколужному середовищі частинки антрациту мають негативний заряд внаслідок дисоціації кислих поверхневих груп. Додавання аміноспиртів дещо підвищує ξ -потенціал частинок вугілля внаслідок інтенсифікації зв'язування H^+ – іонів, десорбованих вугільною поверхнею. Дія AMP є дещо помітнішою, ніж AEPD. Молекула останнього відрізняється додатковою $OH-$ групою, тому лужність AEPD дещо знижена [374]. Крім того, дещо більша розгалуженість молекули AEPD

викликає більші просторові перепони при взаємодії з поверхнею вугільної частинки. Якщо для частинок < 10 мкм знайдені значення ξ -потенціалу 40-45 мВ можуть бути достатніми для стабілізації, то присутні у суспензії КВП частинки розміром > 50 мкм не стабілізовані та можуть осаджуватися.

Для вугілля марок П та ДГ можна відзначити, що використання добавок МНК призводить також до зростання седиментаційної стійкості та загущення (табл.5.7– 5.8). Причому вплив на вугілля марки П є більш помітним, ніж для ДГ та антрациту.

Таблиця 5.7. Вплив МНК на реологічні властивості і стабільність КВП на основі вугілля марки П.

Дисперсна фаза	C_T , %	τ , Па при $\dot{\gamma} = 9\text{с}^{-1}$	St , діб
вугілля П	50	0,70	0,25
	60	1,34	0,5
	70	1,85	2
вугілля П +0,5% МНК	50	0,98	3
	60	1,58	3
	70	2,01	4
вугілля П +1,5% МНК	50	2,74	5
	60	5,12	5
	70	9,70	6
вугілля П +3% МНК	50	3,41	5
	60	10,05	6
	70	18,60	6

Таблиця 5.8. Вплив МНК на реологічні властивості і стабільність КВП на основі вугілля марки ДГ.

Дисперсна фаза	C_T , %	τ , Па при $\dot{\gamma} = 9\text{с}^{-1}$	St, діб
вугілля ДГ	50	0,74	2
	60	1,29	2
	70	1,77	2
вугілля ДГ +0,5% МНК	50	0,96	4
	60	1,41	8
	70	1,87	8
вугілля ДГ +1,5% МНК	50	2,23	6
	60	4,65	8
	70	9,07	8
вугілля ДГ +3% МНК	50	2,88	6
	60	8,45	10
	70	14,4	8

У порівнянні з ДГ поверхня антрациту та пісного вугілля більш гідрофобна. Тому для також гідрофобних МНК більш енергетично вигідно зв'язуватися саме з гідрофобними поверхнями. Менші значення седиментаційної стійкості та в'язкості для антрациту у порівнянні з вугіллям П пов'язані з більш впорядкованою поверхнею антрациту з меншою кількістю активних центрів [375]. Оскільки іонно-електростатичне відштовхування не достатнє для стабілізації отриманих зразків КВП за низьких концентрацій аміноспиртів (табл. 5.9) було досліджено вплив добавок МНК. Як видно з даних St систем антрацит – AMP та антрацит – AEPD практично однакова і зростає зі збільшенням концентрації аміноспирту. Для КВП в умовах зберігання прийнятною є St не менше 5 – 7 діб. Це виконується лише для зразків з підвищеною концентрацією AMP та AEPD. КВП з меншим вмістом цих добавок бажано використовувати відразу після приготування.

St систем антрацит – АМР та антрацит – АЕРД відчутно підвищується (~ вдвічі) при додаванні у систему 1% МНК і дає можливість забезпечити бажану St при зменшеній витраті аміноалкоголів. Ці феномени як і для КВП на вугіллі інших гатунків пов’язані з утворенням просторової 3-D структури. Важливими фізико-хімічними та технологічними показниками є текучість і структурну стабільність КВП. Вони визначаються типом, гранулометричним складом та концентрацією частинок твердої фази.

Таблиця 5.9. Седиментаційна стійкість КВП для систем антрацит – АМР, антрацит – АЕРД без та з додаванням МНК.

Марка вугілля	С аміноспирту, %	St, доби			
		без МНК		з додаванням 1% МНК	
		АМР	АЕРД	АМР	АЕРД
А	0	0,25	0,25	1	1
	0,25	2	2	4	3
	0,5	3	3	6	4
	1	5	5	10	6
	2	6	6	14	10

Як видно з табл.5.10 – 5.11 всі досліджені системи демонструють псевдопластичний характер реологічної поведінки. Зі зростанням γ η КВП зменшується. При $\gamma > 100 \text{ с}^{-1}$ псевдопластичний характер течії змінюється на ньютонівський, тобто структура системи руйнується. Системи з АМР дещо стійкіші, ніж системи з АЕРД. Модифікування КВП за допомогою МНК дозволяє підвищити як η , так і критичну γ , при досягненні якої спостерігається руйнування структури. Вимозі для КВП η в межах 1,5–1,65 Па·с задовольняє КВП до складу якої входить 0,25% АМР та 1% МНК. St цієї системи складає 4 доби (табл. 5.10). і таке КВП може застосовуватися при умові не тривалого зберігання.

Таблиця 5.10. В'язкість КВП у діапазоні γ 1–243 с^{-1} для систем антрацит – АМР.

$\gamma, \text{с}^{-1}$	С (АМР), %				С (АМР), % + 1% МНК			
	0,25	0,5	1	2,5	0,25	0,5	1	2,5
	$\eta, \text{Па} \cdot \text{с}$							
1,0	2,24	2,12	2,02	2,08	2,45	3,05	3,88	5,41
1,8	1,82	1,75	1,62	1,67	2,28	2,92	3,32	5,01
3,0	1,65	1,58	1,47	1,51	2,07	2,54	2,88	4,77
5,4	1,21	1,15	1,03	1,22	1,87	2,27	2,50	4,30
9,0	1,12	1,05	0,94	0,96	1,62	1,95	2,24	3,86
16,2	1,03	0,96	0,88	0,91	1,35	1,58	2,09	3,59
27,0	0,98	0,91	0,78	0,8	1,20	1,31	1,90	3,10
48,6	0,91	0,81	0,72	0,73	0,98	1,02	1,45	2,84
81,0	0,8	0,74	0,69	0,72	0,85	0,94	1,00	2,14
145,8	0,72	0,69	0,68	0,70	0,73	0,78	0,88	1,23
243,0	0,70	0,68	0,68	0,70	0,72	0,74	0,80	0,87

Таблиця 5.11. В'язкість у діапазоні γ 1–243 с^{-1} для систем антрацит- АЕРД.

$\gamma, \text{с}^{-1}$	С (АЕРД), %				С (АЕРД), % + 1% МНК			
	0,25	0,5	1	2,5	0,25	0,5	1	2,5
	$\eta, \text{Па} \cdot \text{с}$							
1,0	2,31	2,32	2,30	2,48	2,61	3,12	3,78	4,52
1,8	1,87	1,88	1,90	2,10	2,40	2,86	3,20	4,19
3,0	1,72	1,73	1,77	1,85	2,20	2,70	2,75	3,65
5,4	1,28	1,35	1,40	1,44	2,04	2,51	2,32	3,22
9,0	1,21	1,25	1,24	1,26	1,90	2,25	2,17	2,95
16,2	1,10	1,12	1,07	1,01	1,65	1,98	2,00	2,60

продовження таблиці 5.11

27,0	1,04	1,06	0,94	0,88	1,37	1,52	1,88	2,22
48,6	0,95	0,95	0,85	0,83	1,01	1,15	1,51	1,64
81,0	0,82	0,85	0,80	0,75	0,87	0,99	1,03	0,98
145,8	0,74	0,74	0,71	0,70	0,74	0,83	0,87	0,85
243,0	0,72	0,73	0,70	0,68	0,74	0,77	0,81	0,84

5.4 Дослідження впливу вуглецевих наноматеріалів на реологічні характеристики композиційних водовугільних дисперсій з організованим дисперсійним середовищем

Дослідження реологічних характеристик масляно-вугільних емульсій на основі антрациту, виконані на першому етапі показали, що отримання стабільного КВП із бажаними реологічними властивостями (η в межах $(1-2) \text{ Па}\cdot\text{с}$ при $\gamma = 9\text{с}^{-1}$), а також седиментаційна та агрегативна стійкість від 7– 8 діб) становить собою складну колоїдно-хімічну проблему, оскільки паливні суспензії повинні мати високу ($>60\%$) концентрацію дисперсної фази.

В умовах тривалого збереження і транспортування КВП процес седиментації приводить до нерівномірного розподілу частинок в об'ємі суспензії, тобто до її розшарування, що є вкрай небажаним у процесі промислового використання таких дисперсних систем. Процес седиментації висококонцентрованих дисперсних систем суттєво відрізняється від такого для низькоконцентрованих, оскільки крім сили ваги, що діє на частинки, опору осадженню дисперсійного середовища, і броунівського руху дрібних частинок, необхідно ще враховувати один із визначальних факторів стабільності – наявність структури. Існування структури в дисперсній системі забезпечує стійкість частинок до седиментації у статичних умовах, тому що вони фіксуються в просторовій структурній сітці, а особливо якщо сила зчеплення частинок співставна із силою гравітації. Розмір частинок вугілля у КВП не повинен

перевищувати 250 мкм, причому значна кількість частинок має розміри $> 10\text{--}30$ мкм. Великі частинки практично не беруть участь у броунівському русі, тому повне запобігання їхнього осадження можливо лише за умови структурування у суспензії.

Найцікавішими для застосування у складах КВП є висококалорійні та низькозольні марки вугілля антрацит А та П. Запаси антрациту в Україні поступаються лише запасам РФ та Китаю. Антрацит характеризується низьким вмістом золи, шкідливих домішок (S, As, Hg) та високою теплотворною здатністю [104]. На жаль деякі властивості антрациту обмежують його застосування у водовугільному паливі, зокрема у КВП. Антрацит має високу питому вагу у порівнянні з іншими сортами вугілля ($1500\text{--}1600\text{ кг/м}^3$), 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'єра, необхідного для стабілізації ліофобних суспензій. До того ж при використанні у складі КВП рідких відходів, які містять органічні речовини, змінюється характер просторових колоїдних структур, які формуються при додаванні пластифікаторів, стабілізаторів і диспергаторів. Деякі компоненти стічних вод (ПАР, поліелектроліти) блокують дію стабілізаторів. Органічні молекули, адсорбуючись поверхнею вугільних частинок, модифікують їх властивості, змінюють електрокінетичний потенціал, а це веде до зміни реологічної поведінки композиційних дисперсій [374].

Не слід також нехтувати й токсичністю деяких органічних компонентів стічних вод. Їх попадання 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 дисперсійне середовище попередньо плазмохімічно оброблених органовмісних 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 високореакційних високодисперсних вуглецевих добавок для інтенсифікації формування стабільних просторових структур, забезпечать 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.

Тому було проведено дослідження електрокінетичних та реологічних властивостей КВП та порівняння зразків КВП без та після попередньої плазмохімічної обробки органовмістних стічних вод. Дисперсійним середовищем слугував зразок промислових органовмістних стічних вод, склад якого наведено в табл. 2.2. Як об'єкт дослідження використовувалися КВП на основі антрациту родовищ України з $C_T = 70\%$ мас. Характеристики антрациту, використаного у рецептурі КВП, наведено в табл. 5.12. Плазмохімічну обробку стічних вод для приготування дисперсійного середовища виконували на плазмохімічному реакторі, схему якого наведено на рис. 2.3.

Таблиця 5.12. Характеристики антрациту, використаного у рецептурах КВП.

Параметри	Антрацит марки «А»
A_d , %	5,4
W^a , %	2,3
Гранулометричний розмір частинок, мкм	80–150

Антрацит є найбільш метаморфізованим сортом вугілля. Вміст елементарного 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 карбону отримували під час плазмохімічної конверсії органічної стічної води. Зразу ж після вмикання установки під дією комбінованих чинників плазмового факела (t , $h\nu$, генерація високореакційноздатних радикалів, електродні процеси) починається конверсія органічної компоненти стічних вод з формуванням мікрочастинок карбону. Ці структури мають розгалужену високореакційноздатну поверхню. Їх 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. 5.11. Як видно з наведених діаграм, основна маса утворених під час плазмохімічної конверсії карбонових мікрочастинок має розміри в інтервалі 1–32 мкм. З подовженням часу обробки поступово зростає кількість більших частинок. Сприяє цьому процес конгломерації дрібних частинок у грубі 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 η та формуючи осередки седиментації. Тому найбільш доцільним часом обробки було визначено 20 хв. За цей час проходить суттєва деструкція органічної компоненти, забезпечується необхідна кількість конверсійних мікрочастинок карбону. 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 переважними розмірами від 80 до 150 мкм, та згенерованих плазмохімічною конверсією деякої частини карбонових мікрочастинок, котрі будуть заповнювати пустоти між розмірними частинками антрациту та сприяти отриманню КВП з високою концентрацією твердої фази.

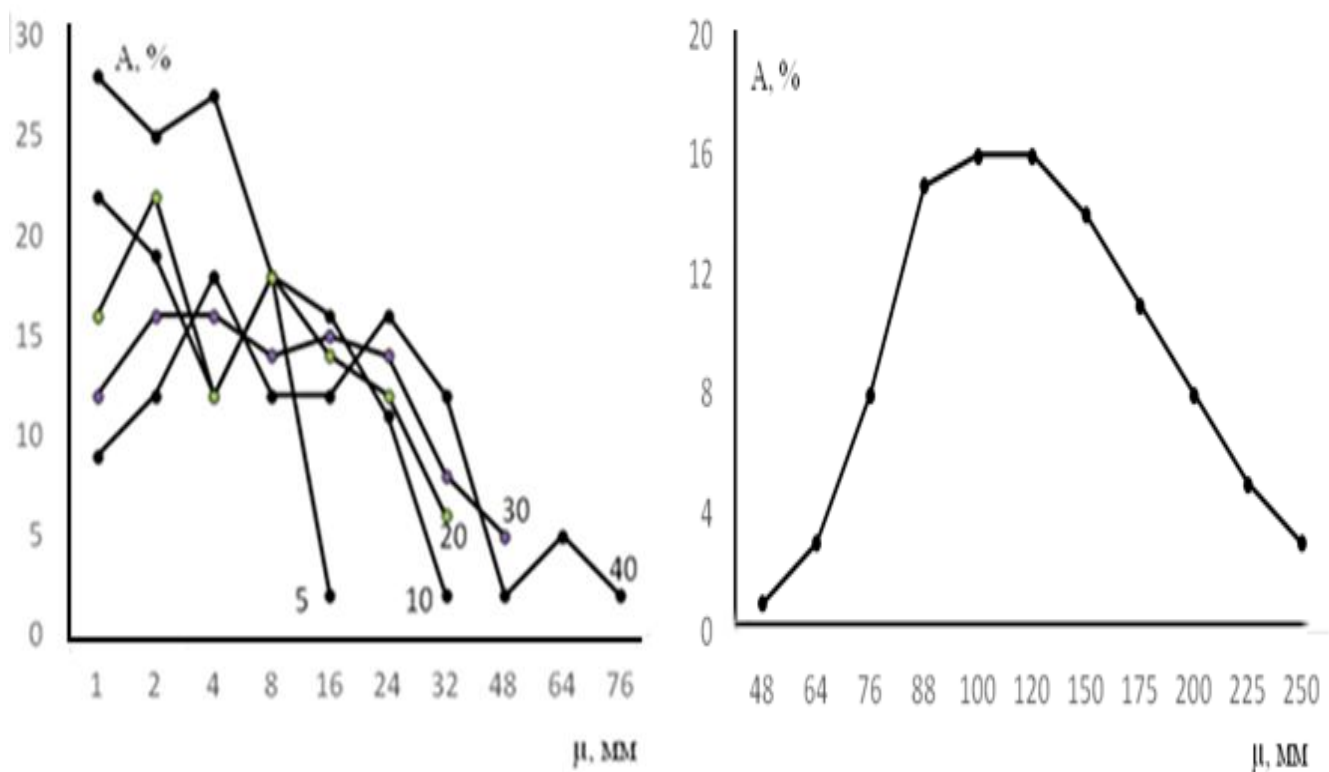


Рисунок 5.11. Відносний розподіл за кількістю карбонових мікрочастинок у процесі плазмохімічної конверсії (ліворуч), та меленого антрациту (праворуч). Числа біля кривих – час обробки, хв.

Як видно з табл. 5.13 підвищена реакційна здатність дрібнодисперсного карбону з високоактивними щойно утвореними центрами контактної взаємодії створює передумови для формування стабільної просторової структури під дією структурно-механічного фактора стабілізації. У присутності МНК стабільність КВП суттєво зростає, але одночасно зростає й ефективна η . На підставі отриманих даних можна зробити висновок про те, що домішки вуглецевих мікро- та наночастинок володіючи підвищеною дисперсністю демонструють здатність утворювати коагуляційні структури навіть при вмісті їх у суспензії у кількості декількох відсотків. Подальше регулювання властивостей КВП можливо лише шляхом докладного вивчення поверхневих явищ та колоїдно-хімічних особливостей формування ПЕШ частинок дисперсної фази ПЕШ.

Таблиця 5.13. Вплив МНК на текучість і структурну стабільність КВП на основі антрациту

Дисперсна фаза	$C_T, \%$	$\eta, \text{Па} \cdot \text{с}$ $\gamma = 9\text{с}^{-1}$	$St, \text{доба}$
Антрацит	50	0,58	0,25
	60	1,06	0,25
	70	1,33	0,25
Антрацит+0,5% МНК	50	0,85	2,5
	60	1,26	2,0
	70	1,45	1,0
Антрацит+1,5% МНК	50	2,05	3,5
	60	4,38	3,0
	70	8,59	2,0
Антрацит+3% МНК	50	2,60	5,0
	60	7,98	6,0
	70	12,81	5,0

5.2 Дослідження особливостей формування подвійного електричного шару на поверхні вугільних частинок в присутності вуглецевих наноматеріалів.

Головним фактором при отриманні висококонцентрованих дисперсних систем є процеси коагуляційного структуроутворення, а основними властивостями – структурно-реологічні. Комплексне вивчення цих властивостей, а також впливу на них фізико-хімічних факторів, багато в чому визначає і закладає основу створення багатьох промислових дисперсій і висококонцентрованих колоїдних систем.

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 ξ -потенціалу. Слід вказати, що в присутності органічної компоненти 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.

Антрацит характеризуються високим ступенем метаморфізму та однорідною поверхнею, яка переважно складається з поліконденсованих ароматичних структур з невеликим порівняно з менш метаморфізованим вугіллям числом функціональних груп. У сильноокислій області спостерігається зростання електрокінетичного потенціалу зі зміною знака на «+» через посилення адсорбції з розчину H^+ – іонів поверхнею вугілля. При зростанні рН зростає дисоціація поверхневих функціональних груп – донорів H^+ – іонів, вище рН 3,5 – 4,5 заряд поверхні стає негативним, досягаючи абсолютних значень 40 – 60 мВ при рН = 10 (табл.5.14). Додавання МНК призводить до змін в електрокінетичній поведінці частинок вугілля. Дрібнодисперсні нано- та мікрочастинки завдяки розгалуженій поверхні покривають поверхню антрациту, контактено взаємодіючи з нею. Вони, в основному і визначають електроповерхневі властивості та ξ -потенціал модифікованого таким способом антрациту оскільки групуються на його поверхні та створюють поверхневий шар активного дрібнодисперсного карбону. Як видно з табл. 5.14 у зразках КВП, котрі містять МНК абсолютні величини ξ -потенціалу дещо зменшуються у сильноокислому, та зростають в лужному середовищі. Це пояснюється наявністю поверхневих окиснених груп МНК ($-OH$, $-O-R$, $-COO$) та інших складніших поверхневих карбонових комплексів, схильних до дисоціації при змінах рН дисперсійного середовища. Додаткова десорбція іонів з поверхні частинок дисперсної фази активує електростатичні взаємодії у між частинками.

Таблиця 5.14. ξ -потенціал частинок дисперсної фази у різних дисперсійних середовищах як функція рН дисперсійного середовища.

рН КВП	ξ -потенціал, мВ			
	Антрацит	Антрацит+0,5% МНК	Антрацит+1,5% МНК	Антрацит+ 3% МНК
2	38	35	33	34
2,9	33	21	22	25
3,4	24	6	8	11
4	10	-5	-4	-6
5,5	-7	-8	-11	-19
7	-16	-15	-20	-27
8,7	-24	-30	-34	-44
10	-32	-52	-58	-69

Такі системи, де величина ξ -потенціалу перевищує 40–50 В уже можуть бути стабільними внаслідок інтенсифікації електростатичного відштовхування компонентів дисперсної фази.

5.6 Вплив ПЕШ поверхні вугільних дисперсій на їх текучість і структурну стабільність в присутності вуглецевих наноматеріалів.

Поверхня вугілля є гетерогенною, оскільки містить як гідрофільні, так і гідрофобні ділянки. Гідрофільність вугілля обумовлена, в основному, функціональними групами його органічної та мінеральної складників, які беруть участь в формуванні водневих зв'язків. Гідрофобність вугілля пов'язана з наявністю циклічних ароматичних структур і алкільних замісників [377, 378]. Істотні відмінності в структурі й природі поверхні вугілля різних стадій метаморфізму призводять до різної взаємодії між дисперсною фазою і

дисперсійним середовищем в паливних дисперсних системах [379, 380]. Природно, що взаємодія дисперсійного середовища з гетерогенною поверхнею вугілля буде по-різному впливати на процес структуроутворення в суспензії.

Іонно-електростатичний механізм стабілізації колоїдних дисперсій діє й у ліофільних, і в ліофобних системах [82]. Для реалізації адсорбційно-сольватного фактора (формування сольватної оболонки) поверхня повинна бути ліофільною. Використання добавок вуглецевих наноматеріалів, котрі концентруються на поверхні вугілля, допомагає розв'язати проблему формування сольватної оболонки.

Для вугілля марки А ступінь метаморфізму така, що основні поверхневі групи в них – конденсовані поліароматичні цикли. Така поверхня містить невелику кількість функціональних груп ($-\text{OH}$, $=\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$), дисоціація яких значною мірою обумовлює виникнення поверхневого заряду. Крім того, неполярний характер такої поверхні призводить до слабкої адсорбції іонних компонентів з розчину й виникненню поверхневого заряду, величина якого недостатня для стабілізації КВП.

Утворення коагуляційних структур у розбавлених суспензіях зумовлене взаємодією частинок, які знаходяться одне з одним на далекій відстані. Фіксація частинок вугілля настає в результаті адитивності дії Ван-дер-Ваальсових сил, які переважають на дуже малих і дуже великих відстанях і при наявності сил відштовхування, які діють на проміжних відстанях і утворюють стійкий енергетичний бар'єр.

Як видно з рис. 5.12 ξ -потенціал карбонових мікрочастинок у кислому середовищі за абсолютною величиною значно перевищує ξ -потенціал антрациту, що пов'язане з високою реакційною здатністю свіже сформованої поверхні карбонових мікрочастинок.

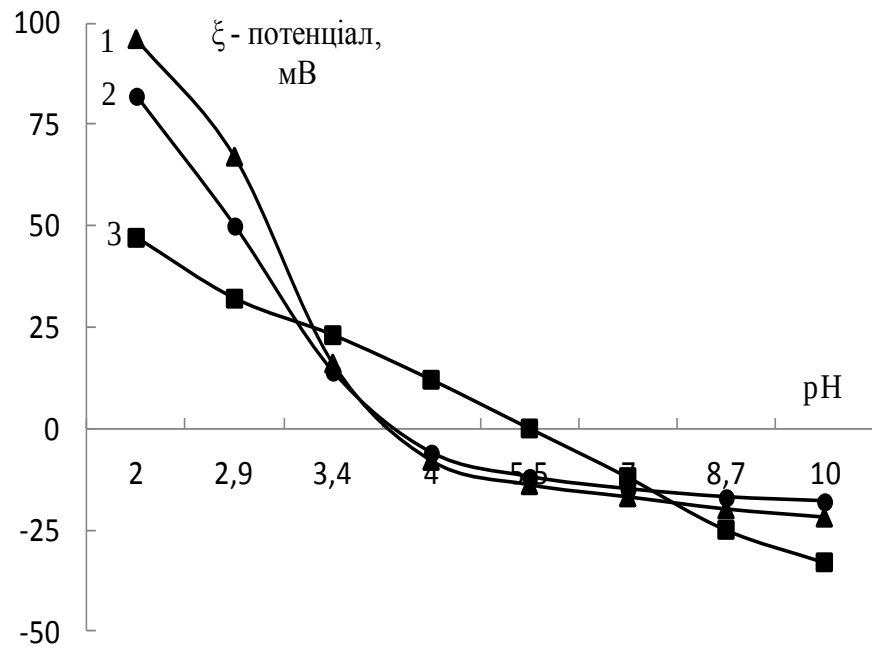


Рисунок 5.12. ξ -потенціал як функція від pH дисперсійного середовища для, карбонових мікрочастинок (1) суміші 85% антрациту –15% карбонових мікрочастинок (2) та антрациту (3).

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 карбонових 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 ξ -потенціалу частинок дисперсної фази не перевищують за абсолютною величиною 15–20 мВ. Цього зовсім недостатньо для стабілізації КВП [376]. Для визначення можливості стабілізації КВП за допомогою добавок карбонових мікрочастинок було визначено реологічні властивості, ефективну η та седиментаційну стійкість КВП на основі антрациту та антрациту з домішками карбонових мікрочастинок, отриманих попередньою плазмохімічною конверсією стічної води. Результати представлені у табл. 5.15 [376].

Таблиця 5.15. Ефективна в'язкість та St с КВП на основі антрациту та антрациту з домішками карбонових мікрочастинок. $C_T=70\%$.

Параметр	Антрацит	Антрацит з домішками карбонових мікрочастинок
$\eta_{\text{эф}}, \text{Па} \cdot \text{с}$	0,87	1,75
St, години	4,5	48

Важливі для КВП технологічні властивості у присутності карбонових мікрочастинок значно поліпшуються, хоча і не є оптимальними. У роботі 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 карбонових мікрочастинок демонструють значне покращення реологічних властивостей [357, 376].

5.7 Вплив гранулометричного складу вугілля на реологічні властивості висококонцентрованих водовугільних суспензій з органо-місним дисперсійним середовищем.

Гранулометричний склад вугілля, котре входить до складу композиційного водовугільного палива є одним з визначальних факторів, що визначає текучість і структурну стабільність дисперсної системи.

Отримання стабільного КВП є складною колоїдно-хімічною задачею, оскільки необхідно забезпечити високу концентрацію твердого палива при відповідних реологічних характеристиках (η в межах (1–2) $\text{Па} \cdot \text{с}$ при $\gamma = 9\text{с}^{-1}$), а також седиментаційну й агрегативну стійкість.

Оптимізація гранулометричного складу є індивідуальною для кожного типу вугілля і залежить від таких характеристик, як марка, зольність, вологість, ступінь

окиснення і індекс твердості. Лабораторні дослідження та розрахунки на їх базі показали, що найбільш перспективним є отримання КВП безпосередньо у млині мокрим подрібненням [96]. В реальних умовах особливо при сухому помелі частинки вугілля приймають форму, далеку від сферичної. При мокрому помелі, особливо у поєднанні з використанням ефективних змочувачів, ПАР, вміст анізотропних частинок зменшується. При цьому H_2O , яка змочує тверді частинки завдяки пристінним ефектам формує рідкий прошарок між частинками який заважає агрегуванню, поліпшує ступінь перемішування частинок під час подрібнення. H_2O , потрапляючи в мікропори вугільного матеріалу при ударі мелючих тіл, чинить розклинюючу дію, тим самим підвищуючи швидкість руйнування твердої фази. Мокрий помел сприяє підвищенню ефективності добавок реагентів, котрі адсорбуються активними центрами щойно сформованої поверхні. Для великомасштабного приготування КВП – найбільш економічний тип подрібнюючих апаратів – кульові барабанні млини, які працюють як в неперервному, так і в періодичному режимі.

Мокрий помел вугілля не тільки менш енергомісткий, а й простіший – дозволяє вести процес з більшою питомою продуктивністю, менше зношує мелючі тіла, полегшує введення хімічних добавок, які, проникаючи в структуру твердих тіл, можуть сприяти додатковому диспергуванню матеріалу завдяки адсорбційному зниженню міцності міжмолекулярних зв'язків (ефект Ребіндера) [85, 268].

Необхідно враховувати, що співвідношення органічної та мінеральної фракцій вугілля досить сильно варіюється у різних зразків навіть одного сорту. Гранулометричний склад при помелі буде залежати від співвідношення мінеральної й органічної компоненти, оскільки вони мають різні індекси твердості. Все це слід враховувати при розробці технології помелу для отримання КВП.

Як досліджувані об'єкти використовувалось вугілля Д, Г, ДГ, П, А. При помелі вводили добавки АПАР та НПАР, продукт конденсації β -

нафталінсульфокислоти із формальдегідом – диспергатор (С-3), змочувач ОП-10 використовувались для пластифікації та стабілізації КВП. У випадку високозольного вугілля ($A^d > 10\%$) було отримано висококонцентроване КВП з високою концентрацією твердої фази та низькою η за одностадійною схемою помелу у двох потоках. Досить висока концентрація та St таких систем обумовлена бімодальним характером розподілу частинок дисперсної фази за розмірами. Крім того, маючи різні індекси твердості, мінеральна й органічна компоненти за однаковий час змелювання подрібнюються до різного ступеня дисперсності, забезпечуючи тим самим максимально щільну упаковку частинок дисперсної фази. У випадку високозольного вугілля мінеральна компонента, подрібнюючись інтенсивніше, формує дрібні гідрофільні частинки (глини, кварц, польові шпати), що утворюють просторову сітку навколо більших вугільних зерен, підсилюючи їх седиментаційну стабільність. Стабілізація грубих частинок дрібними базується на їх здатності оборотно фіксуватись у другому енергетичному мінімумі внаслідок далекодіючих сил Ван дер Ваальса. Таким чином виявляється що одностадійна схема помолу високозольного вугілля, поєднана із додаванням стабілізатора, забезпечує достатньо високу концентрацію і стабільність системи внаслідок можливості реалізації бімодального характеру розподілу частинок за розмірами (табл.5.16). Значне зниження η при одночасному зростанні St були досягнуті саме при поєднанні змочувача ОП-10 та диспергатора С-3. Водночас, створення стабільних суспензій на основі малозольного або збагаченого вугілля залишається складною задачею тому що одностадійний помел не завжди дозволяє реалізувати бімодальний розподіл частинок. При однаковій тривалості помелу St таких суспензій значно нижча у порівнянні із системами, отриманими із вугілля середньої та високої зольності. Подовження тривалості помелу частково компенсує цей недолік, але призводить до надмірного зростання η через накопичення дрібнодисперсної фракції та неідеального гранулометричного розподілу.

Таблиця 5.16. Реологічні властивості КВП суспензій з хімічними добавками при одно стадійній схемі мокрого помелу.

Марка вугілля	Хімічна добавка мас.% від сухого вугілля	Масова частка твердого, %	η при $\gamma = 9\text{с}^{-1}$, Па·с	St, діб
Д	При відсутності добавки	58	5,15	2
Г		58	4,88	2
ДГ		58	5,01	3
П		60	3,17	1
А		60	2,89	1
Д	С-3(1%)	60	1,68	12
Г		60	1,73	14
ДГ		60	1,66	8
П		62	0,98	6
А		62	0,93	3
Д	ОП-10(1%)	60	1,22	5
Г		60	1,16	4
ДГ		60	1,28	8
П		62	0,85	2
А		62	0,69	2
Д	С-3(0,5 %)+ ОП-10(0,5 %)	60	1,54	18
Г		60	1,67	21
ДГ		60	1,53	15
П		62	1,17	4
А		62	1,00	2,5

Для розв'язання цієї проблеми була розроблена двостадійна схема помелу в шарових млинах у двох потоках. Суспензії готували на основі вугілля марки ДГ. На першій стадії готували суспензії 50% вмістом по масі вугілля. Хімічні добавки

застосовували на різних стадіях приготування системи. Якість змелювання оцінювали за результатами ситового аналізу (табл. 5.17).

Таблиця 5.17. Вплив хімічних реагентів на гранулометричний склад КВП, отриманих мокрим помелом

Добавка (0,27 %) на масу сухого вугілля	Тривалість помелу в годинах							
	1 година				2 години			
	Залишок на ситі, мас.%							
	025	016	010	0063	025	016	010	0063
Сухий помел без добавки	18,45	20,25	16,00	11,75	1,25	1,50	4,50	3,55
Мокрий помел без добавки	15,50	21,75	18,50	12,45	4,00	1,55	1,05	15,5
С-3	6,50	3,75	5,25	25,75	0,75	0	1,75	13,5
ОП-10	5,50	12,25	10,50	25,25	0	0	0	0
С-3+ ОП-10	0,80	5,50	4,25	7,25	0	0	0	0
С-3+ ОП-10	0658	5,24	8,70	3,50	0,50	0	0	0

Помітно, що добавка диспергатора С-3 незначною мірою впливає на швидкість мокрого помелу вугілля, але, суттєво збільшуючи потенціал поверхні, знижує ймовірність агрегації та коагуляції внаслідок інтенсифікації електростатичного відштовхування. Проте з часом система стає седиментаційно-нестійкою внаслідок поступового зниження потенціалу ПЕШ [87, 89]. Значну диспергувальну здатність у випадку отримання суспензій із малозольного вугілля дає суміш С-3 та ОП-10. Тут спостерігається синергізм змочувача ОП-10 та диспергатора С-3, пов'язаний з ефектом адсорбційного зниження міцності Ребіндера [85] та полегшенням диспергування.

Отримані результати свідчать, що формування стабільних КВП із максимальною концентрацією твердої фази та мінімальною η найкраще

реалізується при бімодальному характері розподілу частинок по розмірах і використанні ефективних хімічних добавок, а також залежить від технології помелу вугілля. Для вугілля з високою зольністю та значним вмістом глинистих мінералів достатньо застосування одностадійного мокрого подрібнення, оскільки мінеральна фракція природним чином сприяє утворенню стабілізуючої сітки навколо вугільних зерен. Натомість у разі використання малозольного вугілля, або порід з неглинистою мінеральною складовою, доцільним є впровадження двостадійної технології мокрого помелу. Така схема дозволяє гнучко керувати введенням хімічних реагентів на різних етапах процесу, підвищувати ефективність дії реагентів, забезпечуючи тим самим одержання суспензій із необхідними параметрами та гранулометричним складом. Але така технологія значно складніша та вибаглива до контролю параметрів усіх стадій процесу.

Перспективним шляхом вирішення цієї проблеми є застосування як дисперсійне середовище попередньо плазмохімічно оброблених органовмісних 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 високореакційних високодисперсних вуглецевих добавок для інтенсифікації формування стабільних просторових структур, забезпечать 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.

Мікрочастинки карбону отримували під час плазмохімічної конверсії органовмісної стічної води. Зразу ж після вмикання установки під дією комбінованих чинників плазмового факела (t , $h\nu$, генерація високореакційноздатних радикалів, електродні явища) починається конверсія

органічної компоненти стічних вод з формуванням мікрочастинок карбону. Ці структури мають розгалужену високореакційноздатну поверхню. Їх розміри, структура та кількість постійно варіюються у процесі плазмохімічної конверсії.

Основна маса утворених під час плазмохімічної конверсії карбонових мікрочастинок має розміри в інтервалі 1–32 мкм. З подовженням часу обробки поступово зростає кількість більших частинок. Сприяє цьому процес конгломерації дрібних частинок у крупні 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 η та формуючи осередки седиментації. Тому найбільш доцільним часом обробки було визначено 20 хв. За цей час проходить суттєва деструкція органічної компоненти, забезпечується необхідна кількість конверсійних мікрочастинок карбону.

5.8 Висновки до розділу 5

За результатами досліджень седиментаційної стійкості КВП різного складу, модифікованого мікронанокarbonом (МНК), встановлено, що попередня плазмохімічна конверсія органовмісних стічних вод, які використовуються як дисперсійне середовище для композиційного водовугільного палива, дає змогу покращити експлуатаційні властивості КВП. Зростання седиментаційної стабільності та оптимізація ефективної в'язкості досягаються як внаслідок підсилення електростатичного відштовхування частинок суспензії зі збільшеним ξ -потенціалом, так і завдяки досягненню бімодального складу дисперсної фази. Ст отриманого КВП значно поліпшується в порівнянні зі звичайними суспензіями вугілля в органовмісних стічних водах і досягає 14 діб. Крім того, високодисперсні добавки збільшують реакційну здатність КВП сприяють збільшенню калорійності і повноти спалювання суспензійного палива.

На підставі отриманих даних можна зробити висновок про те, що домішки неорганічних мінералів впливають на стабільність висококонцентрованих водовугільних суспензій. Володіючи підвищеною дисперсністю і здатністю навіть при вмісті їх у суспензії у кількості декількох відсотків утворювати коагуляційні структури, глинисті частинки можуть виступати в ролі стабілізаторів КВП. Деякі глинисті мінерали, зокрема каолінит, мають зворотній реологічний ефект – сприяють пластифікації та підвищенню плинності КВП.

6. ВЛАСТИВОСТІ КВП НА ОСНОВІ СУМІШЕЙ АНТРАЦИТУ ТА ПІРОКАРБОНУ

6.1 Властивості композиційного водовугільного палива на основі пірокарбону– продукту піролізу шин

Пірокарбон — це твердий залишок, що утворюється в результаті піролізу органічних відходів, зокрема відпрацьованих автомобільних шин. У процесі термічного розкладу компоненти гуми перетворюються на суміш летких та рідких продуктів. Приблизно 30% маси вихідної сировини припадає на пірокарбон. Цей матеріал в основному складається з аморфного вуглецю, має пористу структуру та найчастіше використовується як наповнювач у виробництві гумових виробів [381].

Проблемою використання пірокарбону є нестабільність його властивостей, які значною мірою залежать від складу вихідної сировини та умов піролізу. Отримати продукт зі стабільними характеристиками під час термодеструкції досить складно [382]. Крім того, пірокарбон часто містить значну кількість баластних неорганічних домішок [382], що обмежує його подальше застосування. Через відсутність летких компонентів, високу пористість, схильність до злежування, зволоження та швидкого старіння, пірокарбон складно використовувати навіть як тверде паливо. Проте він може бути ефективно застосований у складі суспензійного палива, зокрема водовугільного пального (КВП). Такий енергоносій є реальною альтернативою не лише вугіллю, а й рідким (мазут, дизельне пальне) та газоподібним видам палива. Ще однією перевагою є можливість використання в якості дисперсійного середовища рідких дистилатів, що утворюються під час піролізу та містять водоорганічні суміші. Замість того, щоб скидати їх як стічні води, їх можна залучити до формування паливних суспензій, підвищуючи їх енергетичну цінність та зменшуючи екологічне навантаження.

Через високий ступінь дисперсності, наявність значної кількості субмікронних частинок карбону та значно вищу в порівнянні з вугіллям пористість пірокарбон доцільно використовувати як добавку до КВП. Перевагами його підвищений ступінь вигорання вуглецю (залишок $< 0,04\%$), зниження атмосферних забруднень (SO_x , NO_x). Це наслідок каталітичної активності дрібнодисперсного карбону [371, 372].

Проблемою комбінованих систем з пірокарбоном є низька стабільність та неоднорідність розподілу частинок вугілля та пірокарбону в органічних рідинах, що призводить до зростання η дисперсних систем, тому для регулювання реологічних властивостей та стабілізації КВП застосовують добавки хімічних реагентів (диспергаторів, пластифікаторів, стабілізаторів) [367, 368]. До найбільш широко застосовуваних добавок належать лігносульфонати Na, Ca і Mg, нафталін сульфо кислоти, сульфований меламін формальдегід, полікарбоксилати (С-3, НФ, Дофен, Melment, Melflux), які ефективно поліпшують властивості КВП. Для органо-мінеральних систем слід також вводити емульгатори. Добре зарекомендували себе у цій якості неіоногенні ПАР. Застосування аніонних ПАР повинно включати контроль рН КВП, оскільки АПАР ефективні при високих рН.

Тому було розглянуто можливість використання добавок пірокарбону у складах КВП та дослідження впливу природи добавки, рН дисперсійного середовища, вмісту пірокарбону на фізико-хімічні властивості КВП.

Рис. 6.1 ілюструє відмінності морфології частинок пірокарбону (а) та антрациту (б) показано, що пірокарбон має пористу структуру із розвиненою питомою поверхнею ($S_{sp}=35,3 \text{ м}^2/\text{г}$) і високою шорсткістю. Частинки як сферичної, так і неправильної форми. Антрацит на відміну від пірокарбону має переважно кристалічну структуру та залишкову аморфну вуглецеву фазу, що надає високої щільності й крихкості та має характерний блиск.

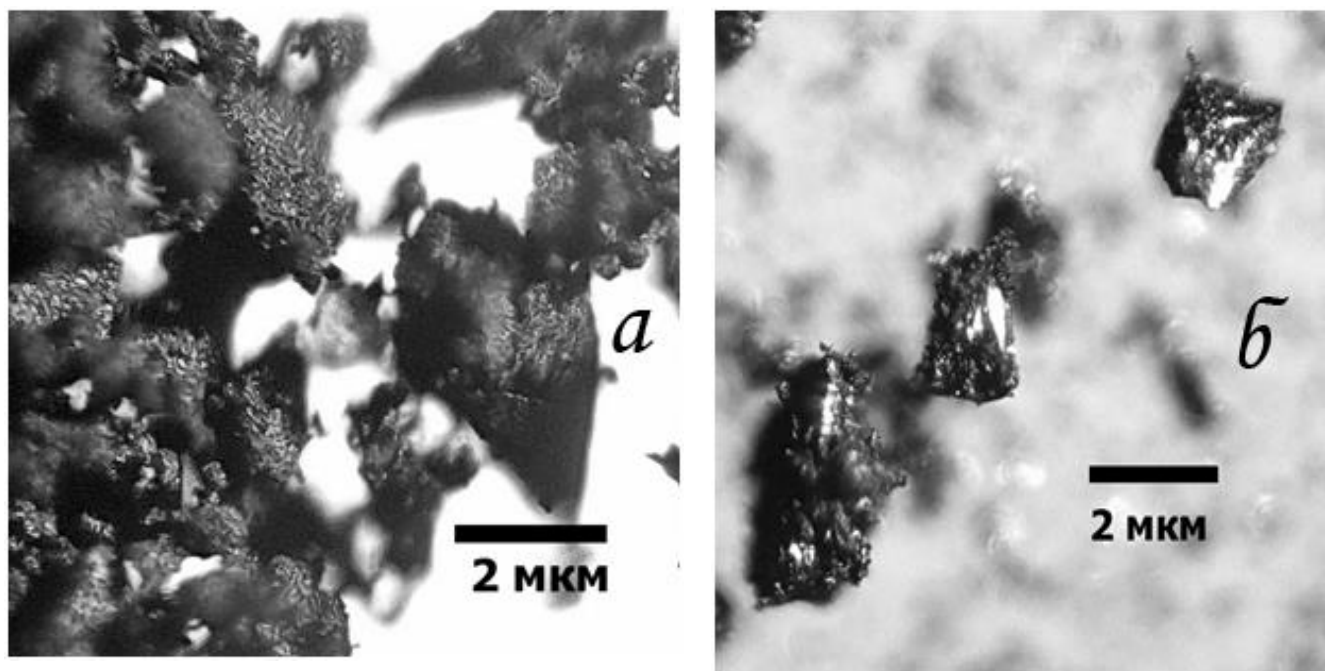
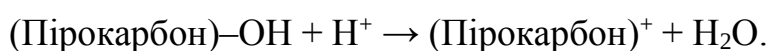


Рисунок 6.1. Мікросвітлини частинок, отримані за допомогою оптичного мікроскопу (а) пірокарбону та (б) антрациту.

Для встановлення впливу рН на значення ζ -потенціалу було отримано висококонцентровані суспензії на основі пірокарбону. Характер кривих залежності ζ -потенціалу від рН для зразків без додавання аніонактивних реагентів є позитивним у діапазоні рН від 2 до 10 (рис. 6.2). Основний механізм виникнення поверхневого заряду можна описати наступним чином:



Зі зниженням рН зростає позитивний заряд поверхні пірокарбону. У сильнокислому середовищі максимальні значення ζ -потенціалу досягають 30–40 мВ, але занадто низький рН неприйнятний для КВП паливного призначення. Для регулювання властивостей поверхні до складу КВП на основі пірокарбону слід вводити диспергатори на основі АПАР. Поверхнево активний аніон таких сполук адсорбується позитивно зарядженими активними центрами поверхні пірокарбону та ефективно перезаряджає поверхню. За допомогою добавок таких ПАР та

регулювання рН можна досягнути бажаних поверхневих властивостей частинок дисперсної фази.

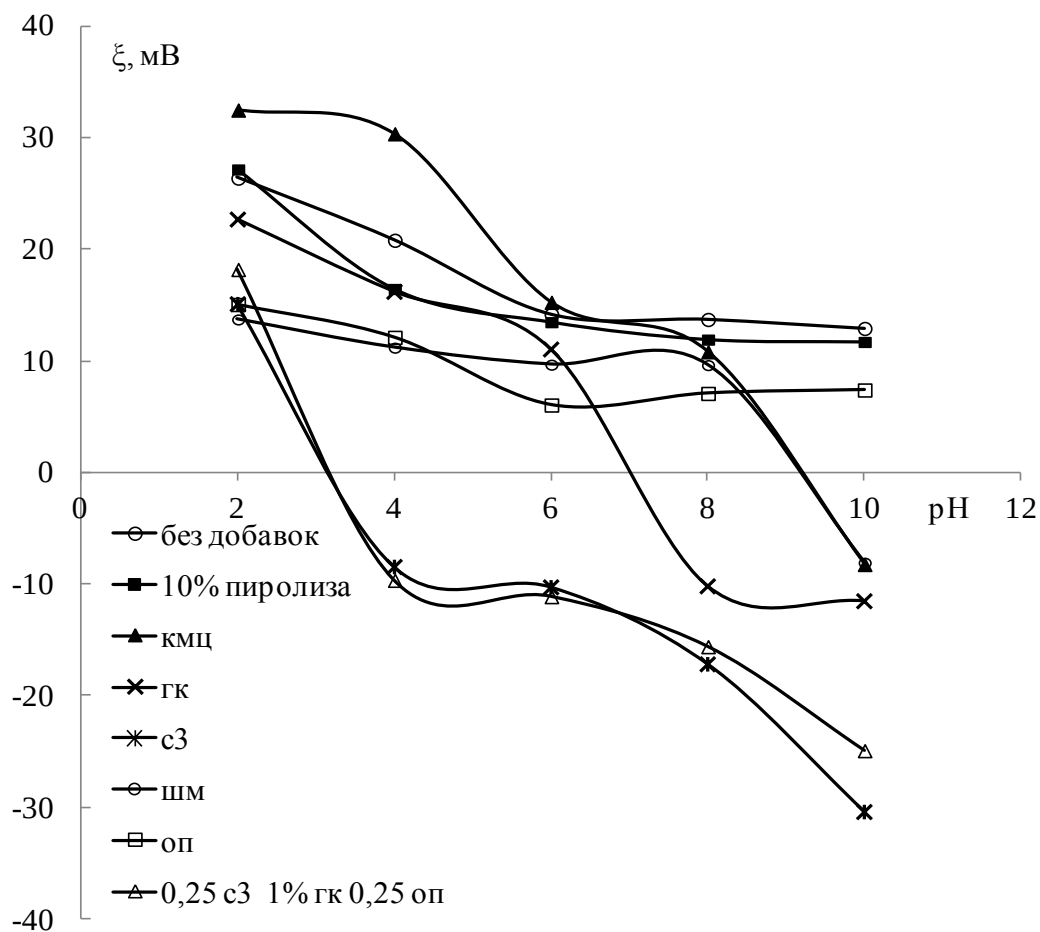


Рисунок 6.2. Залежності ζ -потенціалу КВП на основі пірокарбону піролізу автошин з додаванням різних добавок від рН дисперсійного середовища.

Як показано на рис. 6.2 додавання диспергаторів з аніоноактивними формами викликає зміну знака поверхні пірокарбону з «+» на «-», тим відчутнішу, чим більше значення рН. Це пов'язане зі зростанням дисоціації АПАР та збільшенням поверхневої активності аніонів. Розріджувальний ефект добавок гумінових кислот досягається внаслідок їх адсорбції та гідрофілізації поверхні вуглецевих частинок [384]. Іншою перевагою застосування диспергаторів є формування навколо частинки з адсорбованими ПАР сольватного шару з полярних молекул H_2O . Такий адсорбційно-сольватний шар (рис. 6.3) має пружність та стійкість і також запобігає агрегації частинок пірокарбону та може

забезпечити бажану стабільність КВП навіть при недостатній дії іонно-електростатичного чинника стабілізації [385].

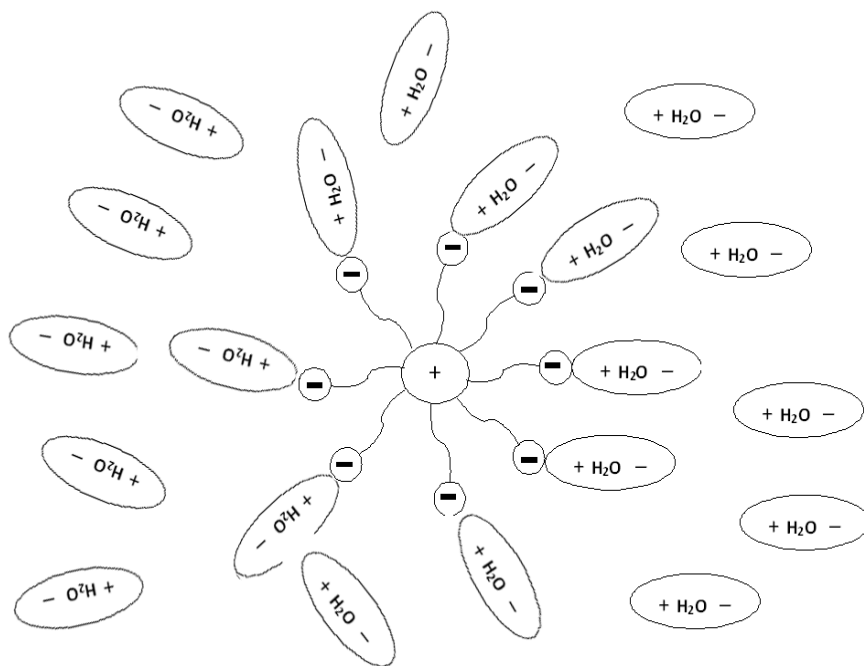


Рисунок 6.3. Формування адсорбційно-сольватного шару навколо частинки пірокарбону у присутності аніонактивних диспергаторів.

У присутності досить великих та розгалужених молекул ПАР та поліелектролітів додатково спрацьовує й стерична стабілізація, пов'язана з необхідністю додаткової енергії на витиснення структурованих шарів води та поліелектролітів з проміжків між частинками [128, 385].

Стабільність суспензій за теорією ДЛФО визначається балансом між силами Ван дер Ваальса, які забезпечують притягування частинок та електростатичним відштовхуванням [1, 2, 53]. Поверхня пірокарбону має гідрофобні властивості (кут змочування $> 90^\circ$), тому класична теорія ДЛФО тут не може бути застосована через відчутне переважання сил притягування через нестабільність змочуваності поверхні частинок дисперсної фази. Для виправлення цього разом із диспергаторами бажано застосовувати змочувачі гідрофобної поверхні. Ряд випробуваних сполук мають як диспергувальні, так і змочуючі властивості.

У початкових експериментах було встановлено, що суспензії з концентрацією пірокарбону $> 40\%$ непридатні до використання через сильне загущення. Такі системи не демонструють ознак плинності під дією помірних τ . Тому для надання їм властивостей стабільної текучості слід використовувати модифікацію за допомогою хімічних реагентів. З метою підбору найбільш ефективних диспергаторів та стабілізаторів для КВП було вивчено вплив різних реагентів з концентрацією $0,5\text{--}2\%$ мас. на динамічну η : ЛСТNa, НФ, КМЦ, С-3, гумат Na. Було показано (табл. 6.1), що КВП мають найменшу η із диспергаторами ЛСТNa, НФ, С-3, інші системи одержали у вигляді пасти із високими значеннями η і не використовувалися в подальших дослідженнях.

Таблиця 6.1. Реологічні властивості КВП на основі пірокарбону технічного

Диспергатор	С пластифікатора, мас %				
	0,1%	0,5%	1%	2%	3%
	η , Па•с				
С-3	1,39	0,69	0,49	0,36	—
ЛСТNa	1,26	0,46	0,33	0,26	—
НФ	—	0,63	0,53	0,39	—
Гумат Na	—	2,00	0,39	0,39	0,39

Одержані залежності η КВП від додавання пластифікаторів із різною концентрацією демонструють, що при підвищенні концентрації диспергаторів до 2% відбувається зменшення η КВП, яка складає $0,26\text{--}0,39$ Па•с.

Як видно з рис. 6.4 криві в'язкості КВП на основі пірокарбону в присутності різних реагентів мають значний прогин в області $\dot{\gamma}$ — $0\text{--}15$ с^{-1} , що вказує на псевдопластичний плин всіх систем. Прогин на даних кривих вказує на утворення структурованої системи, і чим прогин більший, тим більше напруження необхідно

прикласти для руйнування такої структури. Найбільш структурованою системою є КВП з 2% С3 та 0,1% КМЦ.

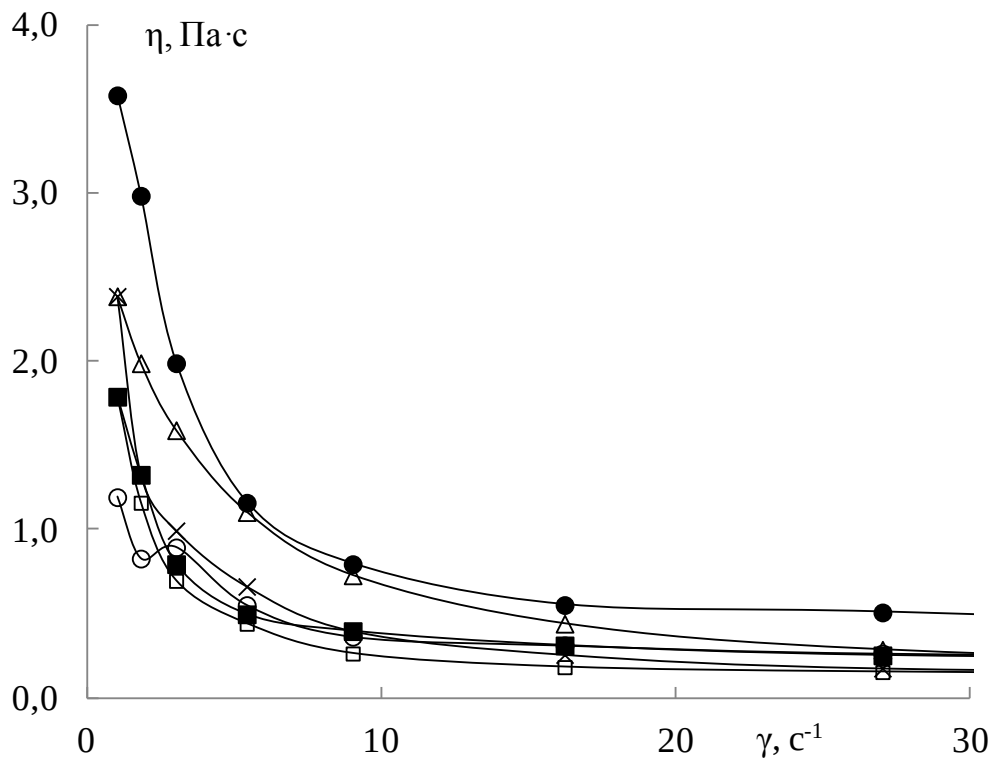


Рисунок 6.4. Криві η КВП на основі пірокарбону при різних значеннях γ для різних диспергаторів (●—2%С-3+0,1%КМЦ, ○—2%С-3, □— 2%ЛСТNa, ■— 2%НФ, Δ— 2% гумат Na, ▲—2% гумат Na+0,1%ОП-10) .

На рис. 6.4 η КВП падає із ростом γ . Для усіх досліджених зразків при досягненні γ 15-20 с⁻¹ структура руйнується і при підвищенні $\gamma > 20$ с⁻¹ набуває ньютонівського плинину. На рис. 6.5 наведено криві в'язкості при поступовому підвищенні та наступному зниженні γ для КВП на основі пірокарбону з різними добавками. Різниця між ефективністю добавок не дуже помітна, але можна відзначити, що найбільше знижує η добавка С-3. Тому подальші дослідження були сфокусовані саме на вивченні цього диспергатора.

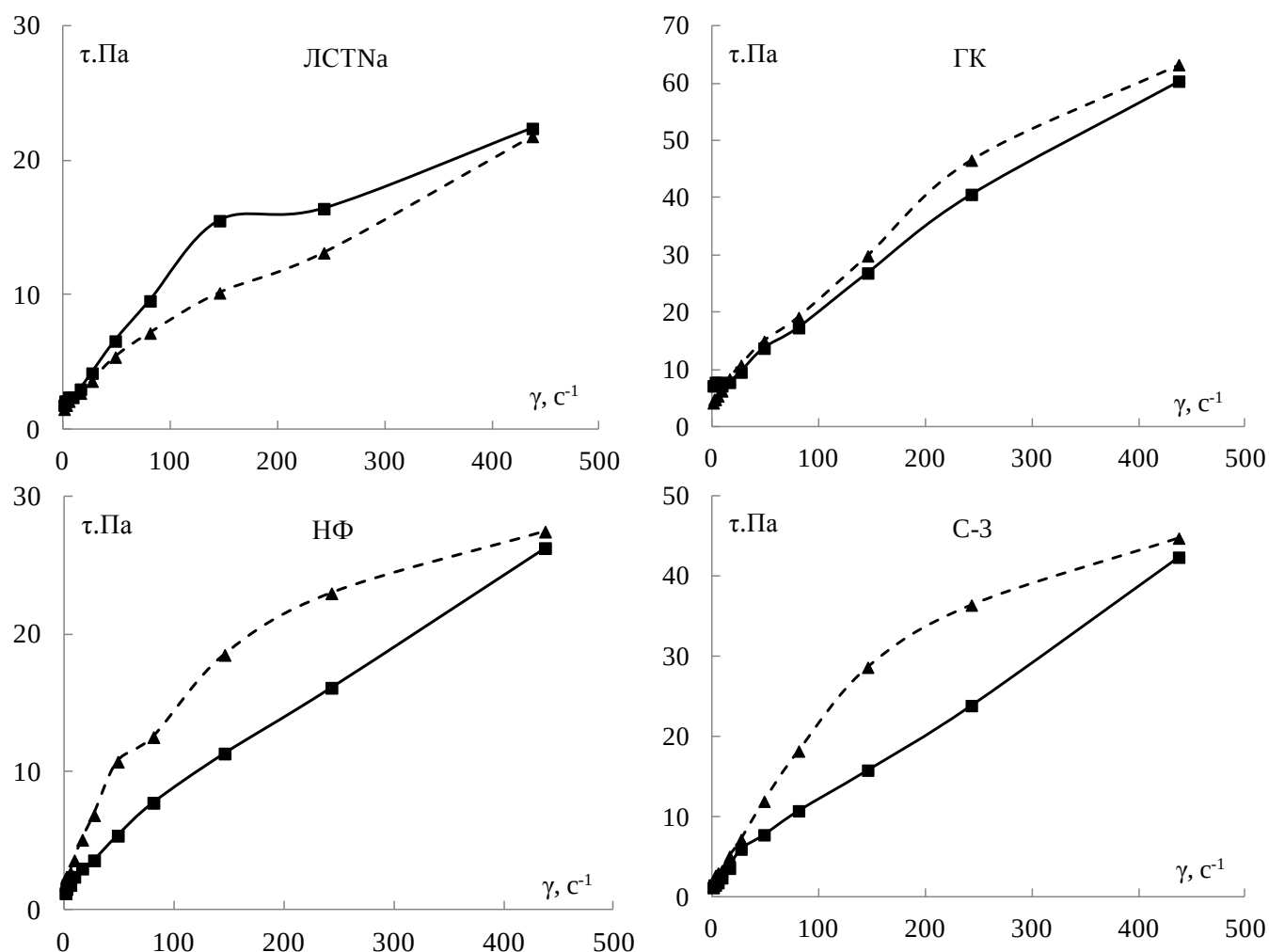


Рисунок 6.5. Криві плинності КВП на основі пірокарбону ($Ст=50\%$) з різними добавками, (пунктирна крива– зростання γ , неперервна крива– спадання γ). $C_{ЛСТNa} = C_{НФ} = C_{ГК} = C_{С-3} = 2\%$.

Для більшості псевдопластичних структур характерною є втрата структурованості під впливом високих γ та відновлення початкової η при знятті високих навантажень та у стані спокою. Це явище тиксотропії характеризується гістерезисом кривих плинності і є характерним для КВП, дисперсною фазою якого є частинки вугілля. Як видно з даних (рис. 6.5) псевдопластичний характер плинну спостерігається для добавок на основі сульфованого нафталінформальдегіду (НФ та С3). До псевдопластичного плинну також можна віднести зразок КВП з ЛСТNa. Для зразка з ГК крива наближена до ньютонівської течії, тобто додавання ГК у систему на основі пірокарбону не призводить до

помітного структурування системи. Поведінка систем при спаданні $\dot{\gamma}$ характеризується майже постійним кутом нахилу реологічної кривої, тобто ньютонівським характером течії [384].

Для КВП при низьких $\dot{\gamma}$ спостерігається псевдопластична течія – тип поведінки неньютонівської рідини, у якої ефективна в'язкість зменшується зі збільшенням швидкості деформації або напруження зсуву.

При низьких швидкостях зсуву міжмолекулярні зв'язки утворюють тимчасову міцну структуру. Це робить КВП помірно в'язкою. При високих швидкостях зсуву ці структури руйнуються, молекули вирівнюються у напрямку течії, що зменшує внутрішнє тертя. В'язкість падає.

На рис. 6.6. наведено залежності ефективної η КВП як функція концентрації добавки С-3, вибраної, як найбільш ефективна. η знижується при зростанні концентрації С-3.

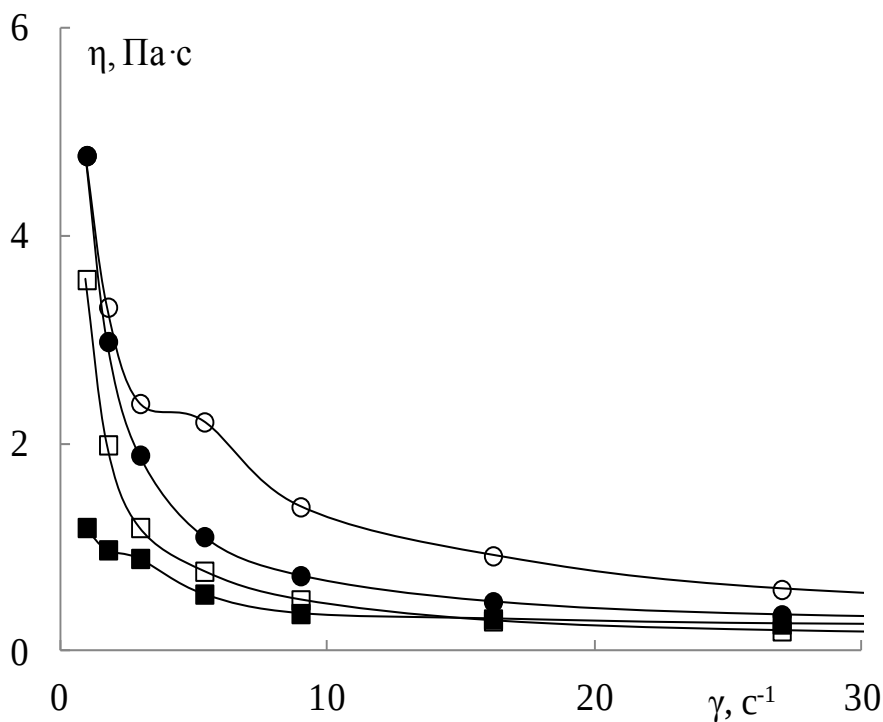


Рисунок 6.6. Криві η КВП при різних значеннях $\dot{\gamma}$ для різних концентрацій диспергатора С-3 (○–0,1%, ●–0,5%, □–1%, ■–2%).

Всі криві вказують на псевдопластичний характер течії систем з С-3. Після досягнення $\dot{\gamma} \sim 20 \text{ c}^{-1}$ псевдопластичний характер плинущу змiнюється ньютоновським. Структура КВП руйнуються. Тому при практичному застосуванні КВП на основі пірокарбону слід уникати дії на суспензію занадто високих механічних навантажень. Реологічні криві для систем з додаванням НФ та С-3 описані рівнянням Освальда де Віля (2.6). Для кривих з С-3 та НФ $n = 0,43$ та $0,68$ відповідно, що характеризує КВП як псевдопластичні. На відміну від систем на основі вугілля, з досить швидким відновленням структури при знятті навантаження зсуву, КВП з пірокарбоном відновлюються значно повільніше і лише у стані спокою, або при невеликих $\dot{\gamma}$ ($< 20 \text{ c}^{-1}$). З практичної думки це означає, що КВП з пірокарбоном значно чутливіші до динамічних навантажень, ніж системи з вугіллям. На відновлення їх зруйнованої структури потрібно значно більше часу. Відомо, що гумати Na використовують як пластифікатор для одержання КВП на основі вугілля різного ступеня метаморфізму, а також пірокарбону [369]. Як видно із табл. 6.2 збільшення концентрації гумату, у межах з 1% до 2% не впливає на текучість і структурну стабільність одержаної КВП і може використовуватись більше як стабілізатор суспензії [384].

Таблиця 6.2. Ефективна η КВП ($C_T=50\%$) на основі пірокарбону технічного при різних $\dot{\gamma}$.

$\dot{\gamma}, \text{ c}^{-1}$	2%С-3	2% ЛСТNa	2% НФ	С-3+0,1 КМЦ	ГК	2%ГК+ОП
	$\eta, \text{ Па}\cdot\text{с}$					
1,0	1,194	1,791	1,791	3,582	2,388	2,388
1,8	0,829	1,161	1,327	2,985	1,327	1,990
3,0	0,896	0,697	0,796	1,990	0,995	1,592
5,4	0,553	0,442	0,498	1,161	0,663	1,106
9,0	0,365	0,265	0,398	0,796	0,398	0,730
16,2	0,313	0,184	0,313	0,553	0,258	0,442

27,0	0,265	0,155	0,254	0,509	0,177	0,287
48,6	0,246	0,135	0,221	0,405	0,147	0,184
81,0	0,225	0,118	0,155	0,369	0,125	0,170
145,8	0,197	0,106	0,127	0,246	0,102	0,139
243,0	0,150	0,068	0,095	0,177	0,088	0,111
437,4	0,102	0,051	0,063	0,138	0,056	0,074

Наявність гумінових кислот призводить до покращення дисперсії високометаморфізованого вугілля та збільшує наповнення вугіллям КВП. Суспензії, приготовані з антрациту, демонструють підвищені значення межі текучості та високу уявну η . У присутності гумінових кислот значення межі текучості зменшуються, а також знижується уявна η . Оскільки окиснене та/або вугілля нижчого класу містить велику кількість гумінових кислот, на реологічну поведінку такого вугілля додавання гумінових кислот помітно не впливає [67].

За відсутності гумінових кислот гідрофобні взаємодії між частинками, очевидно, домінують у системі та призводять до агрегації частинок. За відсутності таких гідрофобних взаємодій гідрофільні частинки стабілізуються електростатичним відштовхуванням і залишаються добре диспергованими у водній фазі.

Як видно з табл. 6.2 всі наведені системи демонструють псевдо пластичний характер плин у при помірних навантаженнях та швидке зменшення η при зростанні $\dot{\gamma}$. При $\dot{\gamma}=9 \text{ c}^{-1}$ η не перевищує 0,8 Па·с. Це є задовільним показником для рідкого суспензійного палива і має резерви до збільшення концентрації пірокарбону у КВП [385].

Дослідження показало можливість утилізації пірокарбону, отриманого у результаті піролізу відпрацьованих автомобільних шин, у композиційне водо вугільне паливо. Системи на основі пірокарбону без добавок не придатні до використання як паливо через загущення, було вивчено вплив добавок стабілізаторів, пластифікаторів та диспергаторів на властивості КВП. Як добавки

застосовували карбоксиметилцелюлозу, лігносульфонат Na, НФ, С-3 – продукти конденсації β -нафталінсульфоїкислоти і формальдегіду, гумінові кислоти. Встановлено, що поверхня не модифікованого пірокарбону позитивно заряджена у діапазоні рН 2-10. Додавання реагентів викликає зміни поверхневого заряду пірокарбону та перезарядження поверхні. Показано, що найкращі результати при застосуванні у рецептурах КВП має добавка С-3 у концентрації 2%. Ефективна η отриманих суспензій при $\gamma = 9\text{с}^{-1}$ не перевищує 0,8 Па·с. Це дозволяє використовувати отримані КВП у якості рідкого суспензійного палива.

6.2 Властивості композиційного палива на основі сумішей антрациту та пірокарбону.

Пірокарбон – продукт перероблення покришок піролізом є одним із доступних вторинних карбоновмісних матеріалів [381, 382]. У цьому процесі складники гуми перетворюються на суміш летких та рідких продуктів термодеструкції. Твердим залишком піролізу є пірокарбон, який утворюється приблизно у 30% кількості від маси вихідної сировини. Пірокарбон в основному складається з аморфного вуглецю, має низький вміст мінеральної компоненти та може застосовуватись як сировина для виготовлення КВП.

Перевагами КВП у порівнянні з брикетами та біогазом є можливість його застосування у мобільних енергогенеруючих агрегатах типу двигунів внутрішнього згоряння без суттєвої зміни їх конструкції. Для успішного застосування у цій якості КВП повинно відповідати ряду технологічних властивостей. Воно повинно мати прийнятну η бути агрегативно та седиментаційно стійким протягом тривалого часу. Для використання як дизельне пальне КВП повинно мати низький вміст мінеральних включень, які чинять абразивну дію на елементи паливної апаратури. На додачу, КВП повинно досить легко займатись, мати достатню калорійність та низький викид попелу.

Ці проблеми можна вирішити введенням до КВП організовмісних відходів, підвищенням концентрації твердої компоненти та використанням низькозольних карбоновмісних наповнювачів. Висококонцентроване водовугільне паливо можна отримати при дотриманні бімодального розподілу частинок твердої фази. Перспективними у цьому плані є суміші на основі антрациту та пірокарбону. Антрацит як найбільш метаморфізований сорт вугілля має високий вміст вуглецю та низьку зольність. Однак через низький вміст летких складників суспензії на базі антрациту погано запалюються, а через високу у порівнянні з іншими сортами вугілля густину, частинки антрациту схильні до седиментації. Через високий ступінь дисперсності, наявність значної кількості субмікронних частинок та значно вищу в порівнянні з антрацитом пористість пірокарбон доцільно використовувати в якості добавки при виготовленні композиційного водовугільного палива. Додавання пірокарбону повинно забезпечувати бажаний розподіл частинок для отримання бажаної концентрації та стабільності, а присутність органічних речовин у дисперсійному середовищі дозволить підвищити запалювальність та енергетичну цінність КВП. Ще однією перевагою дрібнодисперсного карбону є його каталітична активність, яка результується у покращенні ступеня вигорання палива та зменшенні шкідливих викидів (CO , SO_x , NO_x).

Виходячи з цього було досліджено можливості використання пірокарбону технічного у складах КСП в якості вуглецьвмісного енергоносія для часткової або повної його заміни дефіцитного вугілля. Також проведено дослідження природи поверхні пірокарбону, рН дисперсійного середовища та вивчено вплив різних пластифікаторів та стабілізаторів на реологічні властивості КСП на основі пірокарбону технічного. Для регулювання реологічних властивостей та стабілізації КСП застосовують добавки хімічних реагентів (диспергаторів, пластифікаторів, стабілізаторів) [368, 369].

Гранулометричний склад пірокарбону (Р) та антрациту (А) наведено на рис. 6.7. Основна частина антрациту має розміри в інтервалі 30–100 мкм. Частинки

пірокарбону мають розмір в межах < 30 мкм. Отримані дисперсні системи дають змогу досягти полімодального розподілу частинок дисперсної фази, найбільш бажаного для КВП, не застосовуючи додатковий помел. Для кількісної оцінки впливу іонно-електростатичного фактора стабільності застосовують визначення ξ -потенціалу. Антрацит характеризується високим ступенем метаморфізму та відносно однорідною поверхнею, яка переважно складається з поліконденсованих ароматичних структур з невеликим порівняно з менш метаморфізованим вугіллям числом функціональних груп.

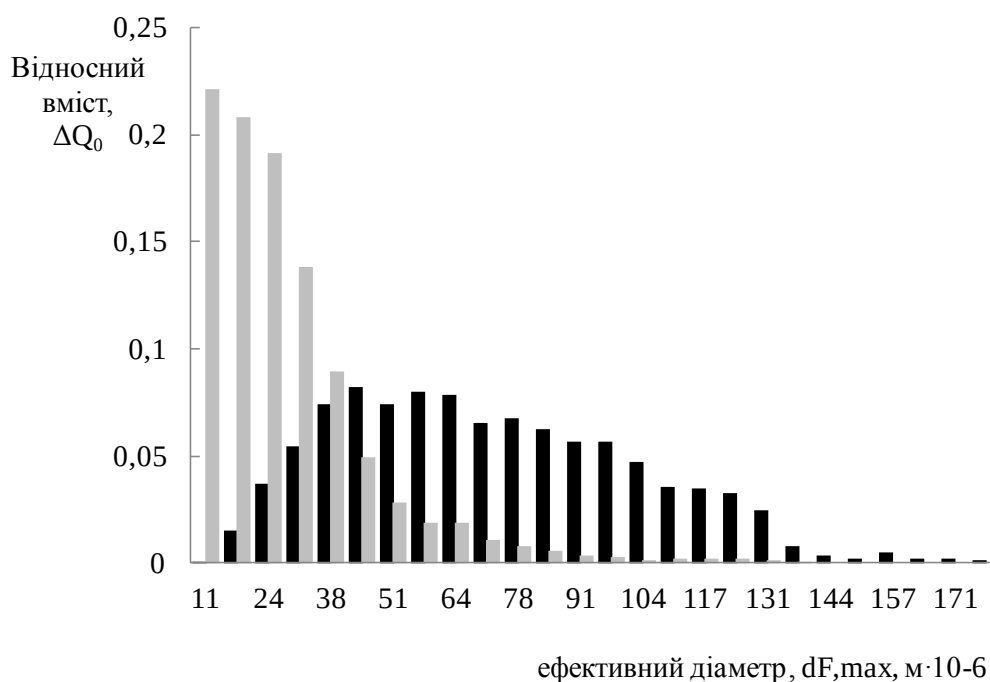


Рисунок 6.7. Гранулометричний склад антрациту (чорні стовпчики) та пірокарбону (сірі стовпчики), використаних для приготування КВП.

Поверхня пірокарбону складається із сажоподібних структур із неупорядкованими графітовими шарами. Однак, через високу та розгалуженість поверхні та пористість пірокарбону він схильний до адсорбції компонентів дисперсійного середовища. У сильноокислій області заряд поверхні антрациту та пірокарбону позитивний через адсорбцію H^+ – іонів з дисперсійного середовища. При зростанні рН зростає дисоціація поверхневих функціональних груп – донорів

H⁺ – іонів, вище рН 3,5 - 4,5 заряд поверхні антрациту стає негативним. Але абсолютні значення ξ -потенціалу для антрациту у діапазоні рН 4-8,7 не перевищують 30 мВ (рис. 6.8). Для пірокарбону характерним є позитивний ξ -потенціал в усьому дослідженому діапазоні, оскільки свіжовиготовлений пірокарбон практично не містить оксигенвмісних груп. Введення до складу КВП диспергатора С-3 зміщує ξ -потенціал у негативну область. Цей зсув зростає зі зростанням рН дисперсійного середовища через посилення дисоціації та утворення аніонної форми диспергатора. Системи з додаванням диспергатора характеризуються зміщенням ізоелектричної точки у більш кислу область.

Зазвичай якщо ξ -потенціал частинок перевищує 25-30 мВ, їх поверхню відносять до сильно зарядженої, і системи, що містять такі частинки, як правило, є агрегативно стійкими. Однак це справедливо для систем з частинками, густина яких не дуже відрізняється від густини розчину та з розмірами менше ніж 1 мкм. Для більших частинок стабільність визначається не тільки конкуренцією теплових (броунівським рухом) та електростатичних сил, а й гравітаційним фактором [309].

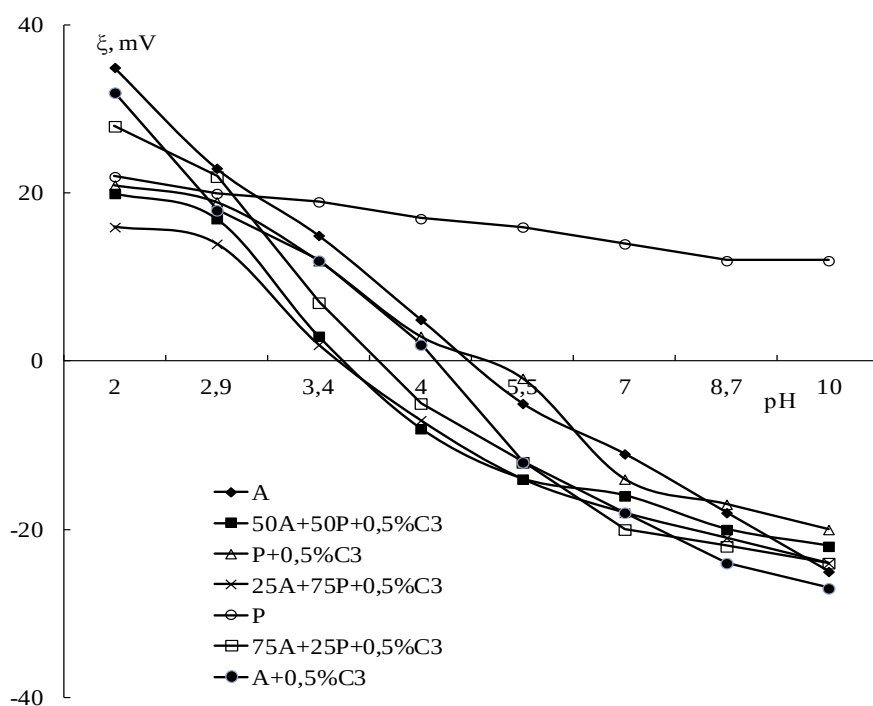


Рисунок 6.8. Зміни ξ -потенціалу для різних систем залежно від рН дисперсійного середовища.

Седиментація великих частинок викликає втрату агрегативної та седиментаційної стабільності менших частинок. Крім того, у концентрованих дисперсних системах з субмікронними частинками відбувається взаємне перекривання та деформація ПЕШ. Як було показано в роботі [310], 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 їх радіус та збільшується при зростанні ξ -потенціалу. Але для висококонцентрованих систем, де ПЕШ різних частинок перекриваються, це як правило не визначає поведінку систем [310]. Для частинок мікронних та субмікронних розмірів де довжина ПЕШ співрозмірна вимірам частинки, теоретичні моделі, які базуються на описах тонкого та протяжного ПЕШ не завжди демонструють відповідність їх з експериментальними результатами та передбачити реологічну поведінку КВП [87]. Для стабілізації таких систем слід вводити добавки реагентів, та емпірично вивчати особливості седиментації та плинину.

КВП, виготовлені з антрациту грубодисперсного помелу без додавання модифікаторів та високодисперсного вуглецю мають задовільні значення ефективної η (0,78-0,96 Па·с, рис. 6.9), але седиментаційно нестійкі (табл. 6.3). Їх стабільність складає 0,2 – 0,25 доби, чого зовсім недостатньо. Як показано (рис. 6.10) ефективна η зразків КВП найменша у системи 75% антрациту – 25% пірокарбону, тобто у цьому випадку переваги полімодального розподілу частинок реалізовані найкраще. Подальше зростання концентрації пірокарбону у КВП веде до значного загущення системи. Тобто вміст пірокарбону $> 50\%$ є надлишковим і результується у надмірній η КВП. Криві плинину усіх досліджених КВП мають значний прогин в проміжку $\gamma - 0-30 \text{ с}^{-1}$, що вказує на те, що всі системи мають псевдопластичний характер плинину. Прогин на даних кривих вказує на утворення структурованої системи та чим прогин більший, тим більше напруження необхідно прикласти для руйнування такої структури.

Таблиця 6.3. Седиментаційна стабільність змішаних систем.

Склад	St, доби
A	4
75A-25P	8
50A-50P	14
25A-75P	>16
P	2.5

Чисельними методами можна отримати емпіричні вирази, але границі їх застосування обмежуються конкретним реологічним об'єктом. Навіть незначні зміни одного з параметрів колоїдної системи можуть цілком перевернути спостережувану реологічну поведінку.

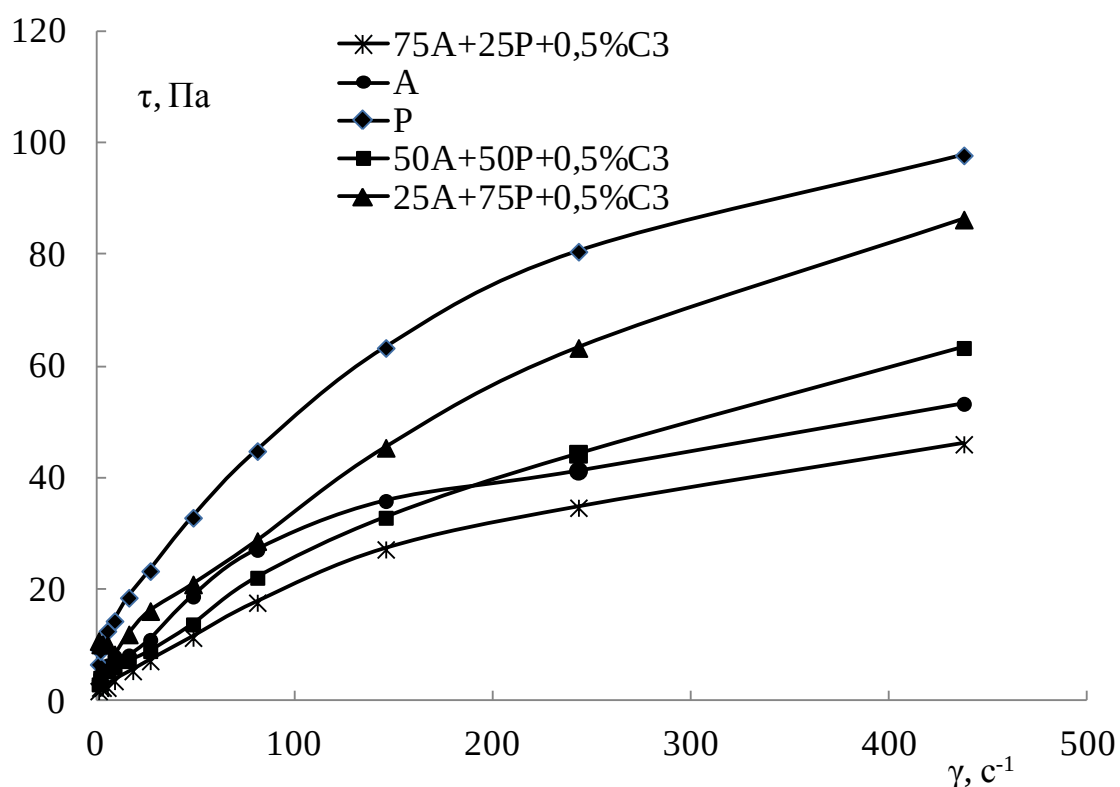


Рисунок 6.9. Діаграми плинності КВП з різним складом. А – антрацит, П – пірокарбон, цифри показують % вміст компоненти.

Додавання більш дрібнодисперсної фракції до частинок з унімодальним розподілом може вести до зниження η концентрованих дисперсій. На жаль для анізотропних частинок у висококонцентрованих суспензіях аналітичних виразів, котрі задовільно передбачували б η немає. Для кожних конкретних випадків Це наслідок того, що забезпечення стабільності КВП пов'язане з високою концентрацією частинок, взаємодією диспергатора з частинками дисперсної фази, що супроводжується модифікацією-ліофілізацією поверхні та формуванням просторової сітки, де частинки зберігають обмежену рухливість, але стійкі до агрегації та седиментації. На рис. 6.9 видно, що η усіх досліджених КСП спадає зі зростанням $\dot{\gamma}$ до $15-20 \text{ c}^{-1}$.

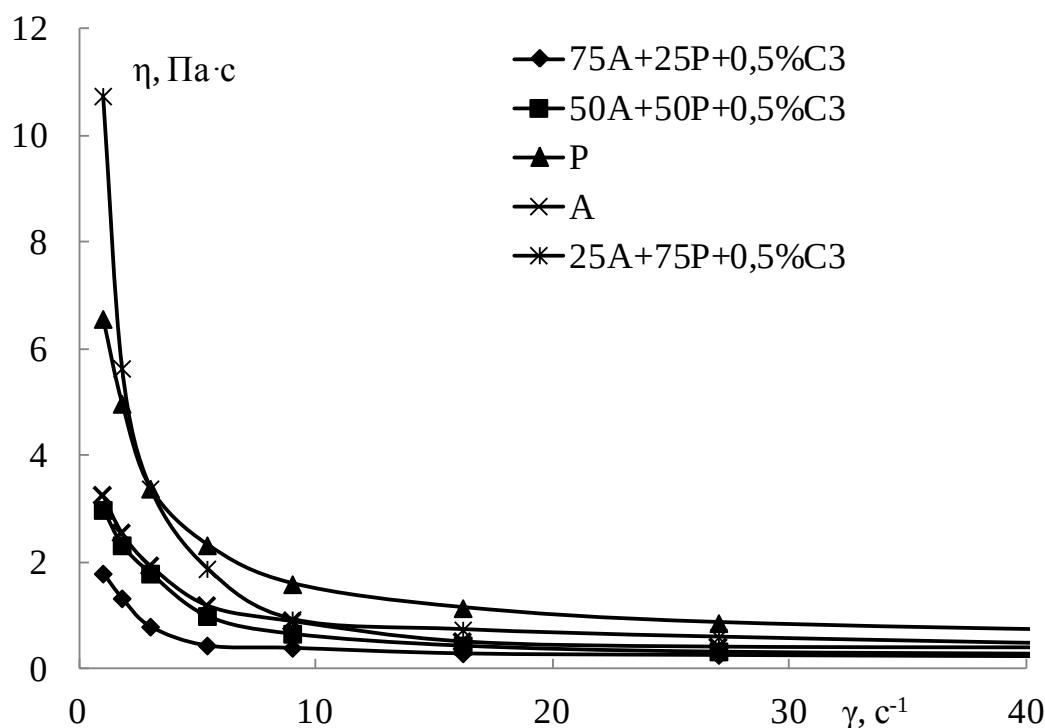


Рисунок 6.10. Криві залежності η КСП від швидкості зсуву ($\dot{\gamma}$) з різними диспергаторами.

Подальше зростання проходить при майже сталих значеннях η . Перехід до ньютонівського характеру плинності пов'язаний з різким превалюванням розривів контактів, викликаних динамічними факторами, над контактними взаємодіями та втратою структурованості. Найнижчу η має система 75A-25P. Її η менша, ніж у

системі на чистому антрациті. Підвищення вмісту пірокарбону веде до зростання η . Система 50А-50Р має приблизно таку ж η , як антрацит. Системи з високим ($> 75\%$) вмістом пірокарбону мають підвищену η . Найвища η у системі на чистому пірокарбоні. Таким чином полі модальний розподіл у системі 75А-25Р забезпечує найнижчі значення η при однаковій концентрації твердої фази.

Як видно з даних табл. 6.3, седиментаційна стабільність змішаних систем значно вища, ніж у систем на чистих антрациті та пірокарбоні. Найкраща стабільність у зразків 50А-50Р та 25А-75Р. Стабільність у випадку комбінованих систем забезпечується завдяки підвищеній η та формуванню просторової сітки з частинок різного розміру та природи.

Для усіх досліджених кривих $n < 1$, що характеризує дані КВП як псевдопластичні. На рис. 6.10 наведено криві плинності при поступовому підвищенні та наступному зниженні γ для КСП з різним вмістом антрациту та пірокарбону. 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 при тривалому зберіганні та механічних стресах. Як видно з кривих плинності (рис. 6.11) при спаданні γ до $100-50 \text{ с}^{-1}$ структура усіх досліджених КВП відновлюється, тобто всі вони є тиксотропними. З погляду практики це означає, що КВП на основі сумішей антрациту та пірокарбону відновлюють механічні властивості після зняття навантажень. Це може бути перевагою при транспортуванні та зберіганні КВП. Дослідження показало можливість утилізації пірокарбону, отриманого у результаті піролізу відпрацьованих автомобільних шин, у композиційне водовугільне паливо.

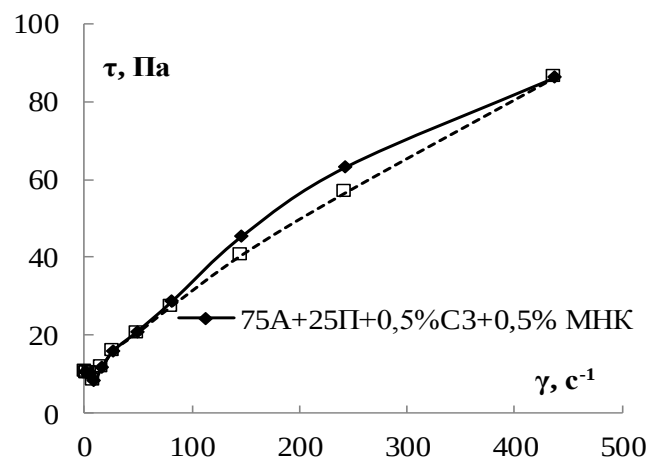
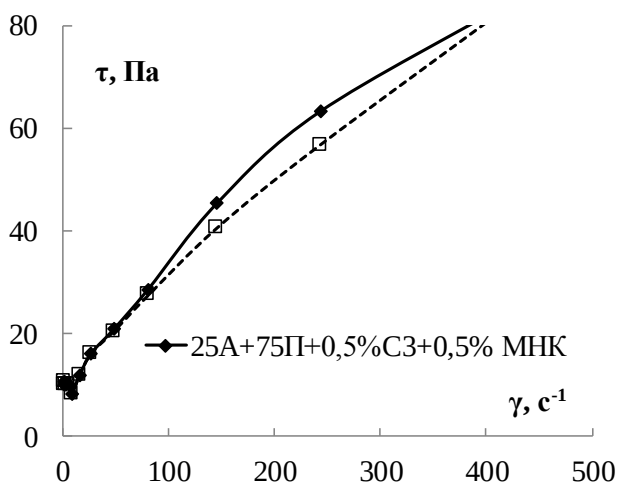
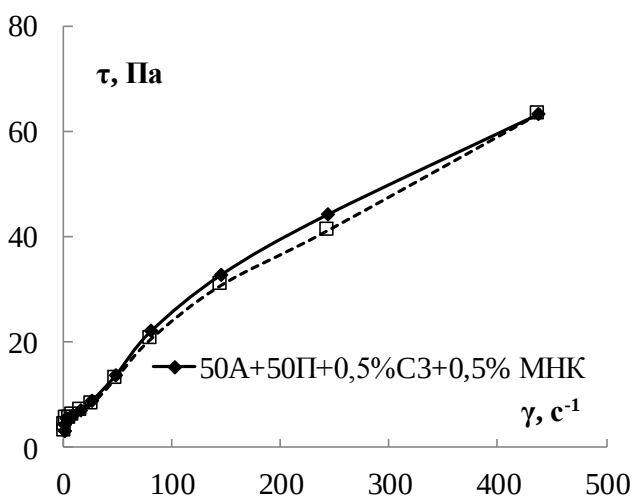
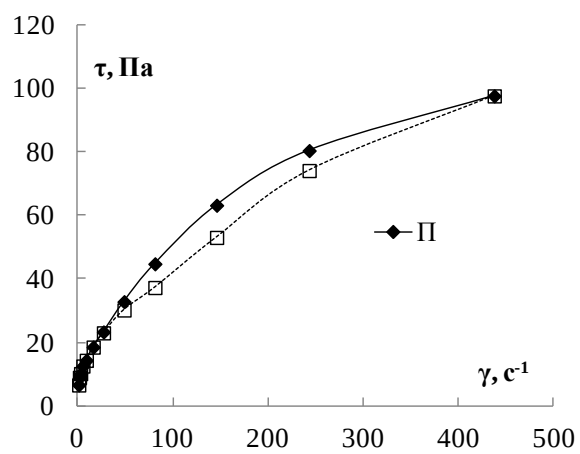
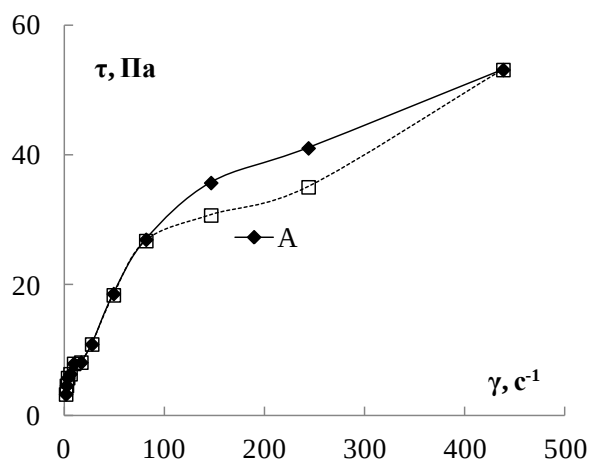


Рисунок 6.11. Криві плинущості КВП ($\sigma_{\text{т}}=60\%$) на основі антрацитів (А) та пірокарбону (П) та їх сумішей з добавками 2% МНК та 0,5% С-3 (неперервна крива – зростання $\dot{\gamma}$, пунктирна крива – спадання $\dot{\gamma}$).

Оскільки встановлено, що системи на основі пірокарбону без добавок не придатні до використання як паливо через загушення, було вивчено вплив добавок стабілізаторів, пластифікаторів та диспергаторів на властивості КВП. Добавками слугували карбоксиметилцелюлоза, лігносульфонат Na, НФ, С-3 – продукти конденсації β -нафталінсульфокислоти й формальдегіду, гумінові кислоти. Встановлено, що поверхня не модифікованого пірокарбону має позитивний заряд поверхні у діапазоні рН 2-10. Додавання реагентів викликає зміни поверхневого заряду пірокарбону та перезарядження поверхні. Показано, що найкращі результати при застосуванні у рецептурах КВП має добавка С-3 у концентрації 2%. Ефективна η отриманих суспензій при $\dot{\gamma} = 9\text{с}^{-1}$ не перевищує 0,8 Па·с. Це дозволяє використовувати отримані КСП в якості рідкого суспензійного палива з концентрацією твердої фази до 60 % мас.

6.3 Висновки до розділу 6

КВП, виготовлені з пірокарбону без додавання модифікаторів та високодисперсного вуглецю мають задовільні значення ефективної в'язкості (0,78-0,96 Па·с), але седиментаційно нестійкі. Їх стабільність складає 0,2 – 0,25 доби, чого зовсім недостатньо. Подальше зростання концентрації пірокарбону у КВП веде до значного загушення системи. Тобто вміст пірокарбону $> 50\%$ є надлишковим і результується у надмірній η КВП. Тому було виготовлено композиційні КВП, дисперсна фаза яких складалася з антрациту та пірокарбону у різних співвідношеннях. Криві плинності усіх досліджених КВП мають значний прогин в області $\dot{\gamma} = 0-30\text{с}^{-1}$, що вказує на те, що всі системи мають псевдопластичний характер текучості. Прогин на даних кривих вказує на утворення структурованої системи та чим прогин більший, тим більше напруження необхідно прикласти для руйнування такої структури. В'язкість усіх досліджених КСП спадає із ростом напруги зсуву до $\dot{\gamma} 15-20\text{с}^{-1}$. Подальше зростання $\dot{\gamma}$ проходить при майже сталих значеннях η . Перехід до ньютонівського

характеру плинну пов'язаний з різким превалюванням розривів контактів, та втратою структурованості, викликаних динамічними факторами, пов'язаними зі зростанням γ . Найнижчу η має КВП з дисперсною фазою 75% антрациту–25% пірокарбону. Її η менша, ніж у системі на чистому антрациті. Додавання більш дрібнодисперсної фракції пірокарбону до частинок антрациту з унімодальним розподілом спричиняє зниження в'язкості КВП та може бути способом регулювання параметрів суспензії.

7. РЕГУЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГЛИНИСТИХ ТА ГАЛЬВАНІЧНИХ ШЛАМІВ З НИЗЬКОЮ ГІДРАВЛІЧНОЮ ПРОНИКНІСТЮ

7.1 Утилізація відходів з низькою гідравлічною проникністю шляхом електроремедіації

Відпрацьовані адсорбенти на основі глинистих мінералів та активованого вугілля, гальванічні шлами тощо, з погляду колоїдної хімії є висококонцентрованими дисперсіями. Утилізація таких високонаповнених систем досить витратні через високу концентрацію баластних речовин на фоні високої обводненості, багатокомпонентності складу та низького вмісту цільових речовин. З іншого боку такі відходи, зокрема гальванічні шлами, можуть слугувати цінним вторинним джерелом дефіцитних кольорових металів: Cu, Ni, Cr, Co, Zn.

З вищенаведених причин перероблення їх традиційними способами часто неефективне. Гідрометалургійні методи (вилуговування, екстракція) неефективні через низьку проникність шламів, високу концентрацію баластних речовин, складний багатокомпонентний склад. Термічні методи (спалювання, плавлення) енерговитратні та призводять до втрат цінних металів. Перспективним у сенсі утилізації відходів з низькою гідравлічною проникністю є метод електрокінетичної ремедіації, який базується на відомих колоїдно-хімічних феноменах – електроосмосі та електроміграції [105, 106, 186, 187]. Ключовими перевагами є ефективність для іонних та колоїдних форм металів (Cu, Ni, Cr, Zn, Co), можливість вилучення металів без значних енерговитрат та зменшення обсягу відходів після обробки. Однак електроремедіація, особливо у випадку вилучення сполук важких металів, без використання способів інтенсифікації є малоефективною [105, 106, 186].

Широко застосовуваним методом інтенсифікації є застосування добавок мінеральних кислот. Однак у випадку перероблення гальванічних шламів, де основним компонентом є сполуки Fe, їх використання призводить до великої

перевитрати реагентів, та одержання розчинів з високою концентрацією сполук Fe^{3+} та Fe^{2+} . При подальшому електролізі осадження металів високої чистоти з такого електроліту дуже утруднюється. З іншого боку, домішки Cu дуже небажані при металургійній утилізації шламів, як такі, що знижують якість чавуну та сталі. Тому у роботі було вивчено можливість використання як вилуговуючих реагентів органічних кислот. При цьому відбувається як вилуговування, так і зв'язування важких металів у комплексні сполуки з їх наступним вилученням з очищеного середовища. Селективність екстракції металів при цьому значно поліпшується. У літературі описано ряд прикладів використання реагентів такого типу. Найширше застосовується етилендіамінтетраоцтова кислота (ЕДТА), нітрилтриоцтова кислота (НТА) а також деякі інші органічні кислоти та їх солі. Складний характер їх взаємодії зі сполуками важких металів, зокрема Cu при різних значеннях рН та концентрації металу обумовлюють інтерес до всебічного вивчення їх електрокінетичних властивостей.

Як інтенсифікатори електроре mediaції було вибрано тартратну та цитратну кислоти та їх солі, як досить доступні та ефективні реагенти. З Cu (II) можуть утворювати комплекси й інші оксикислоти (сукцинатна, лактатна, оксалатна, тартратна). Ці реагенти, а також сульфамінова кислота, були використані для порівняння.

Основна частина Fe у шламі знаходиться у вигляді Fe (III). Оскільки основна частина Cu розчиняється вже при $\text{pH} \geq 4$, то регулюючи значення рН можна досягнути практично повного вилучення цільового компонента (Cu) без значних витрат реагентів на розчинення сполук Fe (III) чому сприяють також і буферні властивості органічних кислот.

При додаванні розчинів кислот у катодну камеру їх позитивний вплив обмежується підтриманням оптимального значення рН внаслідок зв'язування OH^- – іонів, які генеруються на катоді. рН в об'ємі шламу доводили до 4 і протягом експериментів тривалістю 8 год величина рН знаходилась у межах 3,85 – 4,34, що сприяє селективному вилуговуванню Cu у присутності Fe (III). Ступінь вилучення

Cu значно підвищується у порівнянні з ремедіацією без використання кислот. Вже після 8 годинної обробки понад 90 % Cu мігрує у катодну камеру та у прикатодний шар шламу, в той час, коли без застосування інтенсифікаторів частка перенесеної Cu не перевищує 30-35 %. Cu транспортується у катодну камеру де осаджується у вигляді компактного осаду. За 24 години з використанням органічних кислот-інтенсифікаторів зі шламу вилучається 94-96 % Cu. У присутності аніонів органічних кислот Cu (II) формує з ними комплекси, з яких осаджується на катоді. Значна поляризація катодного процесу при осадженні Cu з комплексних сполук суттєво збільшує розсіювальну здатність електроліту при збереженні досить високого виходу за струмом (94,8 – 98,1%). Високим виходам Cu за струмом сприяє і невисока катодна густина струму (0,48 А/м²). Тому такий спосіб може бути рекомендовано для детоксикації шламу з одночасним одержанням катодної Cu хорошої якості. Результати розподілу Cu після очищення представлені на рис. 7.1.

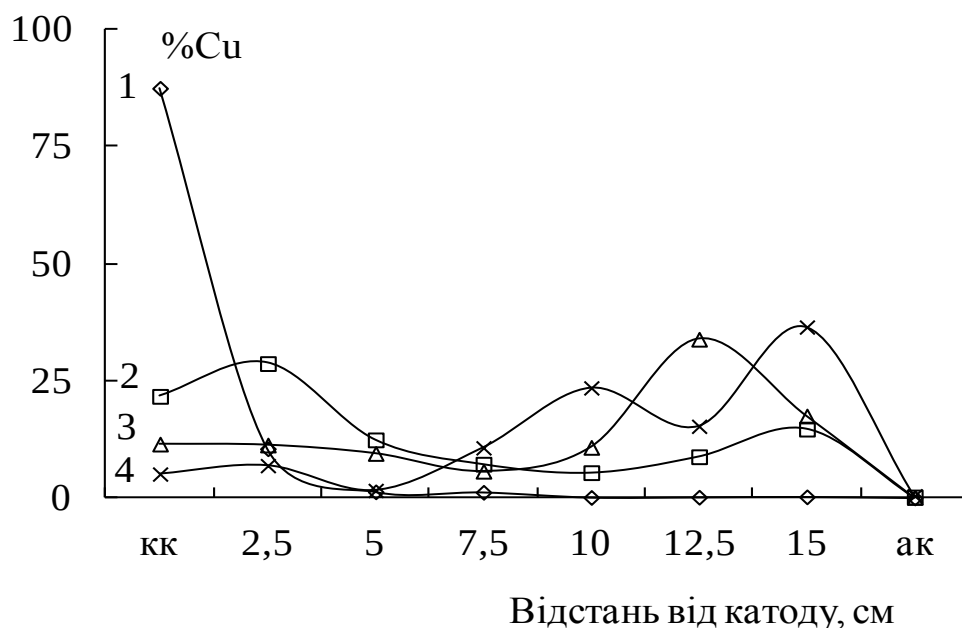


Рисунок 7.1. Розподіл Cu по довжині установки після електрокінетичної очистки гальванічного шламу тривалістю 8 годин з використанням лимонної кислоти та цитрату натрію залежно від рН. 1– рН=2. 2 –рН=4,5. 3 – рН=6,8. 4 – рН=8,2.

При використанні H_3Cit враховувалась її здатність утворювати комплекси різного складу залежно від рН середовища. Оскільки цитрат-іон при різних значеннях рН дає комплекси з Cu (II) різного складу то вивчення електроремедіації вели при рН 2 (H_3Cit), 4.5 (ацетатна буферна суміш), 6.8 (NaH_2Cit) та 8.2 (Na_2HCit). Цитратну кислоту і цитрати натрію вводили безпосередньо в шлам. Як показано на рис. 7.1 при зростанні рН збільшується доля Cu , що транспортується у вигляді аніонних цитратних комплексів. При цьому для збільшення ступеня видалення Cu слід застосовувати значний надлишок лимонної кислоти або цитратів, оскільки цитратні комплекси Cu не є достатньо стійкими. Використання такого способу може бути виправдане тільки як засіб небажаного зниження рН шламу. Перевагою способу є можливість видалення Cu у широкому діапазоні рН. Як показано раніше, Cu з цитратних комплексів вилучається у вигляді компактного катодного осаду з високим виходом за струмом (92,7 – 95,2 %) [387].

Таким чином, карбонові кислоти та їх солі, зокрема цитрати, суттєво підвищують селективність вилучення Cu при збереженні високих катодних виходів за струмом, та можуть застосовуватися як інтенсифікатори при електроремедіаційній утилізації гальванічних шламів с метою зниження їх токсичности с одночасним вилученням важких металів. В перспективі, шлами, після електрокінетичної обробки, можуть бути використані як сировина для чорної металургії.

7.2 Комплексна переробка промислових стічних вод, які містять кольорові метали

Розчини після електрокінетичного вилуговування гальванічних шламів часто незручно утилізувати безпосередньо в апараті для електрокінетичної обробки. Причиною є значні розбіжності в оптимальних електрохімічних параметрах електрокінетичного вилучення та електроосадження катодного

металу. Особливо це стосується таких металів як Zn та Ni [192, 388, 390, 391]. Їх електроосадження значно чутливіше до концентрації, рН та складу розчину на відміну від вилучення Cu [188, 387–391]. Тому слід використовувати поєднання різних методів переробки. Скидання в каналізацію чи в природні водойми таких рідких відходів призводить до забруднення важкими металами. Тому на цих підприємствах використовуються різноманітні методи очищення води від важких металів (іонний обмін, зворотний осмос, електродіаліз, ультрафільтрація, сорбційні методи та їх комбінації) [383, 392]. Найбільш екологічно обґрунтованими та економічно доцільними є сорбційні та мембранні методи, однак вони надзвичайно чутливі до присутності у воді органічних забрудників [392].

Поряд з важкими металами в стічних водах присутній широкий спектр органічних речовин (мийних, знежирювальних засобів, розчинників тощо) [393]. Оскільки великі молекули органічних компонентів інактивують поверхню сорбентів, іонообмінних та зворотноосмотичних мембран, необхідне попереднє видалення органічних речовин.

Одним з ефективних засобів для цього є плазмохімічний метод, який широко використовується для деструкції органічних речовин різної природи – барвників, ПАР тощо [394]. Вплив чинників плазмового факела сприяє ефективній деструкції складних органічних речовин, які присутні в стічних водах [395, 396, 396].

Деструкцію органічних речовин стічної води здійснювали в плазмохімічній установці з модифікованим плазмогенеруючим модулем (рис. 2.4) при $I = 21$ А, $U = 21\text{--}24$ В при $f = 50$ Гц. Концентрацію органічних речовин до та після плазмохімічної обробки оцінювали за зміною хімічного споживання O , яке визначали за [196]. Концентрацію іонів Cu^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Fe^{2+} і Fe^{3+} у процесі експерименту вимірювали за допомогою атомно-абсорбційного спектрофотометра Shimadzu AA6800.

Під час плазмової обробки у розчині утворюються частинки твердого осаду – продуктів деструкції та рекомбінації органічних молекул, присутніх у воді. Структурні характеристики частинок осаду було досліджено на аналізаторі Quantachrome ASiQwin шляхом адсорбції N_2 у діапазоні відносного тиску $0 < P/P_0 < 1$. Площу поверхні ($S_{\text{пит}}$), об'єми пор (V_{pore}) і середній діаметр пор (d_{pore}) частинок осаду оцінювали методом DFT [397].

Утворені після плазмової обробки частинки осаджували на фільтрі, а освітлений розчин подавали в камеру знесолення 5-камерного електродіалізного апарату (ЕДА).

Досліджена стічна вода, яка має ХСК $\sim 7,5$ г $O_2/\text{дм}^3$ (що відповідає приблизно концентрації 10–12 г/дм³) під дією комбінованих чинників – високотемпературної плазми, електродних процесів, активних радикалів, генерованих на електродах, каталітичних ефектів у приповерхневих шарах електродів, високої температури, опромінення та ін. зазнає суттєвих змін у своєму складі.

Після 30 хв плазмохімічної обробки величина ХСК стічної води знижується з 7450 до 450 мг $O_2/\text{дм}^3$, що відповідає зменшенню концентрації розчинених у воді органічних речовин у 17 разів (рис. 7.2).

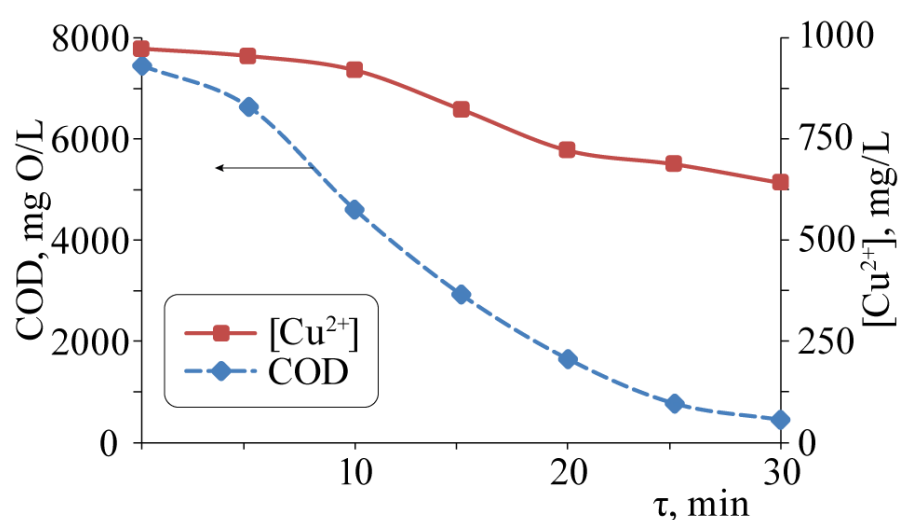


Рисунок 7.2. Зміни ХСК та вмісту Cu^{2+} у процесі плазмохімічної обробки води

При цьому відбувається також відчутне зменшення концентрації Cu^{2+} – з 973 до 642 мг/дм³, тобто на 34% та $(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$ – на 20%. Загальна мінералізація вхідної стічної води за сухим залишком після виходу з плазмового реактора зменшується з 2,94 г/дм³, до 2,05 г/дм³, тобто на 30% (рис. 7.2).

Механізми, які відповідають за окисні процеси, залежать від природи органічних речовин, а також мінерального складу розчину. Одним з важливих чинників розкладання органічної речовини є активний кисень, який утворюється в анодному процесі [398, 399]. При електролізі розчинів, рН яких вищий від нейтрального, найбільш вірогідним джерелом анодного кисню є OH^- -іони:



В нейтральних та слабо кислих розчинах вміст іонів OH^- невеликий і не забезпечує необхідної швидкості анодного утворення кисню. Через це з таких розчинів кисень може виділятися внаслідок розряду молекул води:



Переважає той процес, який в даних умовах пов'язаний з меншою витратою енергії. Важливо, що у процесі плазмохімічної деструкції органовмісного розчину відбувається і помітне зниження вмісту міді. Можливо, що деяка частина Cu може відновлюватися на катоді, оскільки у результаті постійної зміни полярності аноди на якийсь час стають катодами.

Слід зазначити, що зі збільшенням часу плазмохімічної обробки у розчині накопичується дрібнодисперсний осад, як фінальний результат розкладу органічної компоненти, і основна частина забруднень конвертується у карбоновмісний осад. Переважна більшість частинок осаду має розміри понад 50 мкм, тому відбувається його швидка седиментація з укрупненням та утворенням конгломератів великого розміру з поступовим накопиченням на дні реактора. Таким чином суттєве зменшення Cu може бути обумовлене, також адсорбцією її сполук на свіжосформованій поверхні твердого осаду. Тобто 34% Cu видалається вже на першому етапі внаслідок зазначених процесів (сорбція осадом, та осадження на катоді). Як бачимо (рис.7.3), ізотерма адсорбції N_2 утвореним

осадам має S-подібну форму і відноситься до IV типу згідно з класифікацією ІЮПАК; невелика петля гістерезису розташована при $P/P_0 = 0,45 \dots 1,0$, що вказує на наявність капілярної конденсації, характерної для пористих утворень в широкому діапазоні розмірів пор [400].

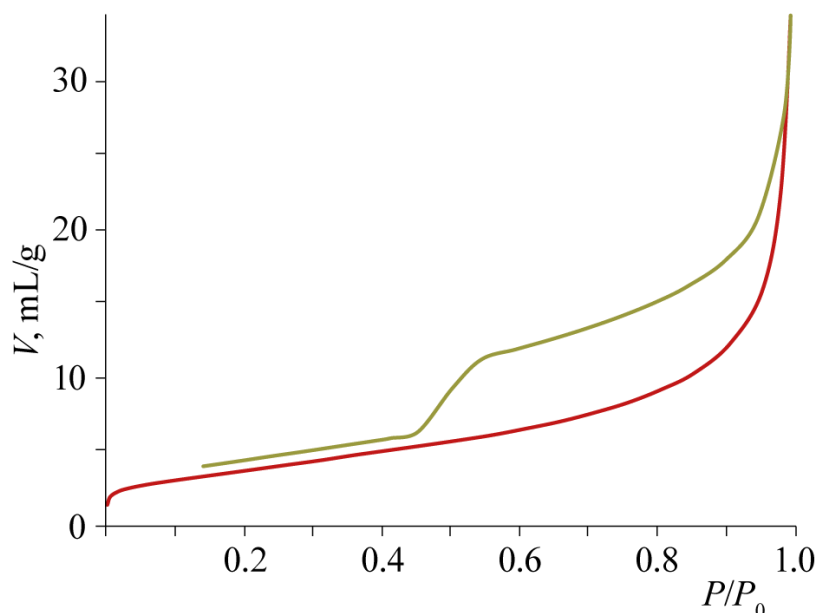


Рисунок 7.3. Ізотерма сорбції N_2 на карбоновмісному осаді, утвореному в результаті плазмохімічної деструкції органічній стічної води

Розрахунки структурно-сорбційних характеристик МНК (табл.7.1) підтверджують, що ця композиція має невеликі питому поверхню ($1,56 \text{ м}^2/\text{г}$) та об'єм пор ($0,0365 \text{ см}^3/\text{г}$) із середнім розміром пор $26,4 \text{ нм}$.

Таблиця 7.1. Структурно-сорбційні характеристики МНК, отримані з аналізу адсорбції N_2

$\rho, \text{ г/см}^3$	$S_{\text{пит}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{pore}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$d_{\text{pore}}, \text{ нм}$
1,12	1,56	0,0365	26,4

Для з'ясування природи адсорбційних центрів, які присутні на поверхні МНК, були зроблені FTIR-спектри за методикою, описаною вище. Як бачимо на

інфрачервоному спектрі (рис.7.4), для карбоновмісного осаду характерна присутність помітної кількості оксигеновмісних груп. Піки в області 1650–1710 cm^{-1} вказують на присутність COOH та $>\text{C}=\text{}$ груп; у проміжку 1100–1300 помітною є присутність OH , $-\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{O}-$ груп.

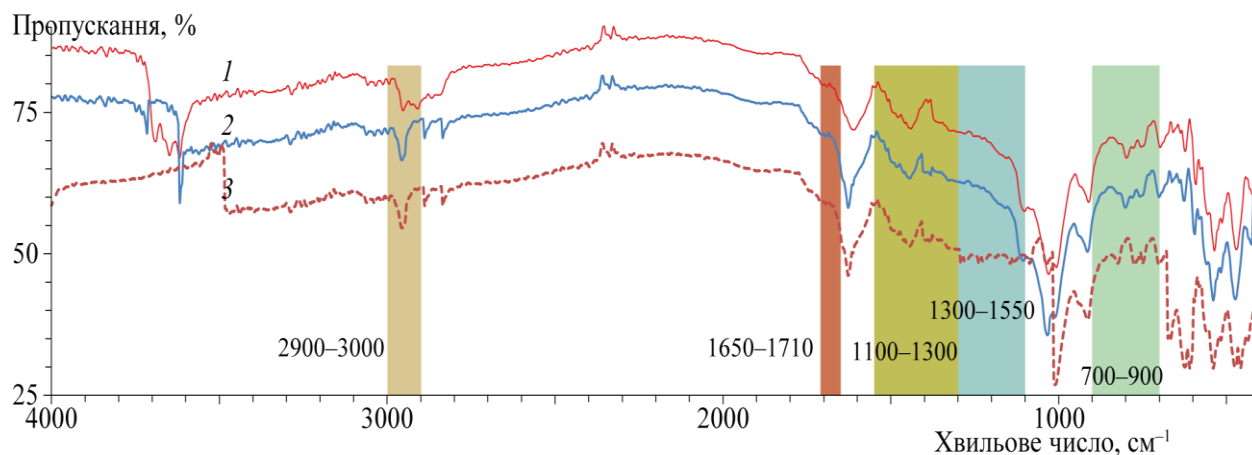


Рисунок 7.4. FTIR-спектр карбоновмісного осаду.

Є піки в діапазонах (1300–1550), (700–900), (2900–3000), котрим відповідає наявність $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}-\text{C}$ груп ароматичних структур [401]. Тобто можна стверджувати, що сформований під дією плазмового факела карбоновмісний матеріал є продуктом окиснення органічних компонент різних класів, має велику кількість некомпенсованих активних центрів та вільних радикалів, які можуть бути використані в процесі сорбції.

Після фільтрування стічної води, обробленої в плазмохімічному реакторі, осад відокремлювали, а фільтрат подавали в камеру знесолення електродіалізного апарату, який було зібрано за схемою (рис. 2.2). Оскільки розчин після плазмової обробки мав досить високі показники ХСК та вмісту Fe й Cu , що може негативно впливати на стійкість мембран, в ЕДА камеру знесолення (2) заповнювали карбоновмісним осадом з метою додаткового очищення розчину від цих домішок у процесі електродіалізу при накладанні електричного струму. ХСК розчину зменшується з 454 до 20 $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$, а солеміст – з 2005 до 210 mg/dm^3 . Концентрат

солей міді збирали в камерах 1 і 2 і відправляли для подальшої переробки. Знесолений розчин такого складу може бути використаний для технічних потреб підприємства. ХСК дорівнював близько $7,5 \text{ г О}_2/\text{дм}^3$ (що відповідає приблизно концентрації розчину $10\text{--}12 \text{ г/дм}^3$).

За такими ж схемами було опрацьовано Zn та Ni -вмісні розчини. Результати підсумовано табл.7.2 [188,192, 387–391].

Таблиця 7.2. Сумарні дані ефективності електрокінетичної утилізації високонаповнених гальванічних шламів з вилученням важких металів.

Елемент	Процес	Вміст елементу у шламі, %	Густина струму, А/м^2	Ступінь вилучення, %	Витрата електроенергії, кВт·год/кг Ме
Cu	ЕК вилуговування оксикислотами	9,8	0,48	94,8 – 98,1	5,7-6,0
	Одностадійне ЕК вилуговування з катодною генерацією H^+ – іона	9,8		99,2	5,0
	Двостадійне ЕК вилуговування з плазмохімічною конверсією на першій стадії	9,8	0,42	33, 1 – перша стадія; 99,2–друга стадія	5,4-5,6
Zn	ЕК вилуговування з катіонобмінним волокном	1,1	0,8-1,2	~80	7,6-7,8
Ni	Одностадійне ЕК вилуговування з катодною генерацією H^+ – іона	1,2	10-12	88,7-90,2	6,8-7,0

Результати експериментів продемонстрували, що ефективність вилучення металів з гальванічних шламів досягає 70–90% залежно від виду металу.

Найкращі результати отримано для Cu, Ni, Zn. Після обробки залишковий шлам може використовуватися у чорній металургії.

7.3 Висновки до розділу 7

Досліджено процес комплексної переробки технічної стічної води, яка містить значні концентрації органо-мінеральних домішок ($10\text{--}12\text{ г/дм}^3$) з ХСК = $7,45\text{ г О}_2\text{/дм}^3$, в тому числі до 1 г/дм^3 іонів міді. Методом плазмової обробки та електродіалізу, було зменшено ХСК розчину з 7450 до $20\text{ мг О}_2\text{/дм}^3$, солевміст з 2940 до 210 мг/дм^3 , концентрацію міді з 973 до 8 мг/дм^3 . Досліджено структурно-сорбційні характеристики карбоновмісного осаду, який утворився в процесі деструкції органічних речовин, присутніх у воді. FTIR-спектр карбоновмісного осаду вказує на присутність гідрофільних груп та велику кількість некомпенсованих активних центрів та вільних радикалів, які можуть бути використані в процесах сорбції. МНК використано як наповнювач камер знесолення електродіалізного апарату, що підвищило ефективність очистки розчину при накладанні електричного струму. Таким чином показано, що електрокінетична утилізація високонаповнених гальванічних шламів є ефективним способом їх переробки.

В перспективі, шлами після електрокінетичної ремедіації та вилучення цінних кольорових металів можуть бути сировиною для чорної металургії.

ВИСНОВКИ

На основі теоретико-експериментальних досліджень розроблено колоїдно-хімічні принципи отримання та керування фізико-хімічними властивостями концентрованих дисперсних систем у середовищах різної полярності, а також науково обґрунтовано підходи до регулювання реологічних властивостей, процесів структуроутворення та стабілізації таких систем.

1. Встановлено, що основним фактором забезпечення стабільності та керованості властивостей високонаповнених плинних дисперсних систем у середовищах різної полярності є формування структурно-механічних бар'єрів, які виникають унаслідок хімічних і фізико-хімічних взаємодій між частинками дисперсної фази та дисперсійним середовищем. Вперше запропоновано й досліджено методи регулювання властивостей концентрованих плинних дисперсних систем поєднанням добавок реагентів та субмікронних частинок, що суттєво підвищує динамічну стійкість сформованої просторової структури до зовнішніх впливів і забезпечує тривалу стабільність висококонцентрованих дисперсій.

2. Досліджено адсорбційні та електроповерхневі властивості вугілля різного ступеня метаморфізму. Встановлено, що у сильноокислому середовищі ($\text{pH} < 3$) всі досліджені зразки вугілля мають позитивний ξ -потенціал, а при $\text{pH} > 4$ заряд стає негативним. Абсолютні значення ξ -потенціалу поверхні вугілля у діапазоні pH 3-8 не перевищують 25-30 мВ, що не забезпечує седиментаційну стійкість анізотропних грубодисперсних систем з частинками $> 10^{-4}$ м. Таким чином виявлено, що іонно-електростатичне відштовхування є недостатнім для стабілізації систем з мікронними частинками вугілля у середовищах різної полярності.

3. Проаналізовано вплив ПАР різної хімічної будови на електроповерхневі та структурно-реологічні параметри КВП. Показано, що для регулювання властивостей композиційного концентрованого водовугільного

палива з анізотропними частинками доцільним є застосування ПАР, механізм дії яких полягає у селективному регулюванні заряду анізотропної вугільної поверхні, підсиленні іонно-електростатичного відштовхування і реалізації стеричної стабілізації завдяки формуванню тривимірної структури.

4. Найкращу стабілізацію КВП забезпечують комбінації диспергаторів на основі сульфованого нафталін-формальдегіду (С-3, Дофен, НФ) з поверхневими модифікаторами на основі сіліційорганічних ПАР. Такі поєднання посилюють дію диспергаторів, підвищуючи стабільність систем у 2–3 рази порівняно з традиційними диспергаторами та у 15–20 разів у порівнянні з системами без добавок.

5. Продемонстровано, що досягнення максимального вмісту твердої фази при збереженні плинності системи неможливе без забезпечення оптимального гранулометричного складу КВП. Бімодальний або полімодальний розподіл частинок у КВП забезпечує вміст твердої фази до 70%, седиментаційну стабільність до 30 діб і ефективну в'язкість 1,20-1,65 Па·с при швидкості зсуву $\gamma = 9 \text{ с}^{-1}$. Ці показники забезпечують високі техніко-експлуатаційні параметри КВП.

6. Встановлено що електрокінетичний потенціал поверхні частинок дисперсної фази КВП на основі вугілля марок Д, Г, П і антрациту у воді та органовмістних дисперсійних середовищах на основі аліфатичних спиртів визначається дисоціацією поверхневих груп вугільної поверхні. Величина ξ -потенціалу у водноспиртових сумішах не перевищує 30 мВ за абсолютною величиною, що недостатньо для електростатичної стабілізації КВП з широким розподілом розмірів частинок дисперсної фази ($1\text{--}250 \text{ м}^{-6}$). Стабільність спиртовугільних суспензій підвищується зі зростанням довжини аліфатичного радикала алкоголю внаслідок екранування поверхні на рівні першого енергетичного мінімуму через зростання η , густини та поверхневої активності алкоголів.

7. Показано, що регулювання властивостей КВП у середовищах різної полярності має специфічні особливості. Додавання алкоголів у дисперсійне

середовище суттєво знижує абсолютну величину ξ -потенціалу, як у сильноокислій, так і в сильнолужній областях, причому це зниження тим істотніше, чим більша довжина аліфатичного радикала спирту. Недостатня величина ξ -потенціалу у водноспиртових сумішах потребує введення добавок реагентів-модифікаторів поверхні для надійної стабілізації властивостей КВП. При їх додаванні суспензія більш стійка навіть у випадку значних коливань знаку й абсолютної величини ξ -потенціалу, оскільки присутність органічних реагентів сприяє утворенню структурно-механічних бар'єрів, що підвищує стабільність КВП.

8. Запропоновано нові способи регулювання властивостей КВП із застосуванням анізотропних субмікронних добавок: електроокисненого графіту, субмікрокарбону, шунгіту та глинистих мінералів. Механізм їх регулювальної дії полягає у вбудовуванні та зміцненні тривимірної просторової структури у КВП. За впливом на покращення стабільності субмікронні добавки розташовуються в порядку: субмікронний карбон > монтморилоніт > гідрослюда > електроокиснений графіт > шунгіт > каолінит. Введення до складу КВП субмікронних добавок підвищує стабільність дисперсії у 2- 5 разів, при збереженні бажаної η 1,2 -1,65 Па·с.

9. Запропоновано, експериментально досліджено та підтверджено метод отримання безпосередньо в дисперсійному середовищі субмікронного карбону шляхом плазмохімічної конверсії органовмісних стічних вод, які використовуються як дисперсійне середовище для КВП. Плазмохімічна деструкція органічних компонентів (ПАР, барвники, гумінові кислоти) дає субмікронні карбонові частинки з високою реакційною здатністю. Синергетичний ефект від одночасного застосування субмікронних частинок і реагентних добавок суттєво покращує експлуатаційні властивості КВП.

10. Показано, що регулювання властивостей та утилізацію кольорових металів з високонаповнених глинистих та гальванічних шламів з низькою гідралічною проникністю доцільно проводити за допомогою електроміграційного транспорту. Спосіб поєднує вилуговування іонів металів

катодно генерованими H^+ -іонами та їх наступне електроосадження на катоді. Ефективність вилучення Ni, Zn і Cu становить 90,2-99,2 %.

11. Виготовлено та апробовано зразки КВП на пілотних промислових установках та доведено можливість використання його як суспензійного палива. Таке паливо має технологічні та екологічні переваги перед традиційним вугіллям та є перспективним замінником традиційних енергоносіїв – нафти та газу, що важливо в умовах дефіциту енергоносіїв в країні.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Derjaguin B., Landau L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Progress in Surface Science*. 1993. Vol. 43, No. 1–4. P. 30–59. URL:[https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90013-L](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-L) (accessed: 03.02.2025).
2. Verwey E.J.W., Overbeek J.Th.G. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids: The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layer*. Amsterdam: Elsevier, 1948. 216 p.
3. The enhancement on rheology, flowability, and stability of coal water slurry prepared by multipeak gradation technology / Hu S. et al. *Energy & Fuels*. 2021. Vol. 35, No. 3. P. 2006–2015. URL:<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03032> (accessed: 03.02.2025).
4. Li P. et al. Study on enhancing the slurry performance of coal–water slurry prepared with low-rank coal. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2015. Vol. 36, No. 9. P. 1247–1256. URL:<https://doi.org/10.1080/01932691.2014.971367> (accessed: 03.02.2025).
5. Prasad V., Thareja P., Pratap M.S. Role of rheology on the hydraulic transportation of lignite coal and coal ash slurries in the pipeline. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. 2022. Vol. 42, No. 4. P. 1263–1277. URL:<https://doi.org/10.1080/19392699.2020.1721482> (accessed: 03.02.2025).
6. Shunxuan H., Yumeng C. Techno-economic feasibility and comparison of coal water slurry concentration on a coal to methanol plant with consideration of carbon capture and storage. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2023. Vol. 45, No. 4. P. 12312–12328. URL:<https://doi.org/10.1080/15567036.2023.2273972> (accessed: 03.02.2025).
7. Rheological properties of dense medium suspension for coal preparation / Zhu X. et al. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*.

2024. Vol. 46, No. 1. P. 958–979.
URL:<https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1763518> (accessed: 03.02.2025).
8. Preparation and rheological properties of oil–water–coal triplex synfuel using petroleum sulfonate as the dispersants / Hong Z. et al. *Fuel Processing Technology*. 2007. Vol. 88, No. 3. P. 221–225.
URL:<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.020> (accessed: 03.02.2025).
9. Guo D., Fan X., Tang J., Jia L. Preparation and rheological properties of heavy oil–coal–water triplex synfuel. *Fuel*. 1997. Vol. 76, No. 9. P. 893–895.
URL:[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00037-9](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00037-9) (accessed: 03.02.2025).
10. De Lorenzi L., Bevilacqua P. The influence of particle size distribution and nonionic surfactant on the rheology of coal water fuels. *Coal Preparation*. 2002. Vol. 22, No. 5. P. 249–264. URL:<https://doi.org/10.1080/07349340215012> (accessed: 03.02.2025).
11. The utilization of sewage sludge by blending with coal water slurry / He Q. et al. *Fuel*. 2015. Vol. 159. P. 40–44. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.071> (accessed: 03.02.2025).
12. Singh H., Kumar S., Kumar M.S. Microwave-assisted rapid upgrading of Indian high ash coal and its blending with untreated coal to improve the slurryability and rheological characteristics of blended slurry. *International Journal of Coal Preparation & Utilization*. 2018. Vol.41, № 10. P. 711–727. URL: <https://doi.org/10.1080/19392699.2018.1515738> (date of access: 03.02.2025).
13. Xie Y., Sun D., Pan S., Xu R. Evaluating the influence of coal particle size gradation on the properties of coal–water slurry. *Powder Technology*, 2024, Vol. 435, 119431. URL: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2024.119431> (date of access: 03.02.2025).
14. Yao D., Zhao H., Chen Z., Liu H. Preparation of high concentration coal water slurry with good fluidity based on preferentially modified ultrafine particle under three-peak grading. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. 2023.

Vol.43, no. 10. P. 1812-1827. URL: <https://doi.org/10.1080/19392699.2022.2139247> (date of access: 03.02.2025).

15. Li Y., Wang Y., Liu X., Zhang L. Effects of particle filling and gradation on the properties of coal-water slurries blended with semicoke. *Powder Technology*. 2023. Vol. 416. Article 118229. URL: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.118229> (accessed: 03.06.2025).

16. Furnas C.C. Grading aggregates – mathematical relations for beds of broken solids of maximum density. *Ind. & Engineering Chem.* 1931. Vol. 23, No. 9. P. 1052–1058. URL: <https://doi.org/10.1021/ie50261a017> (accessed: 03.02.2025).

17. Farris R.J. Prediction of the viscosity of multimodal suspensions from unimodal viscosity data. *J. of Rheology*. 1968. Vol. 12, No. 2. P. 281–301. URL: <https://doi.org/10.1122/1.549109> (accessed: 03.02.2025).

18. Study on the stability of coal water slurry using dispersion-stability analyzer / P.-w. LI et al. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2008. Vol. 36, no. 5. P. 524–529. URL: [https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(08\)60033-x](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(08)60033-x) (date of access: 04.06.2025).

19. Preparation of good fluidity coal water paste based on the modified compartment stacking theory / Q. Wu et al. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. 2024. P. 1–17. URL: <https://doi.org/10.1080/19392699.2024.2382808> (date of access: 04.06.2025).

20. Pandey A., A., Hansdah D., Kumar S. Improving the slurryability of high ash coal by blending anthracite of different particle size range. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. 2023. P. 1–23. URL: <https://doi.org/10.1080/19392699.2023.2229249> (date of access: 04.06.2025).

21. Lionberger R.A., Russel W.B. Microscopic theories of the rheology of stable colloidal dispersions. *Adv. Chem. Phys.* 2007. Vol. 111. P. 399–474. URL: <https://doi.org/10.1002/9780470141700.ch3> (date of access: 03.02.2025).

22. Enhancing packing efficiency in coal water slurry systems through multi-model particle size distribution optimization / B. Zhao et al. *Powder Technology*. 2025.

P. 120729. URL: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2025.120729> (date of access: 04.06.2025).

23. Kumar P., Kumar S. Optimizing the rheological performance of coal water slurry: investigating particle size distribution at higher concentrations. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. 2025. P. 1–13. URL: <https://doi.org/10.1080/19392699.2025.2449994> (date of access: 04.06.2025).

24. Keller D. S., Keller D. V. The effect of particle size distribution on the antithixotropic and shear thickening properties of coal–water dispersions. *Journal of Rheology*. 1991. Vol. 35, no. 8. P. 1583–1607. URL: <https://doi.org/10.1122/1.550246> (date of access: 04.06.2025).

25. Preparation of good fluidity coal water paste based on the modified compartment stacking theory / Q. Wu et al. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. 2024. P. 1–17. URL: <https://doi.org/10.1080/19392699.2024.2382808> (date of access: 04.06.2025).

26. Prasad V., Mehrotra S. P., Thareja P. Influence of additives, particle size, and incorporation of coarse particles on the shear rheology of concentrated Indian coal ash slurries. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2019. Vol. 14, no. 5. URL: <https://doi.org/10.1002/apj.2358> (date of access: 04.06.2025).

27. Study of sodium lignosulfonate prepare low-rank coal-water slurry: Experiments and simulations / L. Li et al. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2020. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.07.064> (date of access: 04.06.2025).

28. Understanding the adsorption behaviors of naphthalene sulfonate formaldehyde in coal water slurry / S. Hu et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. Vol. 628. P. 127245. URL: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127245> (date of access: 04.06.2025).

29. Synthesis of a novel dispersant with topological structure by using humic acid as raw material and its application in coal water slurry preparation / W. Zhang et al. *Fuel*. 2020. Vol. 262. P. 116576. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116576> (date of access: 04.06.2025).

30. The performance and dispersing mechanism of anionic dispersants in slurries prepared by upgraded coal / S. Hu et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020. Vol. 606. P. 125450. URL: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125450> (date of access: 04.06.2025).
31. Kang T.J., Kim C. Y., Hong K. H. Rheological behavior of concentrated silica suspension and its application to soft armor. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011. Vol. 124, no. 2. P. 1534–1541. URL: <https://doi.org/10.1002/app.34843> (date of access: 04.06.2025).
32. Barnes H.A. Thixotropy—a review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 1997. Vol. 70, no. 1-2. P. 1–33. URL: [https://doi.org/10.1016/s0377-0257\(97\)00004-9](https://doi.org/10.1016/s0377-0257(97)00004-9) (date of access: 04.06.2025).
33. M. Mooney. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. *Journal of Colloid Science*. 1951. Vol. 6, no. 2. P. 162–170. URL: [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(51\)90036-0](https://doi.org/10.1016/0095-8522(51)90036-0) (date of access: 04.06.2025).
34. Leong Y.K., Boger D. V. Surface chemistry effects on concentrated suspension rheology. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1990. Vol. 136, no. 1. P. 249–258. URL: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(90\)90095-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(90)90095-6) (date of access: 04.06.2025).
35. Tanaka H., White J. L. A cell model theory of the shear viscosity of a concentrated suspension of interacting spheres in a non-Newtonian fluid. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 1980. Vol. 7, no. 4. P. 333–343. URL: [https://doi.org/10.1016/0377-0257\(82\)80023-2](https://doi.org/10.1016/0377-0257(82)80023-2) (date of access: 04.06.2025).
36. Patlazhan S.A. Effective viscosity theory of a random concentrated suspension of polydisperse hard spheres. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 1993. Vol. 198, no. 3-4. P. 385–400. URL: [https://doi.org/10.1016/0378-4371\(93\)90229-w](https://doi.org/10.1016/0378-4371(93)90229-w) (date of access: 04.06.2025).
37. Ребиндер П.А. Избранные труды. М.: Наука, 1978. 371 с.
38. Israelachvili J.N. Intermolecular and surface forces. 2011. London : Academic press. 706 p.

39. Effect of synthesis parameters on the particle size, composition and colloid stability of polypyrrole-silica nanocomposite particles / S. F. Lascelles et al. *Colloid & Polymer Science*. 1998. Vol. 276, no. 10. P. 893–902. URL: <https://doi.org/10.1007/s003960050326> (date of access: 04.06.2025).
40. Barnes H.A. An Introduction to Rheology. Rheology series 3. Amsterdam : Elsevier, 1989. 201 p.
41. Chong J.S., Christiansen E. B., Baer A. D. Rheology of concentrated suspensions. *Journal of Applied Polymer Science*. 1971. Vol. 15, no. 8. P. 2007–2021. URL: <https://doi.org/10.1002/app.1971.070150818> (date of access: 04.06.2025).
42. Chong H., de Larrard F. The rheology of fresh high-performance concrete. *Cement and Concrete Research*. 1996. Vol. 26, no. 2. P. 283–294. URL: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00213-8](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00213-8) (date of access: 04.06.2025).
43. Jeffrey D.J., Acrivos A. The rheological properties of suspensions of rigid particles. *AIChE Journal*. 1976. Vol. 22, no. 3. P. 417–432. URL: <https://doi.org/10.1002/aic.690220303> (date of access: 04.06.2025).
44. Liu M., Li H. Optimizing coal water slurry concentration via synergistic coal blending and particle size distribution. *Green Processing and Synthesis*. 2025. Vol. 11, no. 1. P. 177–201. URL: <https://doi.org/10.1515/gps-2024-0202> (date of access: 04.06.2025).
45. Blended coals for improved coal water slurries / T.-y. GU et al. *Journal of China University of Mining and Technology*. 2008. Vol. 18, no. 1. P. 50–54. URL: [https://doi.org/10.1016/s1006-1266\(08\)60011-5](https://doi.org/10.1016/s1006-1266(08)60011-5) (date of access: 04.06.2025).
46. Simmon F.J. Developing anthracite coal water slurry fuel. *Fuel and Energy Abstracts*. 1996. Vol. 37, no. 3. P. 88463. URL: [https://doi.org/10.1016/0140-6701\(96\)88463-3](https://doi.org/10.1016/0140-6701(96)88463-3) (date of access: 03.02.2025).
47. Study on the fluidity of ash slag of liquefaction solid product and lignite co-gasification / J. Wang et al. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2021. Vol. 17, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1002/apj.2721> (date of access: 04.06.2025).

48. Energy utilization of direct coal liquefaction residue via co-slurry with lignite: Slurryability, combustion characteristics, and their typical pollutant emissions / S. Gu et al. *Fuel*. 2022. Vol. 326. P. 125037. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125037> (date of access: 04.06.2025).
49. The effect of cationic surfactants on wetting, colloid stability and flotation of silica / L. K. Koopal et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1999. Vol. 151, no. 1-2. P. 15–25. URL: [https://doi.org/10.1016/s0927-7757\(98\)00389-6](https://doi.org/10.1016/s0927-7757(98)00389-6) (date of access: 04.06.2025).
50. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. (IUPAC Technical Report) / A. V. Delgado et al. *Pure and Applied Chemistry*. 2005. Vol. 77, no. 10. P. 1753–1805. URL: <https://doi.org/10.1351/pac200577101753> (date of access: 04.06.2025).
51. Tu Y., Xu Z., Wang W. Method for evaluating packing condition of particles in coal water slurry. *Powder Technology*. 2015. Vol. 281. P. 121–128. URL: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.05.001> (date of access: 04.06.2025).
52. Ise N. Long-range electrostatic attraction between macroions mediated by oppositely charged counterions: Experimental supports, past and present. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1996. Vol. 100, no. 6. P. 841–848. URL: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19961000626> (date of access: 03.02.2025).
53. Spitzer J.J. Electrostatic calculations on colloids with planar and spherical charge distributions. *Colloid and Polymer Science*. 1992. Vol. 270, no. 11. P. 1147–1158. URL: <https://doi.org/10.1007/bf00652880> (date of access: 03.02.2025).
54. Christenson H. K. DLVO (Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek) theory and solvation forces between mica surfaces in polar and hydrogen-bonding liquids. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1984. Vol. 80, no. 7. P. 1933. URL: <https://doi.org/10.1039/f19848001933> (date of access: 04.06.2025).
55. Spitzer J.J. Colloidal interactions: contact limiting laws. double-layer dissociation. and non-DLVO (Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek) forces. *Colloid &*

Polymer Science. 2003. Vol. 281, no.6. P. 589–593. URL: <https://doi.org/10.1007/s00396-002-0836-3> (date of access: 03.02.2025).

56. Churaev N.V. The Relation between colloid stability and wetting. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1999. Vol. 172, no. 2. P. 479–484. URL: <https://doi.org/10.1006/jcis.1995.1278> (date of access: 03.02.2025).

57. Investigations of the forces of interaction of surfaces in different media and their application to the problem of colloid stability / B. V. Derjaguin et al. *Progress in Surface Science*. 1992. Vol. 40, no. 1-4. P. 74–76. URL: [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(92\)90035-g](https://doi.org/10.1016/0079-6816(92)90035-g) (date of access: 04.06.2025).

58. Vincent B. Competitive adsorption of ions and neutral molecules in the stern layer on silver iodide and its effect on colloid stability. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1971. Vol. 37. P.171–176. URL: <https://doi.org/10.1006/jcis.1995.1278> (date of access: 03.02.2025).

59. Boylu F., Dinçer H., Ateşok G. Effect of coal particle size distribution, volume fraction and rank on the rheology of coal–water slurries. *Fuel Process Technol.* 2004. Vol. 85. P. 241–250. URL: [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(03\)00198-X](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(03)00198-X) (date of access: 03.02.2025).

60. Wencheng X. Changes in surface properties of anthracite coal before and after inside/outside weathering processes. *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 313. P. 1–24. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.209> (date of access: 03.02.2025).

61. Surface properties of coal fines in water. Electrokinetics and surfactant adsorption. / Latiff A.L.et al. *Coal Preparation*. 1985. Vol.1, no.2. P. 116–129. DOI: 10.1080/07349348508945543 (date of access: 03.02.2025).

62. Preparing coal slurry from organic wastewater to achieve resource utilization: Slurrying performance and dispersant suitability / J. Liu et al. *Fuel*. 2022. P. 126970. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126970> (date of access: 04.06.2025).

63. Lam J., Lutsko J. F. Solvent-mediated interactions between nanostructures: From water to Lennard-Jones liquid. *The Journal of Chemical Physics*. 2018. Vol. 149,

no. 13. P. 134703. URL: <https://doi.org/10.1063/1.5037571> (date of access: 04.06.2025).

64. The effect of liquid CO₂ treatment on surface properties of ultrafine coal / Wenjun Z. et al. *Energy Sources Part A Recovery*. 2018. Vol. 40, no.8. P. 916–921. URL: <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1465489> (date of access: 03.02.2025).

65. Evaluation of Effectiveness of Lignosulfonate Application for Organic Coal-Water Fuel Rheological Properties Improvement / V. Osipov et al. *MATEC Web of Conferences*. 2016. Vol. 72. P. 01082. URL: <https://doi.org/10.1051/matecconf/20167201082> (date of access: 04.06.2025).

66. Effect of SDBS solution on the surface potential properties of the Zhaozhuang coal / J. Meng et al. *Surface and Interface Analysis*. 2020. Vol. 52, no. 7. P. 442–453. URL: <https://doi.org/10.1002/sia.6755> (date of access: 04.06.2025)

67. Pawlik. M., Laskowski J. S., Liu H. Effect of humic acids and coal surface properties on rheology of coal-water slurries. *Coal Preparation*. 1997. Vol. 18, no. 3 – 4. P. 129–149. URL: <https://doi.org/10.1080/07349349708905143> (date of access: 03.02.2025).

68. Surface properties and pore structure of anthracite, bituminous coal and lignite / Z. Liu et al. *Energies*. 2018. Vol. 11, no. 6. P. 1502. URL: <https://doi.org/10.3390/en11061502> (date of access: 04.06.2025).

69. Influence of surface chemistry on interfacial properties of low to high rank coal seams / Muhammad A. et al. *Fuel*. 2017. Vol.194. P. 211 – 221. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.027> (date of access: 03.02.2025).

70. Laskowski J.S. Does it matter how coals are cleaned for CWS? *Coal Preparation*. 1999. Vol. 21, no.1. P. 105–123. URL: <https://doi.org/10.1080/07349349908945612> (date of access: 03.02.2025).

71. Concentrated coal-water suspensions containing nonionic surfactants and polyelectrolytes 2. Adsorption of nonyl phenyl propylene oxide-ethylene oxide on coal and the rheology of the resulting suspension / Trochet-Mignard L. et al. *Colloids and*

Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1995. Vol. 95, no. 1. P. 479–484. URL: [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(94\)03013-p](https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)03013-p) (date of access: 03.02.2025).

72. Turian R.M. Settling and rheology of suspensions of narrow-sized coal particles. *AIChE Journal*. 1992. Vol. 38. no 7. P. 167–189. URL: [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(94\)03013-p](https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)03013-p) (date of access: 03.02.2025).

73. Mathematical modeling of the sedimentation process for determining the fractional composition of suspensions / Chumak V et al. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2021. Vol.6, No.114. P. 23–31. URL: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.247133> (date of access: 03.02.2025).

74. Effects of particle filling and gradation on the properties of coal-water slurries blended with semicoke / Q.He et al. *Powder Technology*. 2023. P. 118229. URL: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.118229> (date of access: 04.06.2025).

75. Keller D. S., Keller D. V. The effect of particle size distribution on the antithixotropic and shear thickening properties of coal–water dispersions. *Journal of Rheology*. 1991. Vol. 35, no. 8. P. 1583–1607. URL: <https://doi.org/10.1122/1.550246> (date of access: 04.06.2025).

76. Stabilized fuel slurries based on fine coal slime: Rheology, combustion and feasibility study / Strizhak P.A. et al. *Fuel*. 2024. Vol. 356, P. 129560. URL: <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2023.129560>. (date of access: 03.02.2025).

77. Wiese G.R., Healy T.W., Effect of particle size on colloid stability. *Transactions of the Faraday Society*. 1970. Vol. 66. P. 490 – 499. URL: <https://doi.org/10.1039/TF9706600490> (date of access: 03.02.2025).

78. Tsuruta L.R., Lessa M.M., Carmona- Ribeiro A.M. Effect of particle size on colloid stability of bilayer-covered polystyrene microspheres. *J. of Colloid and Interface Science*. 1995. Vol. 175, no.2. P. 470–475. URL: <https://doi.org/10.1006/jcis.1995.1477> (date of access: 03.02.2025).

79. Yadav M., Singh Y. The solvent mediated interaction potential between solute particles: theory and applications. *Soft Matter*. 2020. Vol. 16, no.42. P. 9780 – 9788. URL: <https://doi.org/10.1039/D0SM01168A> (date of access: 03.02.2025).

80. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия. 1988. 464 с.
81. Ходаков Г.С., Юдкин Ю.П. Седиментационный анализ высокодисперсных систем. М.: Наука. 1980. 344 с.
82. Robert J.H. Foundations of Colloid Science. Oxford : University Press. 2000. 806 p.
83. A novel technique to measure the surface electrical potential of polymer films by using dielectric spectroscopy / Meng J.W. et al. *Surface and Interface Analysis*. 2005. Vol. 37, no. 9. P. 737–742. URL: <https://doi.org/10.1002/sia.2071> (date of access: 03.02.2025).
84. Yasutake M., Aoki D., Fujihira M. Surface potential measurements using the Kelvin probe force microscope. *Thin Solid Films*. 1996. Vol. 273, no. 1–2. P. 279 – 283. URL: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06772-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)06772-8) (date of access: 03.02.2025).
85. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избр. тр. М.: Наука. 1979. 384 с.
86. Theodoor J., Overbeek G. Strong and weak points in the interpretation of colloid stability. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1982. Vol. 16, no. 1. P. 17–30. URL: [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(82\)85003-3](https://doi.org/10.1016/0001-8686(82)85003-3) (date of access: 04.06.2025).
87. Lyklema J. The status quo of colloid stability from a higher vantage point. *Adv.in Colloid and Interface Sci.* 1982. Vol. 17, no.1. P. 317–312. URL: [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(82\)80027-4](https://doi.org/10.1016/0001-8686(82)80027-4) (date of access: 03.02.2025).
88. The role of ξ -potential in the colloid stability of calcium oxalate dihydrate dispersions. 2. Effect of several additives / J. Callejas-Fernandez et al. *Colloids and Surfaces*. 1992. T. 66, no.2. C. 129–137. URL: [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(92\)80129-p](https://doi.org/10.1016/0166-6622(92)80129-p) (дата звернення: 04.06.2025).
89. The role of ξ -potential in the colloid stability of calcium oxalate dihydrate dispersions / J. Callejas-Fernandez et al. *Colloids and Surfaces*. 1991. Vol. 61. P. 123–129. URL: [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(91\)80304-7](https://doi.org/10.1016/0166-6622(91)80304-7) (date of access: 03.02.2025).

90. Hedges E.S. Electrical factors of colloid stability. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 1932. Vol.51, No.46. P. 937–939. URL: <https://doi.org/10.1002/jctb.5000514602> (date of access: 03.02.2025).
91. Surface properties of coal particles in aqueous media I. Solidification front measurements / A. W. Neumann et al. *Colloids and Surfaces*. 1986. Vol. 17, no. 2. P. 131–142. URL: [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(86\)80241-4](https://doi.org/10.1016/0166-6622(86)80241-4) (date of access: 04.06.2025).
92. Lin Y., Liu H. Zeta potential of a subbituminous coal and its effect on particle agglomeration. *Mining Metallurgy & Exploration*. 1996. Vol. 13, no.1. P. 31–6. URL: <https://doi.org/10.1007/bf03402714> (date of access: 03.02.2025).
93. Fuerstenau D.W., Rosenbaum J.M., You Y.S. Electrokinetic behavior of coal. *Energy & Fuels*. 1988. Vol. 2, no. 3. P. 241–245. URL: <https://doi.org/10.1021/ef00009a002> (date of access: 03.02.2025).
94. Laskowski J.S. Surface chemistry fundamentals in fine coal processing. *Coal Preparation*. 2023. P. 163–232. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824328-2.00021-2> (date of access: 03.02.2025).
95. Ohshima H. Zeta Potential. In: Tadros T (ed) *Encyclopedia of colloid and interface science*. 2013. Berlin Heidelberg : Springer, P. 1423–1436.
96. Макаров А.С., Дегтяренко Т.Д., Олофінській Е.П. Фізико-хімічні основи одержання високонцентрованих водовугільних суспензій. *Вісник АН УРСР*. 1989. № 2. С. 66 – 75.
97. Cezary C., Drygaś M., Jerzy J. F. Morphology and surface properties of carbonizates (C/SiC nanocomposites) obtained via pyrolysis of a coal tar pitch modified with selected silicon-bearing precursors. *Composite Interfaces*. 2005. Vol.12, no. 5. P. 459–471. URL: <https://doi.org/10.1163/1568554054275698> (date of access: 03.02.2025).
98. Molecular Model of Xishan Bituminous Coal Surface and Its Wetting Properties / Z. Zhang et al. *Energy & Fuels*. 2017. Vol. 31, no. 9. P. 9094–9100. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01350> (date of access: 04.06.2025).

99. Effect of oxidation processing on the surface properties and floatability of Meizhiyou long-flame coal / S. Chen et al. *Fuel*. 2017. Vol. 210. P. 177–186. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.053> (date of access: 04.06.2025).
100. Evaluating coal pore structure and gas sorption-diffusion behavior alteration induced by ultrasound stimulation using sorbing tests and matrix diffusion modeling / Z. Zhao et al. *Geoenery Science and Engineering*. 2024. P. 212642. URL: <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2024.212642> (date of access: 04.06.2025).
101. Mechanical Damage to Coal and Increased Coal Permeability Caused by Water-Based Ultrasonic Cavitation / X. Guo et al. *Energies*. 2024. Vol. 17, no. 15. P. 3626. URL: <https://doi.org/10.3390/en17153626> (date of access: 04.06.2025).
102. Xia W., Yang J., Liang C. Investigation of changes in surface properties of bituminous coal during natural weathering processes by XPS and SEM. *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 293. P. 293–298. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.151> (date of access: 03.02.2025).
103. Effects of calcium oxide on the surface properties of municipal wastewater sludge and its co-slurrying ability with coal / Ruikun W. et al. *Science of The Total Environment*. 2013. Vol. 456–457. P. 9–16. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.069> (date of access: 03.02.2025).
104. Братичак М.М., Пиш'єв С.В., Рудкевич М.І. Хімія та технологія переробки вугілля. Львів : Бескид Біт. 2006. 272 с.
105. Abbruzzese C. Pulse regime of electroremediation of clay soils. *International Electrokintics Conference ELKIN 2004.*: book of abs. Carnegie Mellon University, Pittsburg, PA, USA 2004. P.43.
106. Enhanced electrokinetic remediation of metalscontaminated clay soil / Kornilovich B. et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2005. no 265. P. 114–123 URL: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.02.042> (date of access: 03.02.2025).
107. Handbook of clay science. Edited by Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly B. Amsterdam : Elsevier. 2006, 1224 p.

108. Swartzen-Allen S., Matijević E. Colloid and surface properties of clay suspensions: II. Electrophoresis and cation adsorption of montmorillonite. *Materials Science, Chemistry*. 1976. Vol. 50. No. 1. P. 143–153. URL: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(76\)90158](https://doi.org/10.1016/0021-9797(76)90158) (date of access: 03.02.2025).
109. Swartzen-Allen S., Matijević E. Colloid and surface properties of clay suspensions. III. Stability of montmorillonite and kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1976. Vol. 56. No. 1. P. 159 – 167. URL: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(75\)90261-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(75)90261-1) (date of access: 03.02.2025).
110. Ding J.M., Keh H.J. The Electrophoretic Mobility and Electric Conductivity of a Concentrated Suspension of Colloidal Spheres with Arbitrary Double-Layer Thickness. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2001. Vol. 236. no 1. P. 180–193. URL: <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7383> (date of access: 03.02.2025).
111. Derjaguin B.V., Dukhin S.S., Yaroshchuk A.E. On the role of the electrostatic factor in stabilization of dispersions protected by adsorption layers of polymers. *Progress in Surface Science*. 1993. Vol. 43. P. 122–127. URL: [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90020-v](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90020-v) (date of access: 03.02.2025).
112. Shulepov S.Yu. Dukhin S.S., Lyklema J.A. Dynamic approach to colloid particle interaction. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1995. Vol. 17. P. 340–350. DOI: 10.1006/jcis.1995.1188 (date of access: 03.02.2025).
113. Dukhin A.S., Dukhin S.S., Goetz P.J. Gravity as a factor of aggregative stability and coagulation. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2007. Vol. 35. P. 122 – 127. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.04.006> (date of access: 03.02.2025).
114. Lyklema J., Fleer G.J. Electrical contributions to the effect of macromolecules on colloid stability. *Colloids and Surfaces*. 1987. Vol. 25. P. 357–368. DOI: 10.1016/0166-6622(87)80314-1 (date of access: 03.02.2025).
115. Israelachvili J.N., Adams G.E. Direct measurement of long range forces between two mica surfaces in aqueous KNO₃ solutions. *Nature*. 1976. Vol. 262, No. 5571. P. 774–776. URL: <https://doi.org/10.1038/262774a0> (date of access: 03.02.2025).
116. Buttand H.-J., Kappl M. Surface and interfacial forces. 2th edition.

Weinheim. 2018. Wiley-vchverlag GmbH&Co. 456 p.

117. Yoon R.H. Flinn D.H., Rabinovich Y.I. Hydrophobic Interactions between Dissimilar Surfaces . *Journal of Colloid and Interface Science*. 1997. Vol. 185, no. 2. P. 363 – 370. URL: <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4583> (date of access: 03.02.2025).

118. Israelachvili J.N., Pashley R.M. Measurement of the hydrophobic interaction between two hydrophobic surfaces in aqueous electrolyte solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1984. Vol. 98, no. 2. P. 500–514. URL: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(84\)90177-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(84)90177-2) (date of access: 03.02.2025).

119. Zhenghe Xu, Roe-Hoan Yoon. A study of hydrophobic coagulation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1990. Vol. 134, no. 2. P. 427– 434. URL: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(90\)90153-f](https://doi.org/10.1016/0021-9797(90)90153-f) (date of access: 03.02.2025).

120. Pawlik M., Laskowski J. S., Melo F. Effect of Coal Surface Wettability on Aggregation of Fine Coal Particles. *Coal Preparation*. 2004. Vol. 24, no. 5–6. P. 233 – 248. URL: <https://doi.org/10.1080/07349340490884971> (date of access: 03.02.2025).

121. Shchukin E.D., Yaminsky V.V. Thermodynamic factors of the sol – gel transition II. Reversible coagulation of organophilic and hydrophilic colloids. *Colloids and Surfaces*. 1988. Vol. 32. P. 33–54. URL: [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(88\)80002-7](https://doi.org/10.1016/0166-6622(88)80002-7) (date of access: 03.02.2025).

122. Shchukin E.D., Yaminsky V.V. Thermodynamic factors of the sol – gel transition I. The role of short-and long-range forces in thermodynamics of colloid stability. *Colloids and Surfaces*. 1988. Vol. 32. P. 19–32. URL: [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(88\)80003-9](https://doi.org/10.1016/0166-6622(88)80003-9) (date of access: 03.02.2025).

123. Rzepiela A.A. van Opheusden J.H.J., van Vliet T. Brownian dynamics simulation of aggregation kinetics of hard spheres with flexible bonds. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2001. Vol. 244. P. 43–50. URL: <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7917> (date of access: 03.02.2025).

124. Dickinson E. Structure and rheology of colloidal particle gels: Insight from computer simulation. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2013. Vol. 199–200.

P. 114–127. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.07.002> (date of access: 03.02.2025).

125. Solaris J., Araujo A. E., Laskowski J. S. The effect of carboxymethyl cellulose on the flotation and surface properties of graphite. *Coal Preparation*. 1985. Vol. 3, No. 1. P. 15–31. URL: <https://doi.org/10.1080/07349348608905271> (date of access: 03.02.2025).

126. Frith W.J. Shear thickening in model suspensions of sterically stabilized particles. *J. Rheol.* 1996. Vol.40, No. 4. P.531–548. URL: <https://doi.org/10.1122/1.550791> (date of access: 03.02.2025).

127. Cairns J.R, Megen W.V., Ottewill R.H. A comparison between theoretically computed and experimentally measured pressures for interacting sterically stabilized particles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1981. Vol. 79, no.2. P. 511–517. URL: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90102-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90102-8) (date of access: 03.02.2025).

128. Underwood S.M., Taylor J.R., van Megen W. Sterically stabilized colloidal particles as model hard spheres. *Langmuir*. 1994. Vol. 10. no. 10. P. 3550–3554. URL: <https://doi.org/10.1021/la00022a030> (date of access: 03.02.2025).

129. Effect of oxidation processing on the surface properties and floatability of Meizhiyou long-flame coal /Songjiang C. et al. 2017. *Energy & Fuels*. Vol. 210. P. 177–186. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.053> (date of access: 03.02.2025).

130. Evolution of structural and surface chemistry during pyrolysis of Zhundong coal in an entrained-flow bed reactor / Dingcheng L. et al. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2017. Vol.140. P. 331–338. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.04.010> (date of access: 03.02.2025).

131. Concentrated coal – water suspensions containing non-ionic surfactants and polyelectrolytes 1. A preliminary study using rheology and adsorption isotherms / Taylor P. et al. *Colloids and Surfaces*. 1991. Vol.61. P. 147–165. URL: [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(91\)80306-9](https://doi.org/10.1016/0166-6622(91)80306-9) (date of access: 03.02.2025).

132. Lu P., Zhang M. Rheology of coal–water paste. *Powder Technology*. 2005. Vol.150. P. 189–194. URL: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2004.12.002> (date of access: 03.02.2025).
133. Some aspects of the analysis of coal by X-ray fluorescence spectroscopy / Thorne L. et al. *Fuel*. 1983. Vol.62, no.9. P. 11–17. URL: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(83\)90139-4](https://doi.org/10.1016/0016-2361(83)90139-4) (date of access: 03.02.2025).
134. Dziunikowski B., Stochalski A. Determination of the ash content of coal by multi-element x-ray fluorescence analysis. *AIChE Journal*. 1984. Vol.13, no.4. P. 151–152. URL: <https://doi.org/10.1002/xrs.1300130404> (date of access: 03.02.2025).
135. Accurate and stable measurement of ash in coal by X-ray fluorescence spectrometry based on partial least squares / Guo R. et al. *Front. Phys.* 2022. Vol.10. P. 127–129. URL: <https://doi.org/10.3389/fphy.2022.1054796> (date of access: 03.02.2025).
136. A new distance correction method for sulfur analysis in coal using online XRF measurement system / Jia W.B. et al. *Chin. Sci. Technol. Sci.* 2014. Vol.1, no.5. URL: <https://doi.org/10.1007/s11431-013-5435-7> (date of access: 03.02.2025).
137. Laskowski J.S. Coal Surface Chemistry and Its Role in Fine Coal Beneficiation and Utilization. *Coal Preparation*. 1994. Vol.14. P. 115–131. URL: <https://doi.org/10.1080/07349349408905229> (date of access: 03.02.2025).
138. Strategic Paths and Countermeasures for Constructing a “Great Power of Coal Resources” / B. Zhang et al. *Chinese Journal of Engineering Science*. 2019. Vol. 21, no. 1. P. 88. URL: <https://doi.org/10.15302/j-sscae-2019.01.013> (date of access: 04.06.2025).
139. Sokolović J. M., Miskovic S. The effect of particle size on coal flotation kinetics: A review. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2018. Vol.54, no. 4. P. 1172–1190. URL: <https://doi.org/10.5277/ppmp18155> (date of access: 03.02.2025).
140. Грим Р. Минералогия и практическое использование глин. М.: Мир. 1967. 510 с.

141. Корнилович Б.Ю. Структура и поверхностные свойства механохимически активированных силикатов и карбонатов. К.: Наук. думка, 1994. 128 с.
142. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. К.: Наук. думка. 1988. 248 с.
143. Sparks F. Clay minerals. *Environmental Chemistry of Soils*. New York : Academic Press. 1995. P. 158 – 168.
144. DLVO theoretical analyses between montmorillonite and fine coal under different pH and divalent cations / Y. Yu et al. *Powder Technology*. 2018. Vol. 330. P. 147–151. URL: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.02.016> (date of access: 04.06.2025).
145. Preparation of coal-water slurry using high-concentration inorganic saline wastewater containing microplastics – A slurry performance and particle interaction analysis / C. Ma et al. *Fuel*. 2024. Vol. 375. P. 132660. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132660> (date of access: 04.06.2025).
146. Study on the preparation of coal wastewater slurry from salt/alkali wastewater / L. Li et al. *Fuel*. 2022. Vol. 318. P. 123612. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123612> (date of access: 04.06.2025).
147. Study of sodium lignosulfonate prepare low-rank coal-water slurry: Experiments and simulations / L. Li et al. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2020. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.07.064> (date of access: 04.06.2025).
148. Frens G., Overbeek J. T. G. Repeptization and the theory of electrostatic colloids. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1972. Vol. 38, no. 2. P. 376–387. URL: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(72\)90253-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(72)90253-6) (date of access: 04.06.2025).
149. Prasad V., Thareja P., Mehrotra S. P. Role of rheology on the hydraulic transportation of lignite coal and coal ash slurries in the pipeline. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. 2020. P. 1–15. URL: <https://doi.org/10.1080/19392699.2020.1721482> (date of access: 04.06.2025).

150. Thomas C. An economic analysis of pipeline transports in Flanders. *Master Thesis*. University of Gent. 2010.
151. C60. Buckminsterfullerene / H. W. Kroto et al. *Nature*. 1985. Vol. 318, no. 6042. P. 162–163. URL: <https://doi.org/10.1038/318162a0> (date of access: 04.06.2025).
152. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991. Vol. 354, no. 6348. P. 56–58. URL: <https://doi.org/10.1038/354056a0> (date of access: 04.06.2025).
153. Wallace P. R. The Band Theory of Graphite. *Physical Review*. 1947. Vol. 71, no. 9. P. 622–634. URL: <https://doi.org/10.1103/physrev.71.622> (date of access: 04.06.2025).
154. Van der Waals epitaxy of two-dimensional single-layer h-BN on graphite by molecular beam epitaxy: Electronic properties and band structure / D. Pierucci et al. *Applied Physics Letters*. 2018. Vol. 112, no. 25. P. 253102. URL: <https://doi.org/10.1063/1.5029220> (date of access: 04.06.2025).
155. Novoselov K.S. K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 2004. Vol. 306, no. 5696. P. 666–669. URL: <https://doi.org/10.1126/science.1102896> (date of access: 04.06.2025).
156. Ren Z., Lan Y., Wang Y. Technologies to Achieve Carbon Nanotube Alignment. *Aligned Carbon Nanotubes, NanoScience and Technology*. 2012. P. 111–156. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-642-30490-3_6 (date of access: 03.02.2025).
157. Marinopoulos A. G., Reining L., Rubio A. Ab initio study of the dielectric response of crystalline ropes of metallic single-walled carbon nanotubes: Tube-diameter and helicity effects. *Physical Review B*. 2008. Vol. 78, no. 23. URL: <https://doi.org/10.1103/physrevb.78.235428> (date of access: 04.06.2025).
158. A simple method for the continuous production of carbon nanotubes / M. Ishigami et al. *Chemical Physics Letters*. 2000. Vol. 319, no. 5-6. P. 457–459. URL: [https://doi.org/10.1016/s0009-2614\(00\)00151-2](https://doi.org/10.1016/s0009-2614(00)00151-2) (date of access: 04.06.2025).

159. Production of multi-wall carbon nanotubes starting from a commercial graphite pencil using an electric arc discharge in aqueous medium / G. Claudir et al. *FME Transaction*. 2018. Vol. 46, no. 3. P. 151–156. URL: <https://doi.org/10.5937/fmet1802151k> (date of access: 04.06.2025).
160. Synthesis of Carbon Nanotubes from Byproducts of Oil Refiner / S. H. Abdullayeva et al. *World Journal of Condensed Matter Physics*. 2014. Vol. 04, no. 03. P. 93–100. URL: <https://doi.org/10.4236/wjcmp.2014.43014> (date of access: 04.06.2025).
161. Synthesis and applications of carbon nanospheres: A review / Y. Yao et al. *Particuology*. 2023. URL: <https://doi.org/10.1016/j.partic.2023.09.007> (date of access: 04.06.2025).
162. Preparation of mono-dispersed carbonaceous spheres via a hydrothermal process / S. Li et al. *Advanced Powder Technology*. 2017. Vol. 28, no. 10. P. 2648–2657. URL: <https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.07.017> (date of access: 04.06.2025).
163. The research on the pulsed arc electrohydraulic discharge and its application in treatment of the ballast water / L. Zhu et al. *Journal of Electrostatics*. 2013. Vol. 71, no. 4. P. 728–733. URL: <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2013.04.003> (date of access: 04.06.2025).
164. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation / B. Jiang et al. *Chemical Engineering Journal*. 2014. Vol. 236. P. 348–368. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.090> (date of access: 04.06.2025).
165. Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment / B. R. Locke et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006. Vol. 45, no. 3. P. 882–905. URL: <https://doi.org/10.1021/ie050981u> (date of access: 04.06.2025).
166. Malik M. A. Water Purification by Plasmas: Which Reactors are Most Energy Efficient?. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2009. Vol. 30, no. 1. P. 21–31. URL: <https://doi.org/10.1007/s11090-009-9202-2> (date of access: 04.06.2025).

167. Decontamination of waterborne chemical pollutants by using atmospheric pressure nonthermal plasma: a review / M. Hijosa-Valsero et al. *Environmental Technology Reviews*. 2014. Vol. 3, no. 1. P. 71–91. URL: <https://doi.org/10.1080/21622515.2014.990935> (date of access: 04.06.2025).
168. Нові високоефективні методи очищення води від розчинних та нерозчинних поліютантів. І.М.Трус та ін, К.: Кондор-Видавництво, 2020. 272 с.
169. Корнієнко І.В. Фізико-хімічні процеси плазмохімічної деструкції органічних речовин у водних середовищах: автореф. дис. ...канд.хім.наук : 21.06.01. Київ, 2020. 20 с.
170. Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution / A. A. Joshi et al. *Journal of Hazardous Materials*. 1995. Vol. 41, no. 1. P. 3–30. URL: [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(94\)00099-3](https://doi.org/10.1016/0304-3894(94)00099-3) (date of access: 04.06.2025).
171. Foster J.E. Plasma-based water purification: Challenges and prospects for the future. *Physics of Plasmas*. 2017. Vol. 24, no. 5. P. 055501. URL: <https://doi.org/10.1063/1.4977921> (date of access: 04.06.2025).
172. Abdel Basir S. M., Rabah M. A. Hydrometallurgical recovery of metal values from brass melting slag. *Hydrometallurgy*. 1999. Vol. 53, no. 1. P. 31–44. URL: [https://doi.org/10.1016/s0304-386x\(99\)00030-4](https://doi.org/10.1016/s0304-386x(99)00030-4) (date of access: 04.06.2025).
173. Remya N., Lin J.-G. Current status of microwave application in wastewater treatment—A review. *Chemical Engineering Journal*. 2011. Vol. 166, no. 3. P. 797–813. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.100> (date of access: 04.06.2025).
174. Sadikoglu H.O., Ongen A. Stabilization of galvanic sludge by microwave pre-treated pyrolysis. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2015. Vol. 13, no. 2. P. 691–698. URL: <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0913-z> (date of access: 04.06.2025).
175. Electrochemical copper recovery from galvanic sludge / P. T. Huyen et al. *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 164. P. 295–303. URL: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.028> (date of access: 04.06.2025).

176. Valorization of galvanic sludge in sulfoaluminate cement / C. A. Luz et al. *Construction and Building Materials*. 2009. Vol. 23, no. 2. P. 595–601. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.04.004> (date of access: 04.06.2025).
177. An overview of metals extraction and recovery from industrial wastewater sludge / M. Al-Mutair et al. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1002/cjce.25230> (date of access: 04.06.2025).
178. Maltrana V., Morales J. The Use of Acid Leaching to Recover Metals from Tailings: A Review. *Metals*. 2023. Vol. 13, no. 11. P. 1862. URL: <https://doi.org/10.3390/met13111862> (date of access: 04.06.2025).
179. Ćwiertniewicz-Wojciechowska M., Cema G., Ziemińska-Buczyńska A. Sewage sludge pretreatment: current status and future prospects. *Environmental Science and Pollution Research*. 2023. URL: <https://doi.org/10.1007/s11356-023-28613-7> (date of access: 04.06.2025).
180. Jadaa W., Mohammed H. Heavy Metals – Definition, Natural and Anthropogenic Sources of Releasing into Ecosystems, Toxicity, and Removal Methods – An Overview Study. *Journal of Ecological Engineering*. 2023. Vol. 24, no. 6. P. 249–271. URL: <https://doi.org/10.12911/22998993/162955> (date of access: 04.06.2025).
181. Electrodialytic Removal of Cu, Cr, and As from Chromated Copper Arsenate-Treated Timber Waste / A. B. Ribeiro et al. *Environmental Science & Technology*. 2000. Vol. 34, no. 5. P. 784–788. URL: <https://doi.org/10.1021/es990442e> (date of access: 04.06.2025).
182. Клищенко Р.Е., Чеботарева Р.Д., Корнилович Б.Ю. Линков В.М., Шевченко Т.И. Утилизация отходов водоочистки гальванических производств. *Химия и технология воды*. 1999. Т.21, № 5. С. 541–546.
183. Клищенко Р.Е., Чеботарева Р.Д., Пшинко Г.Н., Корнилович Б.Ю. Использование шламов гальванических производств в керамике. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2000, № 6. С. 26–29.

184. Electrochemical copper recovery from galvanic sludge / P. T. Huyen et al. *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 164. P. 295–303. URL: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.028> (date of access: 04.06.2025).
185. Enhanced electrokinetic remediation of metals-contaminated clay / B. Kornilovich et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2005. Vol. 265, no. 1-3. P. 114–123. URL: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.02.042> (date of access: 04.06.2025).
186. Mishchuk N., Kornilovich B., Klishchenko R. pH regulation as a method of intensification of soil electroremediation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2007. Vol. 306, no. 1-3. P. 171–179. URL: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.03.014> (date of access: 04.06.2025).
187. Acar Y.B., Alshawabkeh A. N. Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science & Technology*. 1993. Vol. 27, no. 13. P. 2638–2647. URL: <https://doi.org/10.1021/es00049a002> (date of access: 04.06.2025).
188. Klishchenko R.E., Chebotareva R. D., Goncharuk V. V. Electromigration purification of galvanic sludge of copper ions. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2010. Vol. 32, no. 4. P. 206–211. URL: <https://doi.org/10.3103/s1063455x1004003x> (date of access: 04.06.2025).
189. Клищенко Р.Е., Косоруков А.А., Чеботарева Р.Д., Гончарук В.В. Извлечение цветных металлов из шлама гальванического производства. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2010, №2. С. 46 – 50.
190. Handbook of surface and colloid chemistry. 4th Edition. Edited by K.S. Birdi. 2015. 708 p.
191. 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.
192. Klishchenko R.E., Chebotareva R. D., Goncharuk V. V. Extraction of zinc from aqueous solutions by electrically polarized cation exchange fibers. *Journal of*

Water Chemistry and Technology. 2012. Vol. 34, no. 6. P. 253–257. URL: <https://doi.org/10.3103/s1063455x1206001x> (date of access: 04.06.2025).

193. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant / A. M. Oickle et al. *Carbon*. 2010. Vol. 48, no. 12. P. 3313–3322. URL: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.05.004> (date of access: 04.06.2025).

194. Диференціація груп кислотного характеру на поверхні вуглецевих матеріалів різної природи / Головки Л.В. та ін. *Каталіз и нефтехимия*. 2012. № 20. с. 118 – 124. Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/KiN_2012_20_21.

195. Automated drop detection using image analysis for online particle size monitoring in multiphase systems / S. Maaß et al. *Computers & Chemical Engineering*. 2012. Vol. 45. P. 27–37. URL: <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2012.05.014> (date of access: 04.06.2025).

196. ISO 15705:2002. Water quality – Determination of the chemical oxygen demand. Official edition.

197. Зайдель А.П. Погрешности измерений физических величин. Л.: Наука, 1985. 112 с.

198. Tarasevich Y.I. Porous structure and adsorption properties of natural porous coal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2001. Vol. 176, no. 2-3. P. 267–272. URL: [https://doi.org/10.1016/s0927-7757\(00\)00702-0](https://doi.org/10.1016/s0927-7757(00)00702-0) (date of access: 04.06.2025).

199. Фізико-хімічна механіка дисперсних мінералів. Під.ред. Круглицького Н.Н. Київ: Наук.думка, 1974. 247 с.

200. Astashov A. V., Belyi A. A., Bunin A. V. Quasi-equilibrium swelling and structural parameters of coals. *Fuel*. 2008. Vol. 87, no. 15-16. P. 3455–3461. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.04.027> (date of access: 04.06.2025).

201. Swelling and sorption experiments on methane, nitrogen and carbon dioxide on dry Selar Cornish coal / E. Battistutta et al. *International Journal of Coal*

- Geology*. 2010. Vol. 84, no. 1. P. 39–48. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2010.08.002> (date of access: 04.06.2025).
202. Investigation of high-pressure selective adsorption/desorption behaviour of CO₂ and CH₄ on coals: An experimental study / A. Busch et al. *International Journal of Coal Geology*. 2006. Vol. 66, no. 1-2. P. 53–68. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2005.07.003> (date of access: 04.06.2025).
203. Busch A., Gensterblum Y., Krooss B. M. High-Pressure Sorption of Nitrogen, Carbon Dioxide, and their Mixtures on Argonne Premium Coals. *Energy & Fuels*. 2007. Vol. 21, no. 3. P. 1640–1645. URL: <https://doi.org/10.1021/ef060475x> (date of access: 04.06.2025).
204. Stavitskaya S. S. Structure, adsorption and rheological properties of composites based on biocomplexes of natural origin and modified coal. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2009. Vol. 45, no. 2. P. 136–141. URL: <https://doi.org/10.1007/s11237-009-9076-7> (date of access: 04.06.2025).
205. Chen Y., Mastalerz M., Schimmelmann A. Characterization of chemical functional groups in macerals across different coal ranks via micro-FTIR spectroscopy. *International Journal of Coal Geology*. 2012. Vol. 104. P. 22–33. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.09.001> (date of access: 04.06.2025).
206. Charriere D., Pokryszka Z., Behra P. Effect of pressure and temperature on diffusion of CO₂ and CH₄ into coal from the Lorraine basin (France). *International Journal of Coal Geology*. 2010. Vol. 81, no. 4. P. 373–380. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2009.03.007> (date of access: 04.06.2025).
207. Investigation of the interference between organic and mineral matter in coal and carbonaceous shale using FTIR spectroscopy / A. Kumar et al. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. 2024. P. 1–23. URL: <https://doi.org/10.1080/19392699.2024.2424772> (date of access: 04.06.2025).
208. Ciembroniewicz A., Marecka A. Kinetics of CO₂ sorption for two Polish hard coals. *Fuel*. 1993. Vol. 72, no. 3. P. 405–408. URL: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(93\)90062-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(93)90062-7) (date of access: 04.06.2025).

209. Clarkson C.R., Bustin R. M. Binary gas adsorption/desorption isotherms: effect of moisture and coal composition upon carbon dioxide selectivity over methane. *International Journal of Coal Geology*. 2000. Vol. 42, no. 4. P. 241–271. URL: [https://doi.org/10.1016/s0166-5162\(99\)00032-4](https://doi.org/10.1016/s0166-5162(99)00032-4) (date of access: 04.06.2025).
210. Effect of coal properties on CO₂ sorption capacity under supercritical conditions / S. DAY et al. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2008. Vol. 2, no. 3. P. 342–352. URL: [https://doi.org/10.1016/s1750-5836\(07\)00120-x](https://doi.org/10.1016/s1750-5836(07)00120-x) (date of access: 04.06.2025).
211. Swelling and sorption experiments on methane, nitrogen and carbon dioxide on dry Selar Cornish coal / E. Battistutta et al. *International Journal of Coal Geology*. 2010. Vol. 84, no. 1. P. 39–48. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2010.08.002> (date of access: 04.06.2025).
212. Balance of CO₂/CH₄ exchange sorption in a coal briquette / B. Dutka et al. *Fuel Processing Technology*. 2013. Vol. 106. P. 95–101. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.06.029> (date of access: 04.06.2025).
213. Dutta P., Harpalani S., Prusty B. Modeling of CO₂ sorption on coal. *Fuel*. 2008. Vol. 87, no. 10-11. P. 2023–2036. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.12.015> (date of access: 04.06.2025).
214. Adsorption characteristics of CO₂ and CH₄ on dry and wet coal from subcritical to supercritical conditions / H. J. Kim et al. *Chemical Engineering Journal*. 2011. Vol. 171, no. 1. P. 45–53. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.035> (date of access: 04.06.2025).
215. Characterization of coal before and after supercritical CO₂ exposure via feature relocation using field-emission scanning electron microscopy / B. G. Kutchko et al. *Fuel*. 2013. Vol. 107. P. 777–786. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.008> (date of access: 04.06.2025).
216. Effect of Coal Rank on CO₂ Adsorption Induced Coal Matrix Swelling with Different CO₂ Properties and Reservoir Depths / A. S. Ranathunga et al. *Energy &*

- Fuels*. 2017. Vol. 31, no. 5. P. 5297–5305. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03321> (date of access: 04.06.2025).
217. Li Y., Yang Z., Li X. Molecular Simulation Study on the Effect of Coal Rank and Moisture on CO₂/CH₄ Competitive Adsorption. *Energy & Fuels*. 2019. Vol. 33, no. 9. P. 9087–9098. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01805> (date of access: 04.06.2025).
218. Simulation of CO₂ enhanced coalbed methane recovery in Jharia coalfields, India / V. Vishal et al. *Energy*. 2018. Vol. 159. P. 1185–1194. URL: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.06.104> (date of access: 04.06.2025).
219. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев : Наукова думка, 1981. 200 с.
220. Boehm H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*. 2002. Vol. 40, no. 2. P. 145–149. URL: [https://doi.org/10.1016/s0008-6223\(01\)00165-8](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(01)00165-8) (date of access: 04.06.2025).
221. Mathews J. P., Chaffee A. L. The molecular representations of coal – A review. *Fuel*. 2012. Vol. 96. P. 1–14. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.025> (date of access: 04.06.2025).
222. Analysis of carboxyl group in coal and coal aromaticity by Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry / W. Geng et al. *Fuel*. 2009. Vol. 88, no. 1. P. 139–144. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.07.027> (date of access: 05.06.2025).
223. Song Y., Jiang B., Han Y. Macromolecular response to tectonic deformation in low-rank tectonically deformed coals (TDCs). *Fuel*. 2018. Vol. 219. P. 279–287. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.133> (date of access: 05.06.2025).
224. Ahmed M. Characterisation of an Egyptian coal by Mossbauer and FT-IR spectroscopy. *Fuel*. 2003. Vol. 82, no. 14. P. 1825–1829. URL: [https://doi.org/10.1016/s0016-2361\(03\)00131-5](https://doi.org/10.1016/s0016-2361(03)00131-5) (date of access: 05.06.2025).

225. Determination of aromatic and aliphatic CH groups in coal by FT-i.r.: 2. Studies of coals and vitrinite concentrates / B. Riesser et al. *Fuel*. 1984. Vol. 63, no. 9. P. 1253–1261. URL: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(84\)90434-4](https://doi.org/10.1016/0016-2361(84)90434-4) (date of access: 05.06.2025).
226. Tooke P.B., Grint A. Fourier transform infra-red studies of coal. *Fuel*. 1983. Vol. 62, no. 9. P. 1003–1008. URL: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(83\)90132-1](https://doi.org/10.1016/0016-2361(83)90132-1) (date of access: 05.06.2025).
227. Painter P.C., Sobkowiak M., Youtcheff J. FT-i.r. study of hydrogen bonding in coal. *Fuel*. 1987. Vol. 66, no. 7. P. 973–978. URL: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(87\)90338-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(87)90338-3) (date of access: 05.06.2025).
228. Sobkowiak M., Painter P. A Comparison of DRIFT and KBr Pellet Methodologies for the Quantitative Analysis of Functional Groups in Coal by Infrared Spectroscopy. *Energy & Fuels*. 1995. Vol. 9, no. 2. P. 359–363. URL: <https://doi.org/10.1021/ef00050a022> (date of access: 05.06.2025).
229. Application of FT-i.r. spectroscopy to the determination of COOH groups in coal / M. Starsinic et al. *Fuel*. 1984. Vol. 63, no. 7. P. 1002–1007. URL: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(84\)90325-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(84)90325-9) (date of access: 05.06.2025).
230. Concerning the 1600 cm⁻¹ region in the i.r. spectrum of coal / P. C. Painter et al. *Fuel*. 1983. Vol. 62, no. 6. P. 742–744. URL: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(83\)90317-4](https://doi.org/10.1016/0016-2361(83)90317-4) (date of access: 05.06.2025).
231. Sobkowiak M., Painter P. Determination of the aliphatic and aromatic CH contents of coals by FT-i.r.: studies of coal extracts. *Fuel*. 1992. Vol. 71, no. 10. P. 1105–1125. URL: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(92\)90092-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(92)90092-3) (date of access: 05.06.2025).
232. Concerning the Application of FT-IR to the Study of Coal: A Critical Assessment of Band Assignments and the Application of Spectral Analysis Programs / P. C. Painter et al. *Applied Spectroscopy*. 1981. Vol. 35, no. 5. P. 475–485. URL: <https://doi.org/10.1366/0003702814732256> (date of access: 05.06.2025).

233. Further studies of coal oxidation / C. Rhoads et al. *Fuel*. 1983. Vol. 62, no. 12. P. 1387–1392. URL: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(83\)90104-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(83)90104-7) (date of access: 05.06.2025).
234. Determination of aromatic and aliphatic CH groups in coal by FT-i.r.: 1. Studies of coal extracts / M. Sobkowiak et al. *Fuel*. 1984. Vol. 63, no. 9. P. 1245–1252. URL: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(84\)90433-2](https://doi.org/10.1016/0016-2361(84)90433-2) (date of access: 05.06.2025).
235. Ibarra J.V., Muñoz E., Moliner R. FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process. *Organic Geochemistry*. 1996. Vol. 24, no. 6-7. P. 725–735. URL: [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(96\)00063-0](https://doi.org/10.1016/0146-6380(96)00063-0) (date of access: 05.06.2025).
236. Ibarra J.V., Miranda J. L. Detection of weathering in stockpiled coals by Fourier transform infrared spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*. 1996. Vol. 10, no. 2. P. 311–318. URL: [https://doi.org/10.1016/0924-2031\(95\)00060-7](https://doi.org/10.1016/0924-2031(95)00060-7) (date of access: 05.06.2025).
237. Wang B., Peng Y., Vink S. Diagnosis of the Surface Chemistry Effects on Fine Coal Flotation Using Saline Water. *Energy & Fuels*. 2013. Vol. 27, no. 8. P. 4869–4874. URL: <https://doi.org/10.1021/ef400909r> (date of access: 05.06.2025).
238. Laskowski J. S., Surface chemistry fundamentals in fine coal processing. *The Coal Handbook*. 2023. P. 163–232. URL: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-824328-2.00021-2> (date of access: 03.02.2025).
239. An Attempt to Correlate Conversions in Pyrolysis and Gasification with FT-IR Spectra of Coals / Y. Zhuo et al. *Energy & Fuels*. 2000. Vol. 14, no. 5. P. 1049–1058. URL: <https://doi.org/10.1021/ef0000431> (date of access: 05.06.2025).
240. D'Alessio A.D., Vergamini P., Benedetti E. FT-IR investigation of the structural changes of Sulcis and South Africa coals under progressive heating in vacuum. *Fuel*. 2000. Vol. 79, no. 10. P. 1215–1220. URL: [https://doi.org/10.1016/s0016-2361\(99\)00257-4](https://doi.org/10.1016/s0016-2361(99)00257-4) (date of access: 05.06.2025).

241. Suggate R.P., Dickinson W. W. Carbon NMR of coals: the effects of coal type and rank. *International Journal of Coal Geology*. 2004. Vol. 57, no. 1. P. 1–22. URL: [https://doi.org/10.1016/s0166-5162\(03\)00116-2](https://doi.org/10.1016/s0166-5162(03)00116-2) (date of access: 05.06.2025).

242. Structural Evaluation of Zao Zhuang Coal / M. Nomura et al. *Energy & Fuels*. 1998. Vol. 12, no. 3. P. 512–523. URL: <https://doi.org/10.1021/ef9701448> (date of access: 05.06.2025).

243. Mathews J.P., Hatcher P. G., Scaroni A. W. Proposed Model Structures for Upper Freeport and Lewiston-Stockton Vitrinites. *Energy & Fuels*. 2001. Vol. 15, no. 4. P. 863–873. URL: <https://doi.org/10.1021/ef000237g> (date of access: 05.06.2025).

244. Takanohashi T., Kawashima H. Construction of a Model Structure for Upper Freeport Coal Using ^{13}C NMR Chemical Shift Calculations. *Energy & Fuels*. 2002. Vol. 16, no. 2. P. 379–387. URL: <https://doi.org/10.1021/ef0101154> (date of access: 05.06.2025).

245. Raman spectroscopy for the analysis of coal: a review / S. Potgieter-Vermaak et al. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2011. Vol. 42, no. 2. P. 123–129. URL: <https://doi.org/10.1002/jrs.2636> (date of access: 05.06.2025).

246. Baichenko A.A., Baichenko A. A., Mel'tinisov M. A. Surface electrical properties of coal particles. *Soviet Mining Science*. 1985. Vol. 21, no. 2. P. 181–184. URL: <https://doi.org/10.1007/bf02499628> (date of access: 05.06.2025).

247. Evmenova G.L. Surface electrical properties of coal particles on interaction with polyelectrolytes. *Journal of Mining Science*. 2006. Vol. 42, no. 4. P. 409–412. URL: <https://doi.org/10.1007/s10913-006-0070-3> (date of access: 05.06.2025).

248. Реологические свойства водоугольных суспензий и электрокинетический потенциал частиц антрациту / Егурнов А.И. та ін. *Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб.* 2013. Вип 53 (94).

249. Hussain S.A., Demirci Ş., Özbayoğlu G. Zeta Potential Measurements on Three Clays from Turkey and Effects of Clays on Coal Flotation. *Journal of Colloid*

and Interface Science. 1996. Vol. 184, no. 2. P. 535–541. URL: <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0649> (date of access: 05.06.2025).

250. Brian S.K. Surface Charge Properties of Kaolinite. *Clays and Clay Minerals*. 1997. Vol. 45, no. 1. P. 85–91. URL: <https://doi.org/10.1346/ccmn.1997.0450110> (date of access: 05.06.2025).

251. Surface charge properties of kaolinite from Thai soils / K. Khawmee et al. *Geoderma*. 2013. Vol. 192. P. 120–131. URL: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.07.010> (date of access: 05.06.2025).

252. Zeta potential of different lithotypes in Shenfu coal / X. Shu et al. *Science in China Series E: Technological Sciences*. 1997. Vol. 40, no. 5. P. 539–545. URL: <https://doi.org/10.1007/bf02917170> (date of access: 05.06.2025).

253. Zeta potential of coal fine-particles in aqueous suspension / S. Mori et al. *Powder Technology*. 1984. Vol. 40, no. 1-3. P. 161–165. URL: [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(84\)85061-5](https://doi.org/10.1016/0032-5910(84)85061-5) (date of access: 05.06.2025).

254. Ayub A. L., Roberts S. L., Kwak J. C. T. Adsorption of cationic surfactants on two size fractions of coal fines: Comparison of zeta potentials derived from microelectrophoresis and streaming potential measurements. *Colloids and Surfaces*. 1985. Vol. 16, no. 2. P. 175–183. URL: [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(85\)80250-x](https://doi.org/10.1016/0166-6622(85)80250-x) (date of access: 05.06.2025).

255. Brookes G. F., Bethell P. J. Zeta potential, contact angle and the use of amines in the chemical dewatering of froth-floated coal. *Powder Technology*. 1984. Vol. 40, no. 1-3. P. 207–214. URL: [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(84\)85066-4](https://doi.org/10.1016/0032-5910(84)85066-4) (date of access: 05.06.2025).

256. Coca J., Bueno J. L., Sastre H. Zeta potential and the effect of coagulants on coal slurries. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 1983. Vol. 16, no. 4. P. 335–338. URL: <https://doi.org/10.1252/jcej.16.335> (date of access: 05.06.2025).

257. Relationship between the zeta potential and the chemical agglomeration efficiency of fine particles in flue gas during coal combustion / Y. Guo et al. *Fuel*. 2018.

Vol. 215. P. 756–765. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.005> (date of access: 05.06.2025).

258. Salt coagulation or flocculation? In situ zeta potential study on ion correlation and slime coating with the presence of clay: A case of coal slurry aggregation / H. Li et al. *Environmental Research*. 2020. Vol. 189. P. 109875. URL: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109875> (date of access: 05.06.2025).

259. Gürses A., Doymuş K., Bayrakçeken S. Evaluation of response of brown coal to selective oil agglomeration by zeta potential measurements of the agglomerates. *Fuel*. 1997. Vol. 76, no. 14-15. P. 1439–1444. URL: [https://doi.org/10.1016/s0016-2361\(97\)00121-x](https://doi.org/10.1016/s0016-2361(97)00121-x) (date of access: 05.06.2025).

260. Sarikaya M., Özbayoğlu G. Electrokinetics of oxidized coal. *Fuel Processing Technology*. 1990. Vol. 24. P. 459–466. URL: [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(90\)90087-9](https://doi.org/10.1016/0378-3820(90)90087-9) (date of access: 05.06.2025).

261. Махорин К.Е., Глухоманюк А.М. Получение углеродных адсорбентов в кипящем слое. Киев : Наукова думка. 1983. 160 с.

262. Activated carbon surfaces in environmental remediation. Edited by Tereza J. Badosz. The City College of New York, USA. 2006. 587 с.

263. Вплив ПАР різної природи на заряд поверхні частинок дисперсної фази гідросуспензій вугілля / Кліщенко Р.Є. та ін. *Науковий вісник Чернівецького університету*. Випуск 581.: Хімія. Чернівці, 2011.

264. The impact of the water salt content on the properties of coal-aqueous suspensions / A. S. Makarov et al. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2011. Vol. 33, no. 6. P. 357–362. URL: <https://doi.org/10.3103/s1063455x11060026> (date of access: 05.06.2025).

265. Влияние поверхностной модификации на электроповерхностные свойства водоугольных суспензий на основе антрацита / Макаров А.С. та ін. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2012. №1. С. 10–15.

266. Angle C.W., Hamza H. A. An electrokinetic study of a natural coal associated mixture of kaolinite and montmorillonite in electrolytes. *Applied Clay*

Science. 1989. Vol. 4, no. 3. P. 263–278. URL: [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(89\)90034-3](https://doi.org/10.1016/0169-1317(89)90034-3) (date of access: 05.06.2025).

267. Aktas Z. Effect of non-ionic reagent adsorption on zeta potential of fine coal particles. *Turk. J. Chem.* 2000. Vol.24, no.2. P.117–129. Available at: <https://journals.tubitak.gov.tr/chem/vol24/iss2/2> (date of access: 03.02.2025).

268. Щукин Е.Д. Ребиндер П.А. Образование новых поверхностей при деформации и разрушении твердого тела в поверхностно активной среде. *Коллоидный журнал*. 1958. Т.20. №5. с. 645–654.

269. Духин С.С., Рулев Н.Н., Димитров Д.С. Коагуляция и динамика тонких пленок. Киев : Наукова думка, 1986. 232 с.

270. Макаров А.С., Егурнов А.И., Клищенко Р.Е. Электрокинетические свойства ВУТ на основе углей марок А и Т, модифицированных силоксаном. *Уголь Украины*. 2014. №. 7. С. 41–45.

271. Гончарук В.В., Страхов Э.Б., Волошина А.М. Водно-химическая технология ядерных энергетических установок и экология. Киев : Наукова думка, 1993. 447 с.

272. Комплексная переработка шахтных вод. Пилипенко А.Т. та ін. Киев : Техніка. 1985. 183 с.

273. Utilization of industrial wastewater in production of coal-water fuel / A. S. Makarov et al. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2014. Vol. 36, no. 4. P. 180–183. URL: <https://doi.org/10.3103/s1063455x14040055> (date of access: 05.06.2025).

274. Molecular segregation segregation observed in a concentrated alcohol–water solution / S. Dixit et al. *Nature*. 2002. Vol. 416, no. 6883. P. 829–832. URL: <https://doi.org/10.1038/416829a> (date of access: 05.06.2025).

275. Yamaguchi T., Takamuku T., Soper A. K. Neutron Diffraction Study on Microinhomogeneities in Ethanol-Water Mixtures. *Journal of Neutron Research*. 2005. Vol. 13, no. 1-3. P. 129–133. URL: <https://doi.org/10.1080/10238160412331299889> (date of access: 05.06.2025).

276. Solvation of the Amphiphilic Diol Molecule in Aliphatic Alcohol–Water and Fluorinated Alcohol–Water Solutions / T. Takamuku et al. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2010. Vol. 114, no. 12. P. 4252–4260. URL: <https://doi.org/10.1021/jp9097414> (date of access: 05.06.2025).

277. The microscopic viscosity of water–alcohol binary solvents studied by ultrafast spectroscopy utilizing diffusive phenyl ring rotation of malachite green as a probe / Y. Nagasawa et al. *Journal of Molecular Structure*. 2005. Vol. 735–736. P. 217–223. URL: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.11.014> (date of access: 05.06.2025).

278. Mashimo S., Umehara T., Redlin H. Structures of water and primary alcohol studied by microwave dielectric analyses. *The Journal of Chemical Physics*. 1991. Vol. 95, no. 9. P. 6257–6260. URL: <https://doi.org/10.1063/1.461546> (date of access: 05.06.2025).

279. Kimura Y., Haraguchi K. Clay–Alcohol–Water Dispersions: Anomalous Viscosity Changes Due to Network Formation of Clay Nanosheets Induced by Alcohol Clustering. *Langmuir*. 2017. Vol. 33, no. 19. P. 4758–4768. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00764> (date of access: 05.06.2025).

280. Srinivas G., Mukherjee A., Bagchi B. Nonideality in the composition dependence of viscosity in binary mixtures. *The Journal of Chemical Physics*. 2001. Vol. 114, no. 14. P. 6220–6228. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1354166> (date of access: 05.06.2025).

281. Guevara-Carrion G., Vrabec J., Hasse H. Prediction of self-diffusion coefficient and shear viscosity of water and its binary mixtures with methanol and ethanol by molecular simulation. *The Journal of Chemical Physics*. 2011. Vol. 134, no. 7. P. 074508. URL: <https://doi.org/10.1063/1.3515262> (date of access: 05.06.2025).

282. Ghoufi A., Artzner F., Malfreyt P. Physical Properties and Hydrogen-Bonding Network of Water–Ethanol Mixtures from Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2016. Vol. 120, no. 4. P. 793–802. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.5b11776> (date of access: 05.06.2025).

283. Banerjee S., Bagchi B. Stability of fluctuating and transient aggregates of amphiphilic solutes in aqueous binary mixtures: Studies of dimethylsulfoxide, ethanol, and tert-butyl alcohol. *The Journal of Chemical Physics*. 2013. Vol. 139, no. 16. P. 164301. URL: <https://doi.org/10.1063/1.4824890> (date of access: 05.06.2025).
284. Franks F., Ives D. J. G. The structural properties of alcohol–water mixtures. *Q. Rev. Chem. Soc.* 1966. Vol. 20, no. 1. P. 1–44. URL: <https://doi.org/10.1039/qr9662000001> (date of access: 05.06.2025).
285. Lama R.F., Lu B. C. Y. Excess Thermodynamic Properties of Aqueous Alcohol Solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1965. Vol. 10, no. 3. P. 216–219. URL: <https://doi.org/10.1021/je60026a003> (date of access: 05.06.2025).
286. Excess Entropy in Alcohol–Water Solutions: A Simple Clustering Explanation† / A. K. Soper et al. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006. Vol. 110, no. 8. P. 3472–3476. URL: <https://doi.org/10.1021/jp054556q> (date of access: 05.06.2025).
287. Макаров А.С., Кліщенко Р.Є., Коновал О.А. Вплив складу водноспиртових дисперсійних середовищ на електрокінетичні і реологічні властивості композиційних водовугільних суспензій. *Вісник КНУ*. 2013. №3. С.127–132.
288. Fullerenes and shungite / Y. Gu et al. *Carbon*. 1995. Vol. 33, no. 6. P. 862–863. URL: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)99784-r](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)99784-r) (date of access: 05.06.2025).
289. Hettich R.L., Buseck P. R. Concerning fullerenes in shungite. *Carbon*. 1996. Vol. 34, no. 5. P. 685–687. URL: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)85966-5](https://doi.org/10.1016/0008-6223(96)85966-5) (date of access: 05.06.2025).
290. Rahimipour M. R., Yazdani B. Synthesis of a Graphite Oxide Polyaniline Nano-Composite by an Electrochemical Method. *Chemical Engineering & Technology*. 2010. Vol. 33, no. 2. P. 299–304. URL: <https://doi.org/10.1002/ceat.200900361> (date of access: 05.06.2025).

291. Structure of Graphite Oxide Revisited / A. Lerf et al. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998. Vol. 102, no. 23. P. 4477–4482. URL: <https://doi.org/10.1021/jp9731821> (date of access: 05.06.2025).
292. Водугольное топливо на основе органосодержащих сточных вод / Макаров А.С. та ін. *Уголь Украины*. 2015. № 1–2. С. 73–8.
293. Макаров А.С. Кобітович О., Савіцький Д., Єгурнов О. Енергоносії з відвалів: Колоїдно-хімічні методи отримання палива на основі відходів вуглезбагачення / Макаров А.С. та ін. *Вісник НАН України*. 2009. №1. С. 56–60. Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/vnanu_2009_1_7
294. Maloletnev A.S., Mazneva O. A., Naumov K. I. Mechanochemical activation of coal from the Erkovetskoe deposit and its reactivity in a liquefaction process. *Solid Fuel Chemistry*. 2015. Vol. 49, no. 6. P. 372–376. URL: <https://doi.org/10.3103/s0361521915060051> (date of access: 05.06.2025).
295. Zhaksyntyay K., Ermek A., Zhannur M. Catalytic Processing of Coal into Liquid Fuels: Mechanochemical Activation of Coal. *Advanced Materials Research*. 2012. Vol. 535-537. P. 2108–2111. URL: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.535-537.2108> (date of access: 05.06.2025).
296. Application of Mechanochemical Activation and γ -Radiation to Increase the Reactivity of Coal from the Shubarkol Deposit in Hydrogenation / Z. K. Kairbekov та ін. *Solid Fuel Chemistry*. 2018. T. 52, № 1. С. 21–25. URL: <https://doi.org/10.3103/s0361521918010032> (дата звернення: 05.06.2025).
297. Mechanisms of mechanochemical activation during comprehensive utilization of high-alumina coal fly ash / C. Yang et al. *Waste Management*. 2020. Vol. 116. P. 190–195. URL: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.08.003> (date of access: 05.06.2025).
298. Influence of different dispersants on rheological behaviors of coal water slurry prepared from a low quality coal / S. Hu et al. *RSC Advances*. 2019. Vol. 9,

no. 56. P. 32911–32921. URL: <https://doi.org/10.1039/c9ra04391h> (date of access: 05.06.2025).

299. Effects of coal slime on the slurry ability of a semi-coke water slurry / Z. Meng et al. *Powder Technology*. 2020. Vol. 359. P. 261–267. URL: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.09.053> (date of access: 05.06.2025).

300. Patton R., Steele P., Yu F. Coal vs. Charcoal-fueled Diesel Engines: A Review. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2009. Vol. 32, no. 4. P. 315–322. URL: <https://doi.org/10.1080/15567030802612028> (date of access: 05.06.2025).

301. Dmitrienko M.A., Nyashina G. S., Strizhak P. A. Environmental indicators of the combustion of prospective coal water slurry containing petrochemicals. *Journal of Hazardous Materials*. 2017. Vol. 338. P. 148–159. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.031> (date of access: 05.06.2025).

302. Rheological characteristics and stability of fuel slurries based on coal processing waste, biomass and used oil / G. V. Kuznetsov et al. *Fuel*. 2021. Vol. 302. P. 121203. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121203> (date of access: 05.06.2025).

303. Study on properties of coal-sludge-slurry prepared by sludge from coal chemical industry / Y. Zhang et al. *Powder Technology*. 2020. Vol. 366. P. 552–559. URL: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.03.005> (date of access: 05.06.2025).

304. Özbayoğlu G., Depci T., Ataman N. Effect of Microwave Radiation on Coal Flotation. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2009. Vol. 31, no. 6. P. 492–499. URL: <https://doi.org/10.1080/15567030701531337> (date of access: 05.06.2025).

305. Improvement in properties of coal water slurry by combined use of new additive and ultrasonic irradiation / Z. Guo et al. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2007. Vol. 14, no. 5. P. 583–588. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.12.001> (date of access: 05.06.2025).

306. Ebrahimi H., Karamoozian M. Effect of ultrasonic irradiation on particle size, reagents consumption, and feed ash content in coal flotation. *International Journal of Coal Science & Technology*. 2020. Vol. 7, no. 4. P. 787–795. URL: <https://doi.org/10.1007/s40789-020-00307-2> (date of access: 05.06.2025).

307. 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 / D. Yao et al. *Fuel*. 2022. Vol. 317. P. 123461. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123461> (date of access: 05.06.2025).

308. Klishchenko R., Kornienko I., Shkutkova O. Influence of clay mineral additives on the properties of composite water–coal fuel. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2023. Vol. 89, no. 11. P. 35–50. URL: <https://doi.org/10.33609/2708-129x.89.11.2023.35-50> (date of access: 05.06.2025).

309. Mishchuk N.A. Theoretical problems of stability of Brownian disperse systems. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2011. Vol. 33, no. 4. P. 207–214. URL: <https://doi.org/10.3103/s1063455x11040011> (date of access: 05.06.2025).

310. Mishchuk N.A., Sanfeld A., Steinchen A. Interparticle interactions in concentrate water–oil emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2004. Vol. 112, no. 1-3. P. 129–157. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.09.006> (date of access: 05.06.2025).

311. Discrete Dilatant Pathway Modeling of Gas Migration Through Compacted Bentonite Clay / K. Kim et al. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*. 2021. Vol. 137. P. 104569. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2020.104569> (date of access: 05.06.2025).

312. Rheological Behavior Investigation of Concentrated Coal-Water Suspension / M. Zhou et al. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2010. Vol. 31, no. 6. P. 838–843. URL: <https://doi.org/10.1080/01932690903333788> (date of access: 05.06.2025).

313. Dors M., Mizeraczyk J., Mok Y. S. Phenol Oxidation in Aqueous Solution by Gas Phase Corona Discharge. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 2006.

Vol. 9, no. 2. URL: <https://doi.org/10.1515/jaots-2006-0204> (date of access: 05.06.2025).

314. Li J., Sato M., Ohshima T. Degradation of phenol in water using a gas–liquid phase pulsed discharge plasma reactor. *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 515, no. 9. P. 4283–4288. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.02.070> (date of access: 05.06.2025).

315. Degradation of nitenpyram pesticide in aqueous solution by low-temperature plasma / S. P. Li et al. *Environmental Technology*. 2013. Vol. 34, no. 12. P. 1609–1616. URL: <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.765914> (date of access: 05.06.2025).

316. Degradation of aqueous 3,4-dichloroaniline by a novel dielectric barrier discharge plasma reactor / J. Feng et al. *Environmental Science and Pollution Research*. 2014. Vol. 22, no. 6. P. 4447–4459. URL: <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3690-1> (date of access: 05.06.2025).

317. Degradation of thiamethoxam in water by the synergy effect between the plasma discharge and the TiO₂ photocatalysis / S. Li et al. *Desalination and Water Treatment*. 2014. Vol. 53, no. 11. P. 3018–3025. URL: <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.884478> (date of access: 05.06.2025).

318. Plasma-Catalytic Decomposition of Phenols in Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge / A. G. Bubnov et al. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2006. Vol. 26, no. 1. P. 19–30. URL: <https://doi.org/10.1007/s11090-005-8722-7> (date of access: 05.06.2025).

319. Baroch P., Saito N., Takai O. Special type of plasma dielectric barrier discharge reactor for direct ozonization of water and degradation of organic pollution. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008. Vol. 41, no. 8. P. 085207. URL: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/8/085207> (date of access: 05.06.2025).

320. Rong S., Sun Y. Wetted-wall corona discharge induced degradation of sulfadiazine antibiotics in aqueous solution. *Journal of Chemical Technology &*

Biotechnology. 2013. Vol. 89, no. 9. P. 1351–1359. URL: <https://doi.org/10.1002/jctb.4211> (date of access: 05.06.2025).

321. Treatment of Dye Wastewater by Using a Hybrid Gas/Liquid Pulsed Discharge Plasma Reactor / N. Lu et al. *Plasma Science and Technology*. 2012. Vol. 14, no. 2. P. 162–166. URL: <https://doi.org/10.1088/1009-0630/14/2/15> (date of access: 05.06.2025).

322. The Effect of Liquid Phase Plasma for Photocatalytic Degradation of Bromothymol Blue / H. Lee et al. *Science of Advanced Materials*. 2014. Vol. 6, no. 7. P. 1627–1631. URL: <https://doi.org/10.1166/sam.2014.1933> (date of access: 05.06.2025).

323. Effect of liquid phase plasma on photocatalysis of water for hydrogen evolution / S. Jeong et al. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, no. 27. P. 17386–17393. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.183> (date of access: 05.06.2025).

324. Heterogeneous photocatalytic degradation and hydrogen evolution from ethanolamine nuclear wastewater by a liquid phase plasma process / Kyong-Hwan C. et al. *Science of The Total Environment*. 2019. Vol. 676. P. 190–196. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.29> (date of access: 03.02.2025).

325. Decolorization of Rhodamine B in Water by Pulsed High-Voltage Gas Discharge / Y. Nakagawa et al. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2003. Vol. 42, Part 1, No. 3. P. 1422–1428. URL: <https://doi.org/10.1143/jjap.42.1422> (date of access: 05.06.2025).

326. Decoloration of electrostatically atomized organic dye by the pulsed streamer corona discharge / E. Njatawidjaja et al. *Journal of Electrostatics*. 2005. Vol. 63, no. 5. P. 353–359. URL: <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2004.12.001> (date of access: 05.06.2025).

327. Thermal plasma technology for the treatment of wastes: A critical review / E. Gomez et al. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 161, no. 2-3. P. 614–626. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.017> (date of access: 05.06.2025).

328. Goncharuk V.V., Klishchenko R. E., Kornienko I. V. Destruction of nonionic surfactants in a plasma-chemical reactor. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2017. Vol. 39, no. 6. P. 355–359. URL: <https://doi.org/10.3103/s1063455x1706008x> (date of access: 05.06.2025).
329. Goncharuk V. V., Klishchenko R. Y., Kornienko I. V. Destruction of Surfactants and Humic Substances in Plazma-Chemical Reactor. *Research Bulletin of the National Technical University of Ukraine "Kyiv Politechnic Institute"*. 2018. No. 4. P. 85–90. URL: <https://doi.org/10.20535/1810-0546.2018.4.141259> (date of access: 05.06.2025).
330. Application of Electrochemical Oxidation for Water and Wastewater Treatment: An Overview / M. S. Najafinejad et al. *Molecules*. 2023. Vol. 28, no. 10. P. 4208. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules28104208> (date of access: 05.06.2025).
331. Huang H., Tang L. Treatment of organic waste using thermal plasma pyrolysis technology. *Energy Conversion and Management*. 2007. Vol. 48, no. 4. P. 1331–1337. URL: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.08.013> (date of access: 05.06.2025).
332. Sikandar Y.M. CDF modeling of plasma thermal reactor for waste treatment. Purdue University Vest Laffayette Indiana, 2009. 119 p.
333. Oxidation of nonionic surfactants by Fenton and H₂O₂/UV processes / M. Pagano et al. *Environmental Technology*. 2008. Vol. 29, no. 4. P. 423–433. URL: <https://doi.org/10.1080/09593330801983862> (date of access: 05.06.2025).
334. Goncharuk V. V., Klishchenko R. Y., Kornienko I. V. Destruction of Azo Dye Procion Red MX-5B in Flowing Plazma-Chemical Reactor. *Research Bulletin of the National Technical University of Ukraine "Kyiv Politechnic Institute"*. 2018. No. 3. P. 93–98. URL: <https://doi.org/10.20535/1810-0546.2018.3.130202> (date of access: 05.06.2025).
335. Heath A. A., Valsaraj K. T. Effects of Temperature, Oxygen Level, Ionic Strength, and pH on the Reaction of Benzene with Hydroxyl Radicals at the Air–Water Interface in Comparison to the Bulk Aqueous Phase. *The Journal of Physical Chemistry*

A. 2015. Vol. 119, no. 31. P. 8527–8536. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b05152> (date of access: 05.06.2025).

336. Goncharuk V. V., Soboleva N. M., Nosonovich A. A. Photooxidative destruction of organic compounds by hydrogen peroxide in water. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2010. Vol. 32, no. 1. P. 17–32. URL: <https://doi.org/10.3103/s1063455x10010030> (date of access: 05.06.2025).

337. Dye Waste Treatment / S.-T. Ong et al. *Water*. 2011. Vol. 3, no. 1. P. 157–176. URL: <https://doi.org/10.3390/w3010157> (date of access: 05.06.2025).

338. Chiang L.C., Chang J.-E., Tseng S.-C. Electrochemical oxidation pretreatment of refractory organic pollutants. *Water Science and Technology*. 1997. Vol. 36, no. 2-3. P. 123–130. URL: <https://doi.org/10.2166/wst.1997.0499> (date of access: 05.06.2025).

339. Removal of Acid Orange 7 in simulated wastewater using a three-dimensional electrode reactor: Removal mechanisms and dye degradation pathway / H.-Z. Zhao et al. *Chemosphere*. 2010. Vol. 78, no. 1. P. 46–51. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.10.034> (date of access: 05.06.2025).

340. Decoloration of electrostatically atomized organic dye by the pulsed streamer corona discharge / E. Njatawidjaja et al. *Journal of Electrostatics*. 2005. Vol. 63, no. 5. P. 353–359. URL: <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2004.12.001> (date of access: 05.06.2025).

341. Goncharuk V.V., Klishchenko R. E., Kornienko I. V. Destruction of GT Azo Active Orange Dye in the Flow–Through Plasma–Chemical Reactor. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2018. Vol. 40, no. 4. P. 185–189. URL: <https://doi.org/10.3103/s1063455x1804001x> (date of access: 05.06.2025).

342. Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation / C. M. So et al. *Chemosphere*. 2002. Vol. 46, no. 6. P. 905–912. URL: [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(01\)00153-9](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(01)00153-9) (date of access: 05.06.2025).

343. Гончарук В.В. Наука о воде. Київ : Наук. думка, 2010. 512 с.

344. Recent Advances in Efficient Photocatalytic Degradation Approaches for Azo Dyes / A. P. Chowdhury et al. *Journal of Chemistry*. 2023. Vol. 2023. P. 1–24. URL: <https://doi.org/10.1155/2023/9780955> (date of access: 05.06.2025).

345. Klishchenko R.E., R. E., Kornienko I. V., Honcharuk V. V. Preparation of Carbon Micro- and Nanomaterials through Plasmochemical Treatment of Wastewater Contaminated with Acid Violet 7. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2024. Vol. 46, no. 2. P. 169–175. URL: <https://doi.org/10.3103/s1063455x24020097> (date of access: 05.06.2025).

346. Klishchenko R. Destruction of the procion red mx-5b dye in a flow-through plasma reactor. *Slovak international scientific journal*. 2024. No. 79. P. 3–9. URL: <https://doi.org/10.5281/zenodo.10480850> (date of access: 05.06.2025).

347. Arslan I., Balcioğlu I. A. Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study. *Dyes and Pigments*. 1999. Vol. 43, no. 2. P. 95–108. URL: [https://doi.org/10.1016/s0143-7208\(99\)00048-0](https://doi.org/10.1016/s0143-7208(99)00048-0) (date of access: 05.06.2025).

348. Макаров А., Кліщенко Р., Корнієнко І., Пахар Т. Порівняння ефективності плазмохімічної деструкції органічних стічних вод у коронному розряді та вертикально орієнтованому факелі. Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції "Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки", 25-26 жовтня 2022 р. К.: НУХТ, 2022. С. 141 – 145.

349. Swift R.S. Humic Substances II. In search of structure. Edited by M.H.B.Hayes et al. Wiley NewYork. 1989.

350. Schnitzer M. Global environment and implications on human health edited by N.Senesi and T.M.Miano. London : Elsevier Science 1994.

351. Abergel D.S.L., Russell A., Fal'ko V. I. Visibility of graphene flakes on a dielectric substrate. *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 91, no. 6. P. 063125. URL: <https://doi.org/10.1063/1.2768625> (date of access: 05.06.2025).

352. Making graphene visible / P. Blake et al. *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 91, no. 6. P. 063124. URL: <https://doi.org/10.1063/1.2768624> (date of access: 05.06.2025).

353. Study of multi-layered graphene by ultra-low energy SEM/STEM / E. Mikmeková et al. *Diamond and Related Materials*. 2016. Vol. 63. P. 136–142. URL: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.12.012> (date of access: 05.06.2025).

354. Grodecki K., Jozwik I., Baranowski J.M., Teklinska D., Strupinski W. SEM and Raman analysis of graphene on SiC. *Micron*. 2016. Vol. 80. P. 20 – 23. DOI: 10.1016/j.micron.2015.05.013 (date of access: 03.02.2025).

355. SEM and Raman analysis of graphene on SiC(0001) / K. Grodecki et al. *Micron*. 2016. Vol. 80. P. 20–23. URL: <https://doi.org/10.1016/j.micron.2015.05.013> (date of access: 05.06.2025).

356. High-Contrast SEM Imaging of Supported Few-Layer Graphene for Differentiating Distinct Layers and Resolving Fine Features: There is Plenty of Room at the Bottom / L. Huang et al. *Small*. 2018. Vol. 14, no. 22. P. 1704190. URL: <https://doi.org/10.1002/sml.201704190> (date of access: 05.06.2025).

357. Composite Carbonaceous Coal-Water Suspensions / O. Svietskina та ін. *Materials Science Forum*. 2021. T. 1045. C. 212–225. URL: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.1045.212> (дата звернення: 05.06.2025).

358. Plasma-chemical technology of stabilization of composition water-coal fuel on the basis of organ-containing waste water / A. Makarov et al. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2019. Vol. 85, no. 7. P. 49–56. URL: <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.7.2019.49-56> (date of access: 05.06.2025).

359. Yuji K., Haraguchi K. Clay–Alcohol–Water Dispersions: Anomalous Viscosity Changes Due to Network Formation of Clay Nanosheets Induced by Alcohol Clustering. *Langmuir*. 2017. Vol. 33, no. 19. P. 4758–4768. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00764> (date of access: 05.06.2025).

360. Chang S.H., Ryan M. H., Gupta R. K. The effect of pH, ionic strength, and temperature on the rheology and stability of aqueous clay suspensions. *Rheologica Acta*.

1993. Vol. 32, no. 3. P. 263–269. URL: <https://doi.org/10.1007/bf00434190> (date of access: 05.06.2025).

361. Avery R. G., Ramsay J. D. F. Colloidal properties of synthetic hectorite clay dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1986. Vol. 109, no. 2. P. 448–454. URL: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(86\)90322-x](https://doi.org/10.1016/0021-9797(86)90322-x) (date of access: 05.06.2025).

362. Rosta L., von Gunten H. R. Light scattering characterization of laponite sols. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1990. Vol. 134, no. 2. P. 397–406. URL: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(90\)90149-i](https://doi.org/10.1016/0021-9797(90)90149-i) (date of access: 05.06.2025).

363. Mourchid A., Delville A., Levitz P. Sol – gel transition of colloidal suspensions of anisotropic particles of laponite. *Faraday Discuss*. 1995. Vol. 101. P. 275 – 285. DOI: 10.1039/fd9950100275 (date of access: 03.02.2025).

364. Mourchid A., Delville A., Levitz P. Sol–gel transition of colloidal suspensions of anisotropic particles of laponite. *Faraday Discuss*. 1995. Vol. 101. P. 275–285. URL: <https://doi.org/10.1039/fd9950100275> (date of access: 05.06.2025).

365. Kimura Y., Haraguchi K. Clay–Alcohol–Water Dispersions: Anomalous Viscosity Changes Due to Network Formation of Clay Nanosheets Induced by Alcohol Clustering. *Langmuir*. 2017. Vol. 33, no. 19. P. 4758–4768. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00764> (date of access: 05.06.2025).

366. Dispersion of organically modified clays within n-alcohols / N. H. Tran et al. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006. Vol. 297, no. 2. P. 541–545. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.008> (date of access: 05.06.2025).

367. Study on coal water slurries prepared from coal chemical wastewater and their industrial application / D. Li et al. *Applied Energy*. 2020. Vol. 268. P. 114976. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114976> (date of access: 05.06.2025).

368. Effects of Metal Ions in Organic Wastewater on Coal Water Slurry and Dispersant Properties / J. Liu et al. *Energy & Fuels*. 2019. Vol. 33, no. 8. P. 7110–7117. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01146> (date of access: 05.06.2025).

369. Synthesis of a novel dispersant with topological structure by using humic acid as raw material and its application in coal water slurry preparation / W. Zhang et al. *Fuel*. 2020. Vol. 262. P. 116576. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116576> (date of access: 05.06.2025).

370. Final Amended Report on Safety Assessment on Aminomethyl Propanol and Aminomethyl Propanediol / C. L. Burnett et al. *International Journal of Toxicology*. 2009. Vol. 28, no. 6_suppl. P. 141S–161S. URL: <https://doi.org/10.1177/1091581809350932> (date of access: 05.06.2025).

371. Catalysis with carbon nanoparticles / C. Testa et al. *RSC Advances*. 2019. Vol. 9, no. 47. P. 27659–27664. URL: <https://doi.org/10.1039/c9ra05689k> (date of access: 05.06.2025).

372. Zammataro A., Sfrazzetto G. T. Carbon Dots as Catalysts: A New Class of Nanozymes. *Current Organocatalysis*. 2019. Vol. 7, no. 1. P. 3–6. URL: <https://doi.org/10.2174/2213337206666190702165008> (date of access: 05.06.2025).

373. Klishchenko R.E. Властивості композиційного водовугільного палива, стабілізованого за допомогою вуглецевого субмікронного матеріалу та аміноспиртів. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2024. Т. 32, № 2. С. 409–416. URL: <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i2.299232> (дата звернення: 05.06.2025).

374. Кліщенко Р. Стабілізація композиційного водовугільного палива за допомогою вуглецевого мікронаноматеріалу та аміноспиртів. *Укр. хім. журн.* 2023. Т.89, № 09. С. 3–13. URL: <https://doi.org/10.33609/2708-129x.89.09.2023.3-13> (date of access: 05.06.2025).

375. Klishchenko R. Influence of submicron carbon obtained by plasmochemical destruction of organics-containing wastewater on the properties of composite water-coal fuel. *Slovak international scientific journal*. 2024. No. 80. P. 9–14. URL: <https://doi.org/10.5281/zenodo.10651841> (date of access: 05.06.2025).

376. Реологічні та електрокінетичні властивості композиційного водовугільного палива на основі органовмісних стічних вод, стабілізованого вуглецевими мікрочастинками / Макаров А.С. та ін. *Хімія, фізика та технологія*

поверхні. 2021.Т. 12, № 1. С.32 – 39. URL: <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.7.2019.49-56> (date of access: 05.06.2025).

377. Levine D.G., Schlosberg R. H., Silbernagel B. G. Understanding the chemistry and physics of coal structure (A Review). *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 1982. Vol. 79, no. 10. P. 3365–3370. URL: <https://doi.org/10.1073/pnas.79.10.3365> (date of access: 05.06.2025).

378. Довідник по збагаченню вугілля. М.: Надра, 1984. 614 с.

379. Колоїдно-хімічні методи отримання палива на основі відходів вуглезбагачення / Макаров А.С. та ін. *Вісник НАН України*. 2009. № 1. С. 56 – 67.

380. A pre-heating vaporization technology of coal-water-slurry for the gasification process / K. Aiuchi et al. *Fuel Processing Technology*. 2007. Vol. 88, no. 4. P. 325–331. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.10.010> (date of access: 05.06.2025).

381. Waste tyre pyrolysis – A review / J. D. Martínez et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. Vol. 23. P. 179–213. URL: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.038> (date of access: 05.06.2025).

382. Waste tyre valorization by catalytic pyrolysis – A review / M. Arabiourrutia et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2020. Vol. 129. P. 109932. URL: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109932> (date of access: 05.06.2025).

383. Justification of the possibility of car tires recycling as part of coal-water composites / G. V. Kuznetsov et al. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9, no. 1. P. 104741. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104741> (date of access: 05.06.2025).

384. Шкуткова О.В., Макаров А.С., Кліщенко Р.Є. Вплив гумінових кислот на реологічні властивості композиційних суспензій на основі пірокарбону. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2024. № 2, 52. С. 92–99. URL: <https://doi.org/10.24144/2414-0260.2024.2.92-99> (date of access: 05.06.2025).

385. Properties of composite fuel based on pyrocarbon, a product of tire pyrolysis / A. S. Makarov et al. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2024. No. 2. P. 61–69. URL: <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2024-153-2-61-69> (date of access: 05.06.2025).

386. Electrochemistry Encyclopedia. Electrochemical science and technology information resource ESTIR. URL: <https://knowledge.electrochem.org/encycl/> (дата звернення: 12.09.2024).

387. Кліщенко Р.Є. Електрокінетичне вилучення купруму зі шламів гальванічного виробництва з використанням органічних кислот. *Науковий вісник Чернівецького університету*. Випуск 606.: Хімія. Чернівці. 2012. С. 49–52.

388. Klishchenko R., Chebotarova R. Removal of Nickel from Electroplating Wastewater by a Combination of Electrodialysis and Electrodeposition. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2023. Vol. 45, no. 4. P. 378–382. URL: <https://doi.org/10.3103/s1063455x23040070> (date of access: 05.06.2025).

389. Klischenko R.Ye., Chebotar'ova R. D., Remez S. V. Complex Treatment of Industrial Waste Water Containing Non-Ferrous Metals. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2024. Vol. 46, no. 5. P. 506–511. URL: <https://doi.org/10.3103/s1063455x24050060> (date of access: 05.06.2025).

390. Adsorption of Copper on Modified Galvanic Sludge / R. E. Klishchenko et al. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2024. Vol. 46, no. 3. P. 302–308. URL: <https://doi.org/10.3103/s1063455x24030068> (date of access: 05.06.2025).

391. Klischenko R.Ye., Chebotar'ova R. D., Remez S. V. Study of the Kinetics of Copper Leaching from Solid Electroplating Sludge. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2025. Vol. 47, no. 2. P. 124–130. URL: <https://doi.org/10.3103/s1063455x25020055> (date of access: 05.06.2025).

392. Treatment of industrial electroplating wastewater for metals removal via electrocoagulation continuous flow reactors / H. I. Abdel-Shafy et al. *Water Practice and Technology*. 2022. Vol. 17, no. 2. P. 555–566. URL: <https://doi.org/10.2166/wpt.2022.001> (date of access: 05.06.2025).

393. Брик М.Т. Питна вода і мембранні технології огляд. Наукові записки. Том 18. Хімічні науки, 2000. С. 4–24.
394. Нестер А.А., Корчик Н.М., Баран Б.А. *Стічні води підприємств та їх очищення*. монографія. Хмельницький. ХНУ, 2008. 171 с.
395. Кравченко А.В. та ін. *Низкотемпературный плазменный электролиз. Теория и практика*. Монография. Днепропетровск : ООО Акцент, 2012. 223 с.
396. Cheng Y. Jiang S. P. Advances in electrocatalysts for oxygen evolution reaction of water electrolysis-from metal oxides to carbon nanotubes. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2015. Vol. 25, no. 6. P. 545–553. URL: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.11.008> (date of access: 05.06.2025).
397. Music D., Geyer R. W., Schneider J. M. Recent progress and new directions in density functional theory based design of hard coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 286. P. 178–190. URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.021> (date of access: 05.06.2025).
398. Vesborg P.C., Seger B., Chorkendorff I. Recent Development in Hydrogen Evolution Reaction Catalysts and Their Practical Implementation. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2015. Vol. 6, no. 6. P. 951–957. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00306> (date of access: 05.06.2025).
399. Highly efficient high temperature electrolysis / A. Hauch et al. *Journal of Materials Chemistry*. 2008. Vol. 18, no. 20. P. 2331. URL: <https://doi.org/10.1039/b718822f> (date of access: 05.06.2025).
400. Курта С.А. Механізми органічних реакцій. Навчально-методичний посібник підручник для вищих навчальних закладів хімічного профілю. Івано-Франківськ. Прикарпат. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2020. 146 с.
401. Паукштис Е.А., Юрченко Е.Н. Применение ИК-спектроскопии для исследования кислотно-основных свойств гетерогенных катализаторов. *Успехи химии*. 1983. №9. С. 426–454.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА:

1. **Klishchenko R.E.**, Chebotareva R.D., Goncharuk V.V. Electromigration purification of galvanic sludge of copper ions. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2010. Vol. 32, no. 4. P. 206–211. DOI: 10.3103/s1063455x1004003x
Особистий внесок здобувача: *Виконання електрокінетичних та реологічних експериментів, участь у написанні статті.*

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. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2011. Vol.33, no. 6. P. 357–363. DOI: 10.3103/s1063455x11060026. Особистий внесок здобувача: *Виконання електрокінетичних та реологічних експериментів, участь у написанні статті.*
(Q3)

3. **Кліщенко Р.Є.**, Макаров А.С., Савицький Д.П. Завгородній В.А. Супрунчук В.І. Вплив ПАР різної природи на заряд поверхні частинок дисперсної фази гідросуспензій вугілля. *Науковий вісник Чернівецького університету. Хімія. Чернівці*. 2011. Випуск 581. С.45–49. Особистий внесок здобувача: *Виконання електрокінетичних експериментів, участь у написанні статті.*

4. **Klishchenko R.E.**, Chebotarova R.D., Goncharuk V.V. Extraction of zink from aqueous solutions by electrically polarized cation exchange fibers. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2012. Vol. 34, issue 6. P. 253–267. DOI: 10.3103/S1063455X1206001X. *Виконання експериментів з електрокінетичного кондиціонування гальванічних шламів, участь у інтерпретації даних та написанні статті.* (Q3)

5. **Кліщенко Р.Є.** Електрокінетичне вилучення купруму зі шламів гальванічного виробництва з використанням органічних кислот. *Науковий вісник Чернівецького університету. Хімія. Чернівці*. 2012. Випуск 606. С. 49–52.

6. Макаров А.С., **Кліщенко Р.Є.**, Коновал О.А. Вплив складу

водноспиртових дисперсійних середовищ на електрокінетичні і реологічні властивості композиційних водовугільних суспензій. *Наукові вісті КНУ*. 2013. №3. С.127–132. Особистий внесок здобувача: *Постановка та планування експерименту, проведення електрокінетичних досліджень, написання статті.*

7. Goncharuk V.V., **Klishchenko R.E.**, Kornienko I.V. Destruction of nonionic surfactants in a plasma-chemical reactor. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2017. Vol.39, no. 6. P. 641–649. DOI: 10.3103/S1063455X1706008X. Особистий внесок здобувача: *Розробка концепції. Постановка та планування експерименту, проведення електрокінетичних досліджень, написання статті.* (Q3)

8. Гончарук В.В., **Кліщенко Р.Є.**, Корнієнко І.В. Деструкція барвника активний червоний 5СХ у проточному плазмохімічному реакторі. *Наукові вісті КНУ*. 2018. № 3. С. 93-97. Особистий внесок здобувача: *Участь у плануванні експерименту, проведення електрокінетичних досліджень та аналіз результатів, написання статті.*

9. Goncharuk V.V., **Klishchenko R.E.**, Kornienko I.V. Destruction of GT Azo active orange dye in the flow-through plasma-chemical reactor. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2018. Vol. 40, no. 4. P. 185-189. DOI: 10.3103/S1063455X1804001X. Особистий внесок здобувача: *Постановка та планування експерименту, проведення електрокінетичних досліджень, аналіз результатів та написання статті.* (Q3)

10. Гончарук В.В., **Кліщенко Р.Є.**, Корнієнко І.В. Деструкція поверхнево-активних і гумінових речовин у плазмохімічному реакторі. *Наукові вісті КНУ*. 2018. № 4. С. 1-6. Особистий внесок здобувача: *Участь у плануванні експерименту, проведення електрокінетичних досліджень та аналіз результатів, написання статті.*

11. Макаров А.С., **Кліщенко Р.Є.**, Єгурнов О.І., Корнієнко І.В. Плазмохімічна технологія стабілізації композиційного водовугільного палива на основі органовмісних стічних вод. *Український хімічний журнал*. 2019. Т.85, №7.

С. 49-56. DOI:10.33609/0041-6045.85.7.2019.49-56. Особистий внесок здобувача: *Планування дослідження, виконання реологічних та електрокінетичних досліджень, аналіз результатів, написання статті.*

12. 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.Т. 12, № 1. С.32-39. DOI:10.33609/0041-6045.85.7.2019.49-56. Особистий внесок здобувача: *Участь у плануванні експерименту, проведення електрокінетичних досліджень та аналіз результатів, написання статті.*

13. Svietkina O., Bas K., Boruk S., **Klishchenko R.**, Eehurnov O., Haddad J., Khodos O. Composite carbonaceous coal-water suspensions. *Materials Science Forum*. September 2021. Vol. 1045. P.212-225. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1045.212 Особистий внесок здобувача: *Виконання електрокінетичних та реологічних експериментів, участь у написанні статті.*

14. **Klishchenko R.**, Chebotarova R. Removal of nickel from electroplating wastewater by a combination of electrodialysis and electrodeposition. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2023. Vol. 45, no. 4. P. 378-382. DOI: 10.3103/S1063455X23040070. Особистий внесок здобувача: *Планування та виконання експериментів з електрокінетичного кондиціонування гальванічних шламів. Участь у написанні статті*

15. **Кліщенко Р.** Стабілізація композиційного водовугільного палива за допомогою вуглецевого мікронаноматеріалу та аміноспиртів. *Український хімічний журнал*. 2023. Т.89, № 09. С. 3-13. DOI: 10.33609/2708-129X.89.09.2023.3-13.

16. **Кліщенко Р.Є.**, Корнієнко І.В., Шкуткова О.В. Вплив добавок глинистих мінералів на властивості композиційного водовугільного палива. *Український хімічний журнал*. 2023. Т.89, №11. С.35-50. DOI:10.33609/2708-129X.89.11.2023.35-50. Особистий внесок здобувача: *Планування та виконання*

електрокінетичних та реологічних експериментів, аналіз та інтерпретація результатівучасть у написанні статті.

17. **Klishchenko R.E.**, Chebotareva R.D., Demchenko V.Ya., Remez S.V. Adsorption of copper on modified galvanic sludge. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2024. Vol. 46, issue 3. P. 302-308. DOI: 10.3103/S1063455X24030068
Планування та виконання експериментів з електрокінетичного кондиціонування гальванічних шламів. Участь у написанні статті.

18. **Klishchenko R.** Destruction of the procion red MX5-B dye in a flow-through plazma chemical reactor. *Slovak international scientific journal*. 2023. №79. P. 3-9. DOI: 10.5281/zenodo.10480850

19. **Klishchenko R.E.**, Kornienko I.V., Honcharuk V.V. Preparation of carbon micro- and nanomaterials through plasmochemical treatment of wastewater contaminated with Acid Violet 7. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2024. Vol. 46, no. 2. P. 169-175. DOI: 10.3103/S1063455X24020097
Особистий внесок здобувача: *Планування та виконання електрокінетичних та реологічних експериментів, участь у написанні статті.*

20. **Klishchenko R.** Influence of submicron carbon obtained by plasmochemical destruction of organics-containing wastewater on the properties of composite water-coal fuel. *Slovak international scientific journal*. 2024. №80. P. 9-14. DOI: 10.5281/zenodo.10651841

21. Макаров А.С., Шкуткова О.В., **Кліщенко Р.Є.**, Лисенко Л.Л., Косигіна І.М., Зінін В.В., Коновал О.А. Властивості композиційного палива на основі пірокарбону – продукту піролізу шин. *Voprosy khimii I khimicheskoi tekhnologii*. 2024. № 2. P. 61–69. DOI: 10.32434/0321-4095-2024-153-2-61-69.
Особистий внесок здобувача: *Планування та виконання електрокінетичних та реологічних експериментів, участь у написанні статті. (Q3)*

22. **Klishchenko R.E.** Properties of composite water-coal fuel stabilized with carbon submicron material and amino alcohols. *Journal of Chemistry and Technologies*, 2024, 32(2). P. 409–416. DOI:10.33609/0041-6045.85.7.2019.49-56.

23. **Klischenko R.Ye.**, Chebotar'ova R.D., Remez S.V. Complex treatment of industrial waste water containing non-ferrous metals. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2024.Vol. 46. P. 506–511. DOI: 10.3103/S1063455X24050060.

Особистий внесок здобувача: *Планування та виконання експериментів з електрокінетичного кондиціонування гальванічних шламів. Участь у написанні статті.*

24. Шкуткова О.В., Макаров А.С., **Кліщенко Р.Є.** Вплив гумінових кислот на реологічні властивості композиційних суспензій на основі пірокарбону. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2024. № 2, С. 92–98. DOI:10.24144/2414-0260.2024.2.92-99. Особистий внесок здобувача: *Планування та виконання електрокінетичних та реологічних експериментів, аналіз та інтерпретація результатівучасть у написанні статті.*

25. **Klischenko R.Ye.**, Chebotar'ova R.D., Remez S.V. Study of the kinetics of copper leaching from solid electroplating sludge. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2025.Vol. 47, no. 2. P. 124-130. DOI: 10.3103/S1063455X25020055. Особистий внесок здобувача: *Планування та виконання експериментів з електрокінетичного кондиціонування гальванічних шламів. Участь у написанні статті.*

Патенти:

1. Спосіб ремедіації ґрунту Маковецький О.Л., Завгородній В.А., Спасьонова Л.М., Корнілович Б.Ю., Кліщенко Р.Є. Пат № 85944. UA, C25C 1/00, C22B 7/00, C22B. Заявл.27.06.2007, опубл.10.03.2009, бюл. № 5.

2. Спосіб вилучення міді зі шламів гальванічного виробництва. Кліщенко Р. Є., Гончарук В. В., Чеботарьова Р. Д. Пат. 89299 UA, C25C 1/00, C22B 7/00, C22B 15/00. Заявл.29.05.2008, опубл. 11.01.2010, бюл. № 1.

3. Склад водовугільної суспензії на основі високосірчистого кам'яного вугілля. Макаров А.С., Єгурнов О.І., Борук С.Д., Савіцький Д.П., Кліщенко Р.Є.,

Димитрюк Т.М. Пат. на корисну модель. 80611 UA, C10 L 1/32. Заявл.07.11.2012, опубл. 10.06.2013. Бюл. №11.

4. Склад для покриття сонячного колектора та спосіб його нанесення. Макаров А.С., Коновал О.А., Кліщенко Р.Є., Єгурнов О.І., Макарова К.В. Пат. 108908 UA, F24J 2/48, C23C 24/00, C23D 11/00. Заявл.03.06.2013, опубл. 25.06.2015. Бюл. №12.

5. Рідке суспензійне паливо. Макаров А.С., Савіцький Д.П., Сергієнко О.А., Макарова К.В., Кліщенко Р.Є., Лобанов О.Ю. Пат. на корисну модель. 100145 UA, C10 L 1/32. Заявл. 02.02.2015, опубл. 10.07.2015. Бюл. №13.

6. Спосіб відновлення реологічних властивостей некондиційної водовугільної суспензії Макаров А.С., Кузнєцов О. С., Лобанов О. Ю., Садовський Д. Ю., Макарова К.В., Савіцький Д.П., Кліщенко Р.Є. Пат. на корисну модель 105722 UA, C10 L 1/32. Заявл. 10.12.2014, опубл. 11.04.2016, бюл. № 7.

7. Плазмохімічний реактор для очищення води від органічних речовин. Гончарук В.В., Кліщенко Р.Є., Корнієнко І.В. Пат. на корисну модель. 130092 UA, C02 F 1/46. Заявл.21.05.2018, опубл.26.11.2018, Бюл. №22.

Тези:

1. Goncharuk V.V., **Klishchenko R.E.**, Kornienko I.V. The use of plasma-chemical technologies in the treatment of organic waste water. 8 th International conference Science and society Methods and problems of practical application 15 th Vancouver, Canada. August 2019. P. 135-138.

2. Макаров А., **Кліщенко Р.**, Корнієнко І., Пахар Т. Порівняння ефективності плазмохімічної деструкції органовмісних стічних вод у коронному розряді та вертикально орієнтованому факелі Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції "Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки", 25-26 жовтня 2022 р. К.: НУХТ, 2022. С. 141-145.

3. **Кліщенко Р.**, Чеботарьова Р., Ремез С. Очищення промивної води гальванічного виробництва від іонів Cu, Ni і солей жорсткості з використанням завантаження камери знесолення модифікованою катіонообмінною смолою КУ-2.

Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції "Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки", 25-26 жовтня 2022 р. К.: НУХТ, 2022. С. 128-130.

4. Шкуткова О.В., Макаров А.С., **Кліщенко Р.Є.** Реологічні властивості композиційної суспензії на основі пірокарбону. XXXIX Наукова конференція з біоорганічної хімії та нафтохімії. Біоактивні сполуки, нові речовини і матеріали. Київ: Інтерсервіс, 30 травня 2024 р. С. 241-245.

5. **Кліщенко Р.**, Кобець С. Особливості будови поверхні вугілля різного ступеня метаморфізму. TOPICAL ASPECTS OF MODERN SCIENTIFIC RESEARCH. Proceedings of XII International Scientific and Practical Conference. Tokyo, Japan. 8-10 August 2024. P.50-56.

6. **Кліщенко Р.**, Чеботарьова Р., Ремез С. Вилучення Cu зі шламу гальванічного виробництва та електроосадження на електроді Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції "Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки", 14-15 листопада 2024 р. К.: НУХТ, 2024. С. 104-107 [1–6] *Планування та виконання електрокінетичних, плазмохімічних та реологічних експериментів, участь у написанні статей та тез.*

Додаткові статті:

1. **Клищенко Р.Е.**, Косоруков А.А., Чеботарева Р.Д., Гончарук В.В. Извлечение цветных металлов из шлама гальванического производства. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2010, №2. С. 46–50. Особистий внесок здобувача: *Виконання експериментів з електрокінетичного кондиціонування гальванічних шламів*

2. 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. Особистий внесок здобувача: *Виконання електрокінетичних та реологічних експериментів, участь у написанні статті.*

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. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2014. Vol. 36, no. 4. P. 333–340. DOI: 10.3103/s1063455x14040055. Особистий внесок здобувача: *Планування та виконання електрокінетичних та реологічних експериментів, участь у написанні статті.*

4. Егурнов А.И., Макаров А.С., Макарова Е.В., **Клищенко Р.Е.** Реологические свойства водоугольных суспензий и электрокинетический потенциал частиц антрациту. *Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб.* 2013. Вип. 53 (94). Особистий внесок здобувача: *Виконання електрокінетичних та реологічних експериментів, участь у написанні статті.*

5. Макаров А.С., Егурнов А.И., **Клищенко Р.Е.** Электрокинетические свойства ВУТ на основе углей марок А и Т, модифицированных силоксаном. *Уголь Украины*. 2014. №. 7. С. 41–45. Особистий внесок здобувача: *Виконання електрокінетичних та реологічних експериментів, участь у написанні статті*

6. Макаров А.С., **Клищенко Р.Е.**, Егурнов А.И., Пахарь Т.А. Водоугольное топливо на основе органосодержащих сточных вод. *Уголь Украины*. 2015. № 1–2. С. 73–78. Особистий внесок здобувача: *Виконання електрокінетичних та реологічних експериментів, участь у написанні статті.*

7. Макаров А.С., **Клищенко Р.Е.**, Егурнов А.И., Пахарь Т.А. Свойства водоугольного топлива на основе сточных вод, содержащих органические примеси с добавками электроокисленных углей. *Уголь Украины*. 2016. № 6–7. С. 57–62. Особистий внесок здобувача: *Планування та виконання електрокінетичних та реологічних експериментів, участь у написанні статті.*

ДОДАТОК Б

Акт проведення дослідних випробувань по виготовленню паливних сумішей на основі рідких продуктів піролізу полімерних відходів, нафтових шламів та вугілля марки «П»

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Генеральний директор ТОВ «АНА-ТЕМС»
С.М. Базарний
«16» грудня 2016 р.



АКТ
проведення дослідних випробувань по виготовленню паливних сумішей
на основі рідких продуктів піролізу полімерних відходів, нафтових шламів
та вугілля марки «Т»

Робоча група у складі: керівник групи Стурнов О.І., президент ТОВ «АНА-ТЕМС», (м. Дніпро); д.т.н., завідувач відділом фізико-хімічної механіки дисперсних систем Макаров А.С., к.х.н., н.с. Макарова К.В., к.х.н., н.с. Кліщенко Р.Є. (Інститут колоїдної хімії та хімії води імені А.В. Думанського НАН України); к.х.н., доцент Борул С.Д. (Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича) склали цей акт випробування по виготовленню паливної суміші.

Виготовлена дослідна партія паливної суміші за двостадійною технологією гомогенізації на основі рідких продуктів піролізу полімерних відходів, нафтових шламів, та вугілля марки «Т».

Для виготовлення паливної суміші застосовували: рідкі продукти піролізу зношених автомобільних шин (темно-коричнева рідина яка складається з фракції відгону в температурному інтервалі 50÷180 °С); шлами нафтопереробки (чорний в'язкий продукт, густина шламу 0,912-0,937 г/см³, в'язкість шламу 16,3 Па·с, вологість 32%, вміст мінеральної складової 11–15%); вугілля марки «Т» (A^d=27,4 %, W^a=12,1 %). Зольність вугілля (на сухий стан, A^d, %) визначали відповідно до ГОСТ 11022; загальну вологість (на робочий стан палива W^a, %) , згідно ГОСТ 11014 або ГОСТ 27314. Склад паливної суміші наведено в табл. 1.

Визначення реологічних властивостей проводили на ротажному віскозиметрі «Реотест 2» при швидкості зсуву 9с⁻¹, з використанням коаксіальних циліндрів S/S₂.

Паливну суміш готували при співвідношенні компонентів (за масою): 40 % рідких продуктів піролізу полімерних відходів (РППВ) + 18 % кам'яного вугілля марки «Т», + 2% карбонатного мінералу (кальцит) + 1 % лігносульфонат натрію. Суміш завантажують у кульовий млин і проводимо помел до зникнення частинок розміром більше 250 мкм. Одержану суспензію із кульового млина вивантажують, до останньої і додають 39 % нафтового шламу і завантажують у лопатевий змішувач та гомогенізуємо.

Таблиця 1

Склад компонентів паливної суміші на основі рідких продуктів піролізу полімерних відходів, нафтових шламів та вугілля марки «Т»

Компонент	Доза на 1 кг (г)
Дозування компонентів на стадії помелу та гомогенізації	
РППВ	400
Вугілля марки «Т»	180
Кальцит	20
ЛСТNa	10
Нафтові шлами	390

Одержана паливна суміш на основі рідких продуктів піролізу полімерних відходів (зношених автомобільних шин), нафтових шламів та вугілля марки «Т» наведені у табл. 2.

Таблиця 2

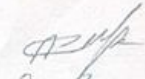
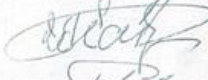
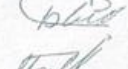
Характеристики паливної суміші на основі рідких продуктів піролізу полімерних відходів, нафтових шламів та вугілля марки «Г»

Параметри	Середні значення	Одиниці вимірювання
Масова частка твердого	20	%
Масова частка паливної складової	90	%
В'язкість після помелу, початкова	1,25	Па·с
В'язкість після помелу, через 2 доби	1,31	Па·с
В'язкість після помелу, через 7 діб	1,38	Па·с
Час помелу	40	хв.
Стабільність	12	доба
Теплотворна здатність	43000	кДж/кг

Примітка:

- у паливній суміші імовірно існування частинок (або їх агрегатів розміром більше 250 мкм) тому перед спалюванням (подачею на форсунки) необхідно попередньо пропустити через валковий подрібнювач;
- після зберігання паливної суміші більше 12 діб система розширюється. При перемішуванні фізико-хімічні характеристики системи відновлюються.

Робоча група

 О.І. Стурнов
 А.С. Макаров
 С.Д. Борук
 К.В. Макарова
 Р.Є. Кліщенко

ДОДАТОК В

Акт проведення дослідних випробувань по виготовленню масляно-вугільного палива на основі антрацити

“ЗАТВЕРЖДУЮ”
Генеральний директор ТОВ “АНА-ТЕМС”
С.М. Базарний
20 вересня ” 2019 г.


АКТ

проведення дослідних випробувань по виготовленню масляно-вугільного палива на основі антрацити

Робоча група в складі: керівник групи к.т.н. Егурнов О.І. (Президент ТОВ "АНА-ТЕМС"), члени – головний інженер ТОВ "АНА-ТЕМС" Коханюк О.Л. (м. Дніпро), завідувач відділом фізико-хімічної механіки дисперсних систем д.т.н. Макаров А.С., к.х.н., с.н.с. Макарова К.В., к.х.н., с.н.с. Кліщенко Р.С., к.х.н, м.н.с. Димітриук Т.М., провідний інженер Кручко І.М. (Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України) склали цей акт про наступне.

Виготовлено дослідну партію палива ($V=10 \text{ дм}^3$) на основі вугілля марок "А" (Донецький басейн, ДХК "Свердловантрацит", шахта ім. Свердлова, зразки 2013р.). В якості дисперсійного середовища було використано відпрацьоване моторне масло Comma Xtech 5W-30 і вода. Як диспергатор застосовували реагент ОП-10 (ГОСТ 8433-81) в кількості 1% мас.

Вологість вугілля визначали по ГОСТ 27314-91 (Паливо тверде мінеральне. Методи визначення вологи), зольність вугілля визначали по ГОСТ 11022-95 (Паливо тверде мінеральне. Методи визначення зольності), вміст твердої фази (C_T) в паливних суспензіях вугілля визначали висушуванням до постійної маси трьох паралельних проб при температурі 105°C , масову концентрацію твердого (%) розраховували за формулою: $C=100 \cdot M_1/M_2$, де M_1 - маса висушеної проби, M_2 - маса проби суспензії до висушування.

Визначення реологічних параметрів палива: ефективної в'язкості (η , Па·с) і напруги зсуву при швидкості зсуву $D_r=9\text{с}^{-1}$), як основних технологічних показників водовугільного палива (ВВП), проводили на ротаційному віскозиметрі "Rheotest-2" з набором циліндрів S/S2.

Одержана паливна суміш на основі рідких органівмісних відходів та вугілля марки «ДГ» має характеристики, наведені в таблиці.

Таблиця

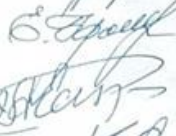
Характеристики паливної суміші на основі рідких органівмісних відходів та вугілля марки «А»

Параметри	Середні значення	Одиниці вимірювання
Масова частка твердого	40	%
Масова частка паливної складової	49	%
Масова частка води	10	%
Масова частка емульгатору	1	%
Час помелу	45	хв.
В'язкість після помелу, початкова	1,25	Па·с
В'язкість після помелу, через 1 добу	1,27	Па·с
В'язкість після помелу, через 5 діб	1,28	Па·с
Стабільність	5-7	доба
Теплотворна здатність	47210	кДж/кг

Після зберігання паливної суміші більше 5-7 діб у залежності від температури навколишнього середовища система розшаровується. При перемішуванні фізико-хімічні характеристики системи відновлюються.

Висновок: розроблена паливна суміш на основі відпрацьованого моторного мастила Comma Xtech 5W-30 в кількості 49% мас., вугілля марки «ДГ» ($A^d=9,3$ % мас.) 40% мас., води 10% мас., стабілізатора 1% мас. по складу та реологічним характеристикам можна пропонувати котельням і ТЕЦ для спалювання через форсунки.

Робоча група

 О.І. Єгурнов
 О.В. Крамаренко
 А.С. Макаров
 Р.С. Кліщенко
 І.М. Косигіна

ДОДАТОК Г

Акт проведення дослідних випробувань по виготовленню та використанню паливних сумішей на основі рідких органовмісних відходів та вугілля марки «ДГ»

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Генеральний директор
ТОВ «АНА-ТЕМС»
С.М. Базарний
12.02.2023 р.

АКТ
проведення дослідних випробувань по виготовленню та використанню паливних сумішей на основі рідких органовмісних відходів та вугілля марки «ДГ»

Робоча група у складі: керівник групи президент ТОВ «АНА-ТЕМС», к.т.н. Єгурнов О.І.; інженер-технолог Крамаренко О.В. (м. Дніпро); завідувач відділом фізико-хімічної механіки дисперсних систем, д.т.н. Макаров А.С., с.н.с., к.х.н. Кліщенко Р.Є., с.н.с., к.т.н. Косигіна І.М. (Інститут колоїдної хімії та хімії води імені А.В. Думанського НАН України) склали цей акт про виготовлення та випробування паливної суміші.

Виготовлена дослідна партія паливної суміші за двостадійною технологією помелу та гомогенізації на основі рідких органовмісних відходів та вугілля марки «ДГ». При цьому в якості органічного відходу використали відпрацьоване моторне мастило Comma Xtech 5W-30; вугілля марки «ДГ» ($A^d=9,3$ % мас.), воду та неіоногенну поверхнево-активну речовину. Зольність вугілля (на сухий стан, A^d , %) визначали відповідно до ГОСТ 11022. Визначення реологічних властивостей проводили на ротаційному віскозиметрі «Реотест 2» при швидкості зсуву 9с^{-1} , з використанням коаксіальних циліндрів S/S₂.

Паливну суміш готували при співвідношенні компонентів (за масою): 49 % відпрацьованого моторного мастила Comma Xtech 5W-30 + 40 % кам'яного вугілля марки «ДГ», + 10% води + 1 % стабілізатора неіоногенної природи. Вихідне вугілля завантажували у кульовий млин і проводили помел з додаванням 10% води (від маси загального складу паливної суміші) для уникнення вибухонебезпечної ситуації. Помел проводили до зникнення частинок розміром більше 250 мкм. Одержану дисперсну фракцію із кульового млина вивантажували, для проведення гомогенізації. Для цього до останньої додавали 49 % відпрацьованого моторного мастила, та 1% емульгатору і завантажували у лопатевий змішувач.

Одержана паливна суміш на основі рідких органічних відходів та вугілля марки «ДГ» має характеристики, наведені в таблиці.

Таблиця

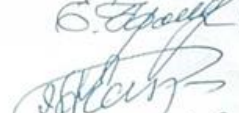
Характеристики паливної суміші на основі рідких органічних відходів та вугілля марки «А»

Параметри	Середні значення	Одиниці вимірювання
Масова частка твердого	40	%
Масова частка паливної складової	49	%
Масова частка води	10	%
Масова частка емульгатору	1	%
Час помелу	45	хв.
В'язкість після помелу, початкова	1,25	Па·с
В'язкість після помелу, через 1 добу	1,27	Па·с
В'язкість після помелу, через 5 діб	1,28	Па·с
Стабільність	5-7	доба
Теплотворна здатність	47210	кДж/кг

Після зберігання паливної суміші більше 5-7 діб у залежності від температури навколишнього середовища система розшаровується. При перемішуванні фізико-хімічні характеристики системи відновлюються.

Висновок: розроблена паливна суміш на основі відпрацьованого моторного мастила Comma Xtech 5W-30 в кількості 49% мас., вугілля марки «ДГ» ($A^d=9,3$ % мас.) 40% мас., води 10% мас., стабілізатора 1% мас. по складу та реологічним характеристикам можна пропонувати котельням і ТЕЦ для спалювання через форсунки.

Робоча група

 О.І. Єгуріов
 О.В. Крамаренко
 А.С. Макаров
 Р.Є. Кліщенко
 І.М. Косигіна

ДОДАТОК Д

Акт проведення дослідних випробувань по виготовленню та використанню паливної суміші на основі рідких органічних відходів, мікро-нанокарбону та антрациту



«ЗАТВЕРДЖУЮ»
ТОВ «ІННОЧЕМ»
Петро БАРТОШ
17.10.2024 р.

Акт

Проведення дослідних випробувань по виготовленню та використанню паливної суміші на основі рідких органічних відходів, мікро-нанокарбону та антрациту.

Робоча група у складі: керівник групи: директор ТОВ «ІННОЧЕМ» к.х.н. Петро БАРТОШ; завідувач відділом фізико-хімічної механіки дисперсних систем, д.т.н. Анатолій МАКАРОВ; ст. наук. співр., к.х.н. Роман КЛИЩЕНКО; наук. співр., к.х.н. Олена Шкуткова; мол. наук. співр., к.х.н. Іван КОРНІЄНКО (Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України) склали цей акт про виготовлення та випробовування паливної суміші.

Виготовлена дослідна партія ($V=150 \text{ дм}^3$) паливної суміші на основі рідких органічних відходів, мікро- нанокарбону та антрациту. У якості рідких органічних відходів було використано органічні відходи лінії виробництва змащувально - охолоджувальної суміші ТОВ «ІННОЧЕМ» (табл.1); вугілля марки А (антрацит, зольність $A_d = 5,6\%$); мікро- нанокарбон (МНК); диспергатор-стабілізатор AMP-95. Реологічні характеристики визначали за допомогою ротаційного віскозиметра «Rheotest-2» при швидкості зсуву 9 с^{-1} , з використання вимірювальної системи S/S₂. Теплотворну здатність палива визначали по ДСТУ ISO 198-2006.

Таблиця 1 Склад органічних стічних вод, використаних для приготування КВП

Концентрація компоненти, мг/дм^3	№ зразка	
	1 (pH=5,4)	2 (pH=9,3)
SO_4^{2-}	260	25
Cl^-	1275	87
CO_3^{2-}		280
оцтова кислота	21,5	
дизельне пальне		12,6
толуол		1,1
бутанол-2	5,3	
пропанол-2	1,8	
пентанол-2	7,6	
Також зразки містять $< 5 \text{ мг/дм}^3$ ПАР (ROKAnol NL6). ROKAnol NL6 є неіоногенною ПАР з групи етоксильованих жирних спиртів.		

Компоненти паливної суміші змішували у наступному співвідношенні: 64 % антрациту, 1% МНК; 0,5 AMP-95; рідкі органічні відходи - до 100%. Вихідне вугілля АШ

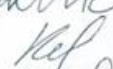
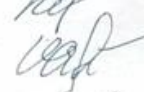
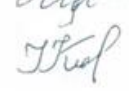
(антрацитовий штиб, фракція 1-5 мм) завантажували у кульовий млин і проводили помел із додаванням решти компонентів. Помел проводили до досягнення фракції < 250 мкм. Одержану дисперсну фракцію із кульового млина гомогенізували за допомогою лопатевого змішувача. Одержана паливна композиція на основі рідких органічних відходів, МНК та антрациту, склад якої наведено у таблиці 2.

Таблиця 2 Склад органічних стічних вод, використаних для приготування КВП

Параметри	Середні значення	Одиниці вимірювання
Масова частка твердого	67,4	%
Масова частка паливної складової	82,7	%
Масова частка води	17,1	%
Масова частка емульгатору	0,2	%
Час помелу	20	хв.
В'язкість після помелу, початкова	1,52	Па·с
В'язкість після помелу, через 1 добу	1,54	Па·с
В'язкість після помелу, 5 діб	1,58	Па·с
Стабільність	28	Доба
Теплотворна здатність	22,87	МДж/кг

Під час випробовування встановлено, що отримана паливна суспензія має калорійність та колоїдну стабільність значно вищу, ніж аналогічні водо-вугільні суспензії та задовольняє технічним вимогам та параметрам спалювання через розпилювальні форсунки теплогенеруючого агрегату. За час випробовувань, зберігання та доставки паливної суспензії суттєвої зміни фізико-хімічних та експлуатаційних параметрів зафіксовано не було.

Члени робочої групи:

 Петро БАРТОШ
 Анатолій МАКАРОВ
 Роман КЛІЩЕНКО
 Олена ШКУТКОВА
 Іван КОРНІЄНКО