

Janusz S. LASKOWSKI*

FIZYKOCHEMICZNE PROBLEMY MECHANICZNEJ PRZERÓBKİ WĘGLA. CZĘŚĆ II ZAWIESINY WĘGLOWO-WODNE

Zawiesiny drobnego węgla w wodzie o wysokiej zawartości części stałych, znane jako zawiesiny węglowo-wodne, stają się najbardziej interesującym przykładem przemysłowej chemii koloidów. Własności reologiczne i stabilność takich układów zależą od własności powierzchniowych węgla, chemicznych dodatków i składu ziarnowego węgla. Podczas gdy opanowano już sposób preparowania zawiesin węglowo-wodnych o wysokiej zawartości części stałych (70% i więcej) z węgla o wyższym stopniu uwęglenia, badania nie doprowadziły jeszcze do rozwiązania problemu otrzymywania zawiesin z węgla energetycznych.

Wstęp

We wstępie do pierwszej części tej pracy [1] przedstawiono uproszczoną klasyfikację procesów, które są bezpośrednio uzależnione od własności powierzchniowych węgla (Rys.1). W części I omówiono niektóre zagadnienia fizykochemii wzbogacania muiów węglowych. W tej części zostaną omówione zawiesiny węglowo-wodne.

Zawiesiny węglowo-wodne

Porównanie prostych i zwartych schematów technologicznych zakładów petrochemicznych z imponującą siecią rurociągów, zbiorników i pomp, z zakładami np. przeróbki kopalin, gdzie wszystko od składowania, transportu, poprzez rozdrabnianie, odwadnianie do uśredniania (mieszania) jest przestrzenno-chłonne i skomplikowane, ujawnia powody tych różnic. W zakładach petrochemicznych surowcami i produktami są ciecze, które łatwo jest transportować i magazynować w zbiornikach. W zakładach przeróbczych surowce i produkty to rozdrobnione ciało stałe.

*Department of Mining and Mineral Process Engineering, The University of British Columbia, Vancouver, B.C., Canada V6T 1W5, 517D-6350 Stores Road

Równie niekorzystnie przedstawia się porównanie zakładów energetycznych napędzanych węglem, z zakładami, w których paliwem są oleje (ropa naftowa). Podczas gdy pierwsze wymagają dużych przestrzeni na składowanie i rozdrabnianie węgla i stanowią ciągle zagrożenie dla środowiska (zapylenie, samozapłon węgla itp.), drugie są dużo bardziej zwarte i mogą stanowić obiekty nieomalże całkowicie zamknięte.

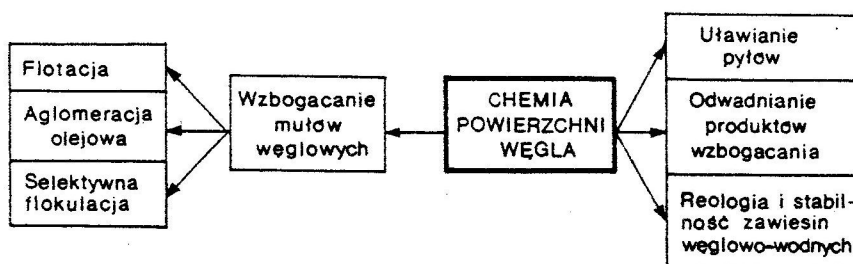
Zatem łatwiejsze jest posługiwanie się płynami niż ciałami stałymi. Ten prosty fakt stanowi podstawę dla rozwoju technologii zawiesin węglowo-wodnych, które w literaturze fachowej są znane jako "coal-water slurries" (lub "coal-water fuels")^{*}.

Co to jest zawiesina węglowo-wodna? Jest to zawiesina drobno zmielonego węgla (o uziarnieniu zwykle 70-80 % poniżej 75 μm), która zawiera 60-75 % węgla, 0.5-1.5 % różnego rodzaju dodatków (stabilizatory, związki redukujące lepkość i środki antypianotwórcze) i wodę. Zawiesina taka, podobnie jak oleje, jest pompowana rurociągami i magazynowana w zbiornikach, a następnie spalana jak oleje opałowe w zakładach energetycznych. Ponieważ woda jest odparowywana w trakcie spalania, co obniża wartość opałową zawiesiny węglowo-wodnej, zawartość wody w zawieszynie nie powinna przekraczać 30 %.

Dla każdego, kto miał do czynienia np. z flotacją węgla, jest oczywiste, że drobno zmielony węgiel z zawartością 30 % wody (koncentrat flotacyjny po filtracji często zawiera do 30 % wilgoci) nie jest cieczą, lecz ma konsystencję płacka. Różnego rodzaju związki chemiczne, które są wprowadzane do zawiesiny węglowo-wodnej, mają zatem za zadanie upłynnienie i obniżenie lepkości oraz stabilizowanie zawiesiny. Obniżenie lepkości jest konieczne dla pompowania w rurociągach, a stabilizowanie umożliwia magazynowanie takich zawiesin w zbiornikach w ciągu wielu tygodni.

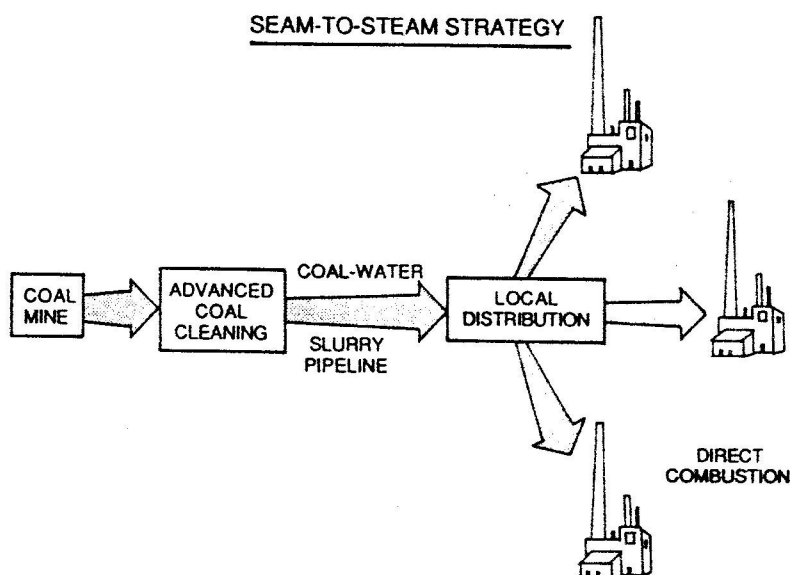
Cały koncept "seam-to-steam" (czyli od pokładu do pary) przedstawia rysunek 2 [2]. Węgiel z kopalni poddawany jest najpierw wzbogacaniu, którego zadaniem jest obniżenie zawartości popiołu do 3-4 % (i odpowiednie obniżenie zawartości siarki). Zawartość popiołu zależy od konstrukcji urządzeń spalających oraz od charakterystyki popiołu. Tradycyjnie węgiel jest mielony w zakładach energetycznych przed spalaniem. Mielenie to prowadzi oczywiście do uwolnienia znacznych ilości substancji mineralnej, która jednakże nie jest wydzielana z węgla i jest spalana razem z węglem. Operacja mielenia będzie teraz przesunięta do zakładu przerobczego, gdzie tylko najczystsze frakcje ze

^{*} Prowadzone są również badania nad zawiesinami węglowymi, w których ziarna węglowe są zawieszone w różnego rodzaju cieczach organicznych (metanol, oleje napędowe itp.). W tym przypadku ciecz jest również palna i zatem nie obniża wartości opałowej.



Rys.1. Klasyfikacja procesów bezpośrednio uzależnionych od własności powierzchniowych węgla.

Fig.1. Classification of the processes which depend on coal surface properties.



Rys.2. Strategia "od pokładu do pary" [2].

Fig.2. Seam-to-steam strategy [2].

wzbogacania grubszych sortymentów i odpady będą traktowane jako produkty końcowe, wszystkie pośrednie frakcje będą mielone i wzbogacane na drodze flotacji (lub aglomeracji olejowej). Końcowy koncentrat po dodatku substancji stabilizujących i upłynniających, w formie zawiesiny węglowo-wodnej, jest pompowany do zakładów energetycznych.

Zagadnienie zawiesin węglowo-wodnych stanowi przedmiot regularnie odbywających się konferencji naukowych. W Stanach Zjednoczonych

początkowo były organizowane Sympozja "Coal Slurry Fuels Preparation and Utilization", oraz "Coal Slurry Combustion and Technology". W tym roku odbywa się 15-ta konferencja. Prace dyskutowane na tych konferencjach są publikowane w zbiorach referatów (conference proceedings). Institution of Chemical Engineers opublikowało referaty First European Conference on Coal Liquid Mixtures (rok 1983, Symposium Series No. 83) i Second European Conference (rok 1985, Symposium Series No. 98). Jest to już zatem dzisiaj olbrzymia literatura przedmiotu [3] i wszystkie uprzemysłowione kraje biorą w tym wyścigu do technologii węglowo-wodnych aktywny udział.

Zawiesiny o wysokiej zawartości części stałych

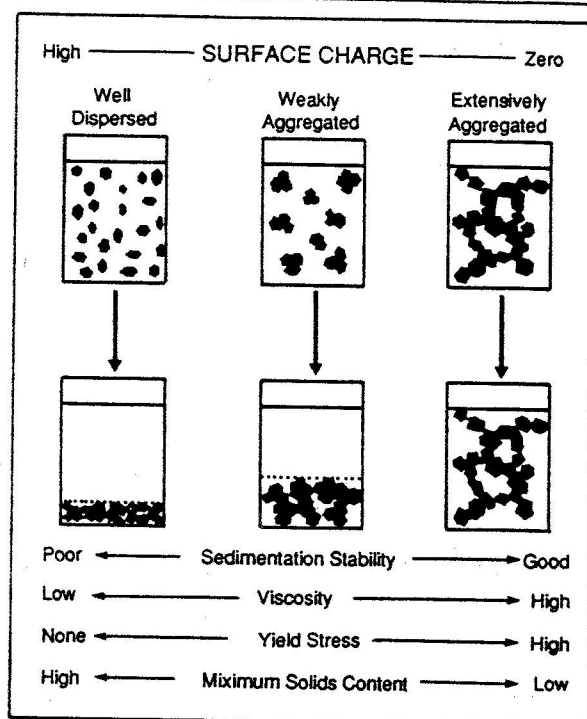
Dla zrozumienia własności zawiesin węglowo-wodnych konieczne jest przeanalizowanie wpływu zawartości części stałych na własności zawiesin. Trzeba przy tym pamiętać, że zawiesiny węglowo-wodne są układami dyspersyjnymi o stosunkowo dużych rozmiarach ziarn, które sedimentują, nawet jeżeli nie ulegają agregacji. Agregacja powiększa rozmiar sedimentującego zespołu (składającego się z indywidualnych ziarn), ale równocześnie agregacja zmniejsza gęstość agregatu w stosunku do gęstości ciała stałego. W suspensjach o niskiej zawartości części stałych pierwszy efekt (wzrost uziarnienia) dominuje i prowadzi do wzrostu prędkości sedimentacji i wzrostu objętości osadu. W zawiesinach o wysokiej zawartości części stałych mniejsza gęstość agregatów i powstawanie struktury przestrzennej pomiędzy ziarnami ma znaczenie dominujące i może stabilizować układ.

Kiedy ziarna mają duży ładunek elektryczny i istnieją duże siły odpychania pomiędzy nimi, ziarna takie nie będą tworzyły agregatów i sedimentując będą tworzyły zwarty osad (Rys.3, [4]). Lepkość zawiesiny może być wtedy mała, lecz sedimentacja będzie prowadziła do wydzielenia się na dnie zbiornika zwartego osadu, który jest trudny do usunięcia. Zbyt intensywna agregacja może prowadzić do dużego wzrostu lepkości [5]. Gdzieś pomiędzy tymi ekstremami istnieje obszar częściowej agregacji, która może zapewnić odpowiednią stabilność przy dopuszczalnej lepkości.

Zasadniczy wpływ na własności zawiesin węglowo-wodnych ma skład ziarnowy węgla i własności powierzchniowe węgla.

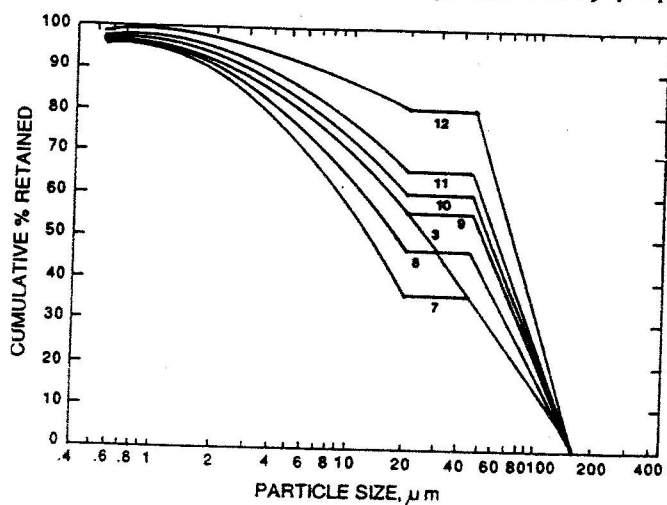
W warunkach dużego zagęszczenia części stałych skład ziarnowy węgla w zawieszynie ma ogromny wpływ na własności zawiesiny. Zagadnienie wpływu uziarnienia na upakowanie ziarn i na własności zawiesin stanowi przedmiot wielkiej ilości publikacji. Skład ziarnowy węgla jest zasadniczym elementem wszystkich patentowanych technologii zawiesin węglowo-wodnych.

Jak to już zostało udowodnione w roku 1931 przez Furnasa [6],



Rys. 3. Zależność własności zawiesiny od ładunku elektrycznego ziarn mineralnych [4,42].

Fig. 3. Relationship between surface charge and slurry properties [4,42].



Rys. 4. Krzywe składu ziarnowego próbek dwuskładnikowych (zawierających ziarna drobne i grube) otrzymanych z próbki 3 [7].

Fig. 4. Particle size distribution of a family of bimodal grading curves derived from the continuous reference curve No. 3 [7].

maksymalne upakowanie ziarn i maksymalną gęstość mieszaniny ziarn można uzyskać tylko gdy mieszane są ziarna duże z małymi. Wolna przestrzeń pozostająca między ziarnami o zbliżonych wymiarach prowadzi do złego wypełnienia przestrzeni i niskiej gęstości. Jak to zostanie pokazane na przykładzie pracy Ferriniego i współpracowników [7], upakowanie wpływa w podobny sposób na lepkość zawiesiny.

Wychodząc z założenia, że ze względu na prawidłowy proces spalania ziarna węglowe nie mogą być większe niż $300\text{ }\mu\text{m}$, 70 % musi być poniżej 200 mesh ($74\text{ }\mu\text{m}$), i że wychód klasy ziarnowej mniejszej od $1\text{ }\mu\text{m}$ nie powinien przekraczać 2-3 %, autorzy cytowanej pracy dochodzą do wniosku, że w tych granicach są możliwe zupełnie różne składy ziarnowe. Składy te powinny być tak dobrane, żeby zapewnić minimalną lepkość zawiesiny węglowo-wodnej przy wysokiej zawartości części stałych.

W części doświadczalnej tej pracy wydzielono klasy węgla $-20\text{ }\mu\text{m}$ i $+45\text{ }\mu\text{m}$, a następnie klasy te były mieszane w różnych proporcjach. Mieszaniny te były następnie używane do przygotowania zawiesin węglowo-wodnych o stałej zawartości części stałych 72 % (wagowo). Rysunek 4 pokazuje składy ziarnowe otrzymanych mieszanin na siatce pół-logarytmicznej. Krzywa 3 przedstawia skład ziarnowy próbki wyjściowej o pełnym składzie. Krzywe reologiczne zawiesin sporządzonych z tak przygotowanych mieszanin ziarn pokazano na rys. 5. Na rys. 6 - lepkość, która była liczona z nachylenia krzywych na rys. 5 dla prędkości ścinania 20 s^{-1} , jest pokazana w funkcji zawartości klasy drobnej ($-20\text{ }\mu\text{m}$). Rysunek 6 potwierdza, że skład ziarnowy zawiesiny ma olbrzymi wpływ na lepkość.

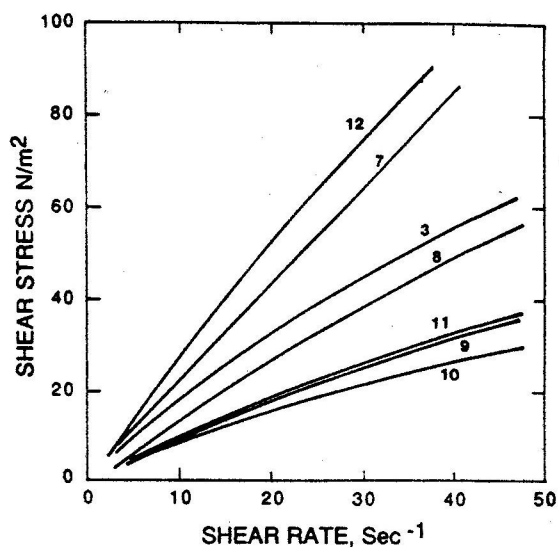
Ten sam koncept był wykorzystany w naszych pracach w badaniach magnetytowych cieczy ciężkich [8]. W pracy tej dwie klasy ziarnowe magnetytu, w których średnia wielkość ziarn wynosiła około $5\text{ }\mu\text{m}$ i $40\text{ }\mu\text{m}$ były mieszane w różnych proporcjach i sporządzano z nich zawiesiny zawsze o takiej samej zawartości magnetytu (15 % objętościowo, co odpowiada gęstości cieczy ciężkiej 1.6 g/cm^3). Rysunek 7 pokazuje, że przy około 30 % zawartości ziarn bardzo drobnych (około $5\text{ }\mu\text{m}$), lepkość plastyczna zawiesin jest około dwukrotnie mniejsza od zawiesin zawierających tylko ziarna grube ($40\text{ }\mu\text{m}$), i jest wielokrotnie niższa od lepkości plastycznej zawiesiny zawierającej tylko ziarna drobne. Wpływ upakowania na lepkość jest zatem widoczny nie tylko przy bardzo wysokich zawartościach części stałych w zawieszynie.

Zwilżalność powierzchni węgla

Rysunek 8 przedstawia zwilżalność węgla o różnym stopniu uwęglenia [9]. Ponieważ części lotne są we wszystkich klasyfikacjach węgla podstawowym parametrem, według którego węgle są klasyfikowane, w

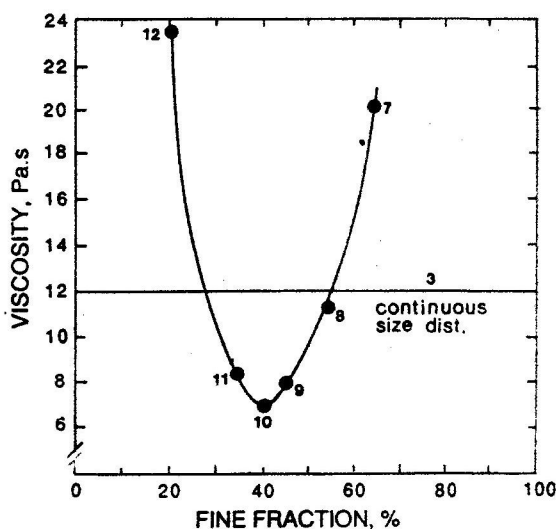
Rys. 5.
Krzywe reologiczne zawiesin węglowo - wodnych zawierających 72 % wag. węgla próbek dwuskładnikowych [7].

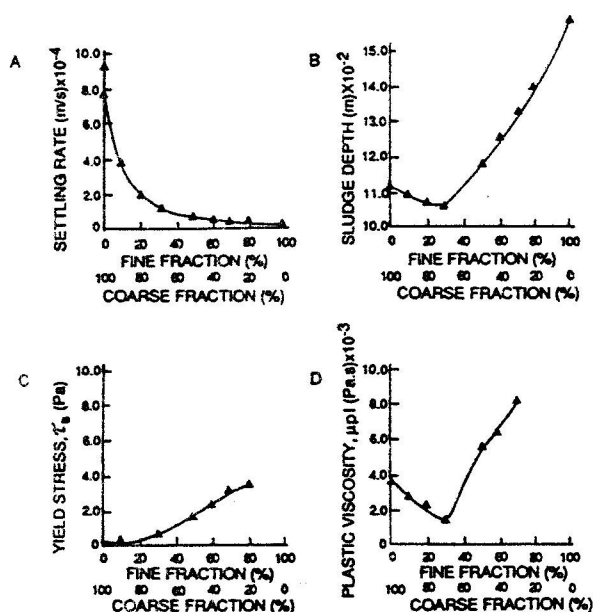
Fig. 5.
Rheological curves for coal - water slurries at coal concentration of 72 % by weight prepared using the coal samples with bimodal particles size distribution [7].



Rys. 6.
Wpływ stosunku zawartości ziarn drobnych w dwuskładnikowych zawiesinach na lepkość pozorną zawiesin węglowo-wodnych [7].

Fig. 6.
Apparent viscosity of coal-water slurries with bimodal coal size distribution as a function of fine fraction content [7].





Rys. 7. Prędkość sedymentacji (a), objętość warstwy osadzonego materiału (b), Binghamowskie napężenie graniczne (c) i lepkość plastyczna (d) magnetytowej cieczy ciężkiej w funkcji zawartości ziarn drobnych i grubych w zawieszynie magnetytu [8].

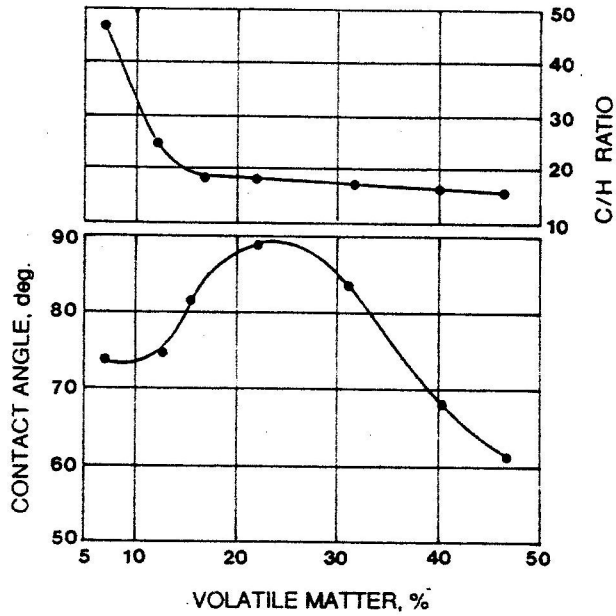
Fig. 7. Settling rate (a), sludge depth (b), Bingham yield stress (c) and plastic viscosity (d) of magnetite dense media as a function of percentage of fine and coarse material [8].

wielu - szczególnie starszych - publikacjach parametr ten był używany do charakteryzowania typu węgla. W nowszych publikacjach stopień uwęglenia jest zwykle scharakteryzowany zawartością pierwiastka C.

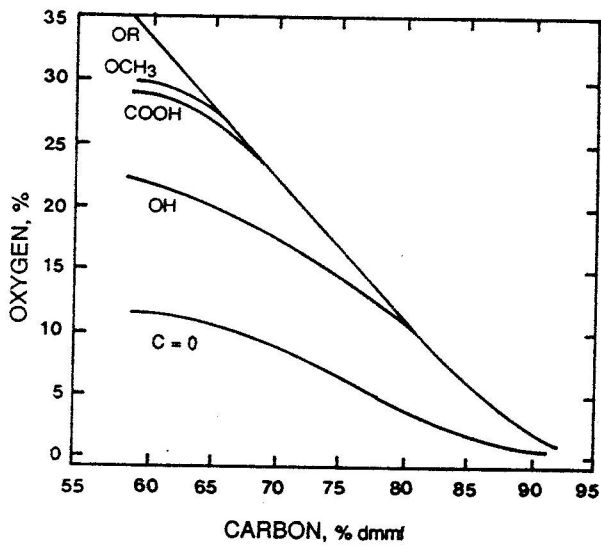
Jak to zostało pokazane po raz pierwszy przez Ihnatowicza (Rys. 9 [10]), zawartość tlenowych grup funkcyjnych w węglu maleje wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia. Malejąca zawartość grup tlenowych zmniejsza energię adhezji wody do węgla i prowadzi do wzrostu hydrofobowości węgla. Zależność pomiędzy zwilżalnością węgla i zawartością grup tlenowych była wielokrotnie potwierdzona eksperymentalnie [11,12,13].

Klassen [9] i Taggart [14] uważają, że dla węgla o wysokim stopniu uwęglenia, zwilżalność odzwierciedla stosunek zawartości C/H w węglu, który wzrasta gwałtownie dla węgla starszych. Wzrost stosunku C do H oznacza wzrost zawartości węglowodorów aromatycznych w węglu, które nie są tak hydrofobowe jak węglowodory parafinowe. Zawartość różnych węglowodorów w zależności od stopnia uwęglenia przedstawia rysunek 10 [15].

Rysunek 11 zaczerpnięty z pracy Aplana i jego współpracowników [16]



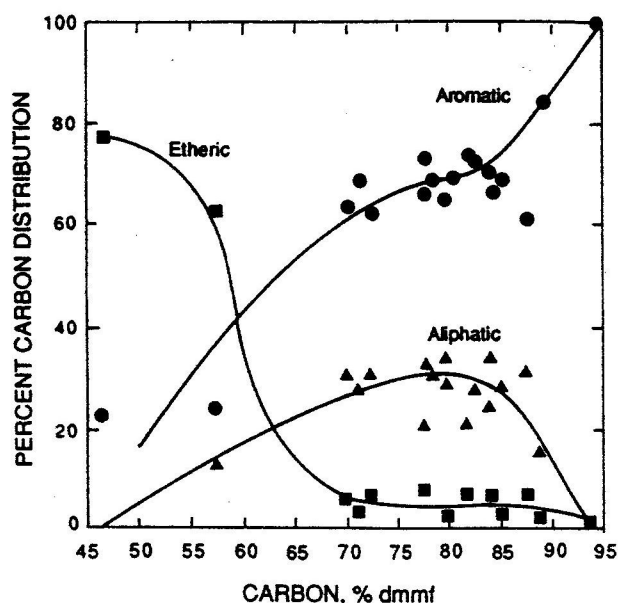
Rys. 8.
Kąt zwilżania
dla węgla o
różnym stopniu
uwęglenia [9].
Fig. 8.
Effect of coal
rank on surface
wettability [9].



Rys. 9.
Zawartość tlenowych
grup funkcyjnych w
węglach o różnym
stopniu uwęglenia
[10].
Fig. 9.
Functional oxygen
groups in coal [10]

odśłania jeszcze jeden ważny efekt. Pomiar kąta zwilżania na węglu może zależeć (i to bardzo) od stosowanej techniki pomiarowej. Jak to pokazuje rysunek 11 kąt zwilżania jest znacznie większy, kiedy dla pomiaru kąta zwilżania nanosi się kroplę wody na suchą powierzchnię węgla. W pomiarze metodą uwiecznionego pęcherzyka, odpowiednio przygotowany kawałek węgla jest najpierw zanurzany do wody na pewien okres czasu i dopiero następnie mierzy się kąt przy pęcherzyku podprowadzonym do powierzchni węgla. Oczywiście różny w obu przypadkach jest czas kontaktowania się węgla z wodą i jak to zostało wyjaśnione wpływ ten jest uzależniony od porowatości węgla i jego zwilżalności.

Dla wytłumaczenia zwilżalności węgla Keller [17] przyjął, że powierzchnia węgla jest mozaiką budowaną przez węglowodory aromatyczne i parafinowe, grupy tlenowe, różnego rodzaju minerały i pory. Keller przyjął $\theta = 88^\circ$ dla węglowodorów aromatycznych, $\theta = 110^\circ$ dla węglowodorów parafinowych, $\theta = 0^\circ$ dla polarnych grup tlenowych, $\theta = 0^\circ$ dla wtrąceń mineralnych i $\theta = 0^\circ$ dla porów, które przyjęto, że są wypełnione wodą. Kąt zwilżania dla różnych węgla liczony w oparciu o równanie Cassie-Baxtera dał krzywą zbliżoną do wyników pomiarów. To, że węgiel jest niezwykle niejednorodny, jest rzeczą powszechnie znaną,



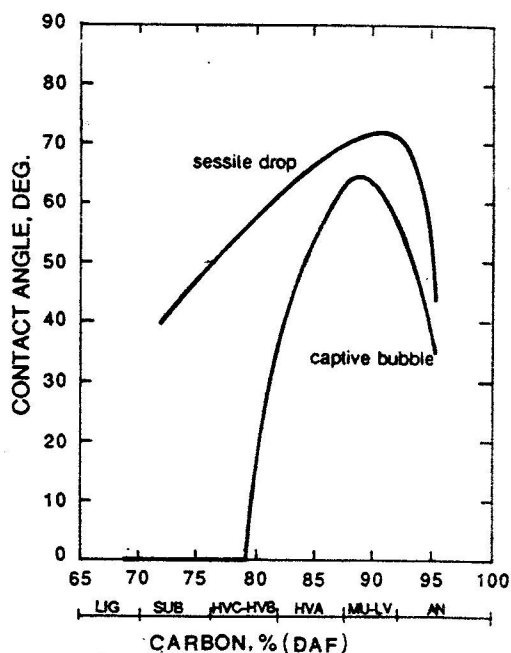
Rys.10. Wpływ stopnia uwęglenia na zawartość różnych węglowodorów w węglu [15].

Fig.10 Carbon distribution in coals of varying rank [15].

niejednorodność ta jest jednakże mało poznana i mało znany jest jej wpływ na rzeczywiste własności powierzchniowe węgla. Prace podobne do cytowanej tu publikacji Kellera [17,18] są niezwykle potrzebne dla pełnego zrozumienia tego zagadnienia.

W naszej pracy, która ostatnio została zgłoszona do druku w Powder Technology [19], kąt zwilżania był mierzony na dyskach otrzymywanych przez sprasowanie drobno zmielonego węgla pod dużym ciśnieniem, które jednakże nie prowadzi jeszcze do kruszenia ziarn. Ponieważ porowatość dysku zależy od ciśnienia, mierzony kąt zwilżania również zależał od ciśnienia. Stwierdzono, że dla dysków o średnicy 25.4 mm (1 inch) ciśnienia muszą przewyższać 25 MPa. Rys. 12 pokazuje zależność kąta zwilżania od czasu kontaktowania z wodą dla różnych frakcji otrzymanych z rozdziału próbki węgla w cieczach ciężkich.

Fracja 1.3 zawierała 2.6% popiołu, frakcja 1.4-1.5 18.8% popiołu, a frakcja 1.5-1.6 39.6 % popiołu. Wykres pokazuje, że dla produktu hydrofilowego o wysokiej zawartości popiołu, mierzony kąt zwilżania szybko maleje z czasem. Jest to wynikiem szybkiego wypełniania porów przez wodę; zgodnie z modelem Kellera dla takiego węgla należy przyjąć dla porów $\theta = 0^\circ$. Jednakże dla węgla bardzo hydrofobowego, kąt zwilżania jest stały przez bardzo długi okres czasu, dla ciał hydrofobowych pory nie są wypełniane przez wodę i ich obecność zwiększa hydrofobowość takiego ciała. Obserwacje te mają bezpośredni związek z własnościami zawieszin węglowo-wodnych i będą dalej omawiane w tej pracy.

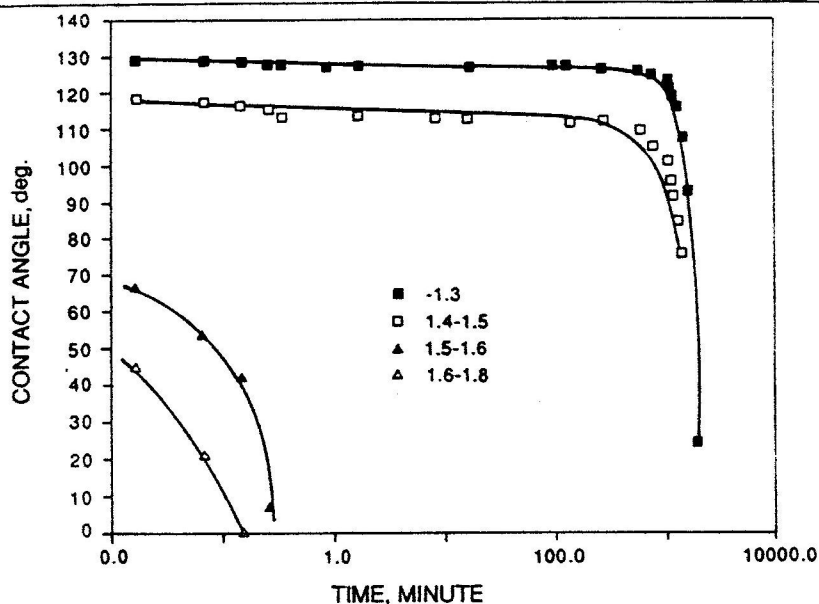


Rys.11.

Wpływ stopnia uwęglenia na zwilżalność węgla mierzona metodą swobodnej kropli lub uwięzionego pęcherzyka [16].

Fig.11.

Effect of coal rank on the surface properties of coal as measured by the sessile drop or captive-bubble methods [16].



Rys.12. Kąt zwilżania mierzony na dyskach ze sprasowanego drobnego węgla w zależności od czasu kontaktowania się kropli wody z powierzchnią dysku [19].

Fig.12. The contact angle on coal discs surface vs. time [19].

Odczynniki chemiczne w preparowaniu zawiesin węglowo-wodnych

W preparowaniu zawiesin węglowo-wodnych główne typy stosowanych dodatków chemicznych to środki regulujące lepkość i stabilizujące zawiesinę. Jak to widać z rys.3, w zawiesinach o dużej zawartości części stałych agregacja ziarn powodująca powstawanie luźnych przestrzennych struktur może prowadzić do wzrostu stabilności, podczas gdy dyspergowanie obniża lepkość.

Olbrzymia liczba różnego rodzaju związków chemicznych była i jest ciągle badana w preparowaniu zawiesin węglowo-wodnych. Stosowanie takich dodatków jest zwykle obwarowane patentami, a prace opisujące wyniki pomiarów celowo pomijają skład chemiczny dodatków. Dlatego zostaną tu podane tylko przykłady substancji, które mogą znaleźć zastosowanie w tej dziedzinie. Ważniejsze jest, jak zwykle, zrozumienie fizykochemicznych podstaw, na których jest oparte działanie takich środków, i tylko to może doprowadzić do wypracowania właściwej technologii.

Grupa związków dyspergujących i liofilizujących węgiel obejmuje związki niejonowe i anionowe. Związki niejonowe to głównie produkty kondensacji różnych związków organicznych z cząsteczkami tlenu etylenu

lub tlenku propylenu. Przykładem mogą być etoksyłowane alkilofenole. Przykładem związków anionowych są ligninosulfoniowy amon, różnego rodzaju kwasy sulfonowe, Aerosol OT, itp. Związki niejonowe są nieczułe na siłę jonową roztworu, układy stabilizowane przez takie związki są jednakże czułe na zmiany temperatury.

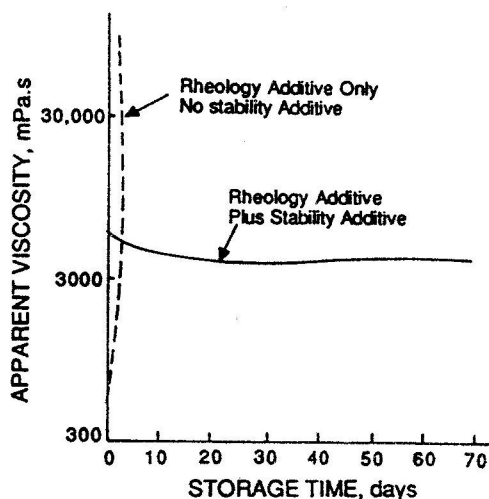
Warto tu zauważyć, że dyspergant typu nisko-cząsteczkowych polielektrolitów wchodzi w użycie jako dodatki w procesie mielenia. Jak to utrzymuje Klimpel [20] poprawa mielenia jest wynikiem obniżenia lepkości zawiesiny w młynie. Na tej samej zasadzie działają środki obniżające lepkość zawiesin węglowo-wodnych [21].

Dla zawiesin węglowo-olejowych doskonałym dodatkiem stabilizującym jest woda. Ponieważ węgiel jest niejednorodny [17,18,21], pewne miejsca na jego powierzchni są silnie hydratowane.

Obecność takich miejsc powoduje, że w procesie aglomeracji olejowej muiów węglowych zaglomerowany produkt końcowy zawsze zawiera pewną ilość wody. W przypadku zawiesin ziarn węgla w oleju, małe ilości wody prowadzą do powstawania słabych agregatów, które doskonale stabilizują układ.

Do środków stabilizujących wlicza się np. poliakrylamidy i polisacharydy. Rys. 13 pokazuje lepkość zawiesiny węglowo-wodnej, w której zastosowano tylko dyspergant, lub dyspergant łącznie z dodatkiem stabilizującym zawiesinę [22].

Dyspergowanie ziarn węglowych w wodzie wymaga liofilizowania ziarn węglowych. Obecność warstwy liofilowej (stabilizacja steryczna), lub ładunku elektrycznego (stabilizacja elektrostatyczna), lub najczęściej obu tych czynników, stabilizuje układ przeciw agregacji. Niezwykle obrazowe i przydatne w zrozumieniu tego procesu są publikacje Głazmana [23,24]. Pokazał on, że typowy koloid liofobowy, zawierający ziarna siarczku arsenu w wodzie, może być stabilizowany dodatkami

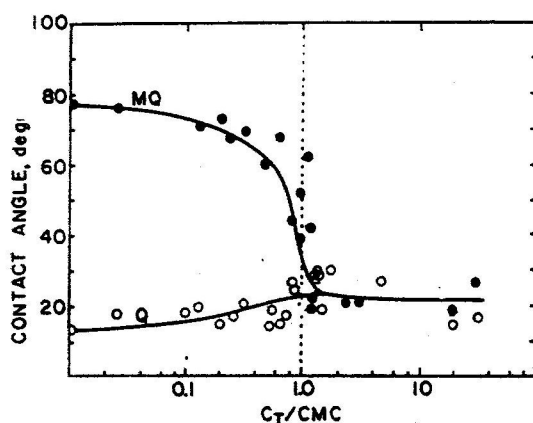


Rys.13.

Lepkość pozorna zawiesin węglowo-wodnych z dodatkami tylko obniżającymi lepkość, lub z dodatkami obniżającymi lepkość i stabilizującymi zawiesinę [22].

Fig.13.

Stability additives retard sedimentation and hardening in coal - water slurries [22].

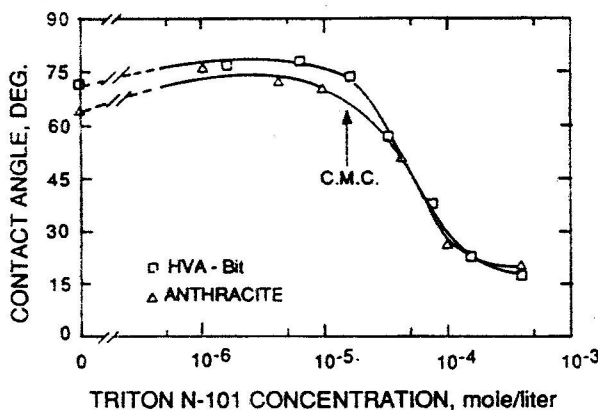


Rys. 14.

Postępujący kąt zwilżania mierzony na hydrofilowej i hydrofobowej metylowanej powierzchni kwarcu w obecności etoksylogowanego nonylo-fenolu zawierającego 9 grup EO w cząsteczce [28].

Fig. 14.

Advancing contact angle versus normalized equilibrium concentration of polyoxyethylene nonyl phenol measured on hydrophilic and methylated hydrophobic quartz [28].



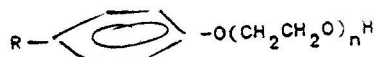
Rys. 15.

Zwilżalność węgla bitumicznego (typ 34) i antracytu w wodnych roztworach Tritonu N-101 [29].

Fig. 15.

Wettability of HVA-Bituminous coal and anthracite as a function of Triton N-101 concentration [29].

alkilo-fenilo-polietylenoglikoli. Są to związki niejonowe o budowie

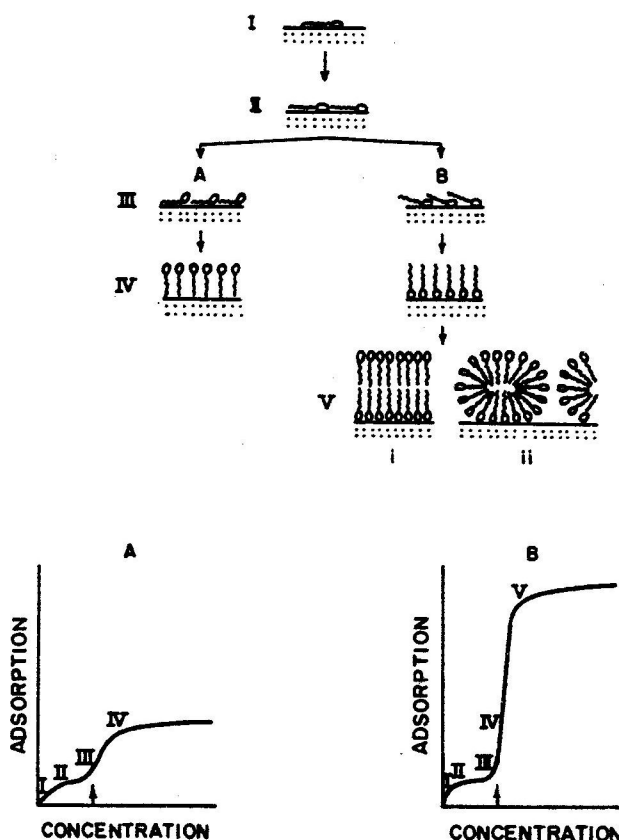


i ich adsorpcja na powierzchni koloidalnych cząstek siarczku zmienia ten koloid z liofobowego w liofilowy. Jest to zatem układ stabilizowany sterycznie przez liofilową warstwę ochronną [25,26] na powierzchni ziarn siarczkowych i przestaje koagulować po dodatku elektrolitu w sposób charakterystyczny dla koloidów liofobowych. Podobny proces zachodzi na powierzchni węgla.

Zawiesina jest stabilizowana przeciw agregacji (dyspergowanie) przez liofilowe warstwy ochronne na powierzchni ziarn węglowych.

Etoksy- i propyloksy-pochodne otrzymywane na drodze kondensacji różnych związków organicznych z tlenkiem etylenu (lub propylenem) mogą mieć dowolnie "przykrojoną" długość łańcucha węglowodorowego i liczbę grup hydrofilowych. Tadros [27] użył w badaniach związki zawierające 54 i 88 EO grup w cząsteczce. Związki takie mogą się adsorbować tak na powierzchniach hydrofilowych (Rys. 14) jak i na powierzchniach hydrofobowych. W obu przypadkach wynikiem końcowym jest pełna hydrofilizacja powierzchni (rys. 14) [28].

Chander [29] w badaniach z węglem użył etoksylogowane oktylo

A — HYDROPHOBIC
SOLIDB — HYDROPHILIC
SOLID

Rys.16 Model adsorpcji surfaktantów niejonowych na powierzchniach hydrofobowych i hydrofilowych i odpowiadające im izotermy adsorpcji [33].

Fig.16. Model for the adsorption of non-ionic surfactant onto hydrophobic and hydrophilic solids, and the corresponding adsorption isotherms [33].

-fenole (Triton X) i etoksyłowane nonylo - fenole (Triton N). W obu przypadkach otrzymano podobne zależności (Rys.15). Rysunek ten potwierdza zależność pokazaną na rys.8; początkowo przy małych stężeniach hydrofobowość węgla nieco wzrasta, przy wyższych stężeniach kąt zwilżania maleje do zera.

Rubio z Kitchenierem [30] i Rubio [31] wykazali, że w przypadku tlenku polietylenu, wiązania wodorowe i oddziaływania hydrofobowe są odpowiedzialne za adsorpcję na powierzchniach mineralnych. Thompson i

McEwen [32] utrzymują, że stwierdzone silne oddziaływania pomiędzy pewnymi cząsteczkami polimerów i surfaktantów dowodzą istnienia specjalnego powinowactwa pomiędzy grupą karboksylową i grupą etoksylową. Jak wiadomo powierzchnia węgla zawiera grupy karboksylowe (i fenolowe) [10] i może to również być przyczyną silnej adsorpcji związków alkilo-etoksylowych na węglu. Krzywe pokazane na rysunkach 8 i 9 dobrze tłumaczą model adsorpcji związków niejonowych zaczerpnięty z pracy Clunie i Ingrama (rys.16) [33].

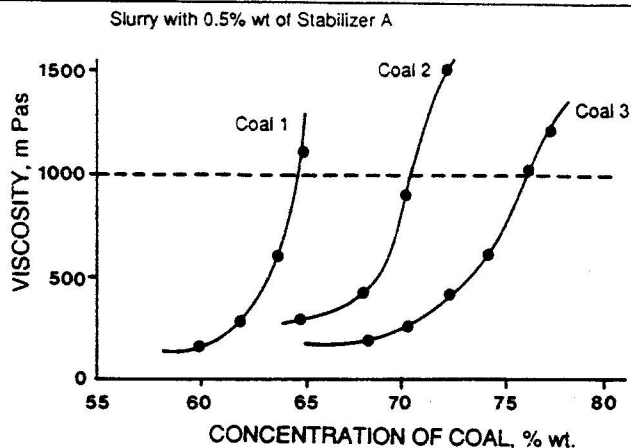
Zaskakujące są wyniki badań, w których preparowano zawiesiny węglowo-wodne z węgla o różnym stopniu uwęglenia. Zgodnie z tym co powiedziano wcześniej, węgle energetyczne i gazowo-energetyczne, które są znacznie mniej hydrofobowe od węgla koksujących (rys.8), powinny tworzyć lepiej zdyspergowane zawiesiny. W rzeczywistości z węgla tych jest o wiele trudniej otrzymać zawiesiny o wysokiej zawartości części stałych jak to zostanie pokazane poniżej.

Schwartz [34] użył w swoich doświadczeniach trzy różne typy węgla. Zawartość pierwiastka C, wodoru i tlenu w tych próbkach podano poniżej.

	Węgiel Nr.1	Węgiel Nr.2	Węgiel Nr.3
C/O	4.6	12.7	20.8
C/H	13.6	15.8	18.5

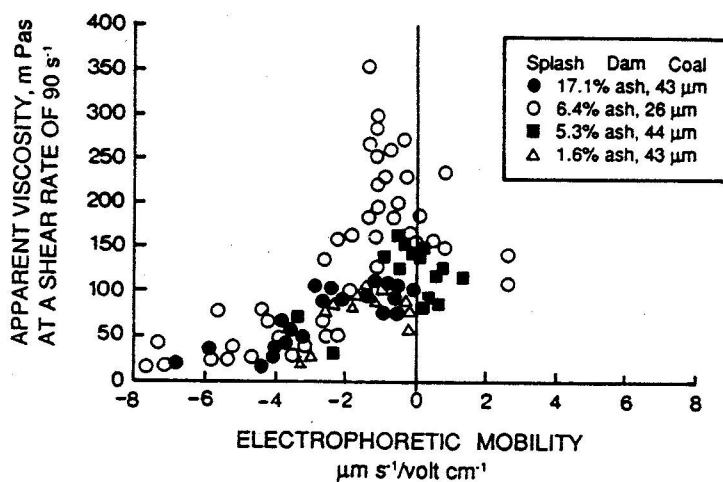
Węgiel Nr.1 był zwilżany całkiem przez wodę ($\theta = 0^\circ$) i przez wodne roztwory wodnego kopolimeru tlenku etylenu i tlenku propylenu. Węgle Nr.2 i Nr.3 były hydrofobowe w wodzie ($\theta = 90^\circ$), kąt zwilżania malał do około 40° dla węgla Nr.2 i około 20° dla węgla Nr.3 w roztworze badanego dysperganta. Jak to pokazuje rys.17, dla próbki Nr.1 maksymalna zawartość węgla w zawieszynie węglowo-wodnej wynosi 64 %. Przy takiej zawartości węgla lepkość pozorną przekracza dopuszczalną wartość 1000 mPa s (równoważne z 1000 cP). W przypadku węgla Nr.2 i Nr.3 graniczne zawartości węgla w zawieszynie dochodzą do 70 i 74 % przy lepkości 1000 mPa s. Praca ta pokazuje jasno wpływ własności powierzchniowych węgla na lepkość zawiesin węglowo-wodnych. Wyniki te potwierdzili badacze japońscy [35].

Dla zrozumienia własności zawiesin węglowo-wodnych trzeba sobie uzmysłowić, że z jednej strony lepsza zwilżalność węgla młodych prowadzi do lepszego zdyspergowania ziarn takiego węgla w wodzie, z drugiej jednakże strony pory takich węgla szybko wypełniane są wodą (rys.12 [19]). Przy tak dużych zagęszczeniach, gwałtownie zmniejsza to ilość wolnej wody w przestrzeniach międzyziarnowych i prowadzi do wzrostu lepkości [36].



Rys.17. Lepkość pozorna zawiesin węglowo-wodnych przygotowanych z różnych węgla [34].

Fig.17. Apparent viscosity of coal-water slurries prepared using various coals [34].



Rys.18. Zależność pomiędzy lepkością pozorną zawiesin węglowo-wodnych i ruchliwością elektroforetyczną ziarn węglowych mierzona w zawiesinach o 50 % zagęszczeniu [43,4].

Fig.18. Relation between apparent viscosity and electrophoretic mobility in 50 wt. % coal-water suspensions [43,4].

Jak to pokazał Taweel [37], utlenianie węgla prowadzi początkowo do obniżenia lepkości pozornej zawiesiny węglowo-wodnej, wraz ze wzrostem utlenienia lepkość pozorna ponownie rośnie i obserwacje takie mogą być wytłumaczone w podobny sposób.

Analizowane tu prace pokazują zatem, że lepsze wyniki otrzymuje się z użyciem węgla o wyższym stopniu uwęglenia. Są one bardziej hydrofobowe, wymagają zatem liofilizujących dyspergantów, ale w takich przypadkach można otrzymać zawiesiny o wymaganej wysokiej zawartości części stałych. Węgiel, jak wiadomo, musi być wzbogacany przed preparowaniem zawiesiny węglowo-wodnej. Operacja ta obniża zawartość części mineralnych. Wzbogacony produkt końcowy jest zatem bardziej hydrofobowy i wpływa to korzystnie na własności zawiesiny. Jednakże obecność odczynników flotacyjnych w końcowym produkcie może mieć wpływ na własności zawiesiny i musi być również brana pod uwagę.

Pomiary elektrokinetyczne w preparowaniu zawiesin węglowo-wodnych

Jest oczywiste, że w tego rodzaju badaniach próbowano korelować mierzone własności zawiesin węglowo-wodnych, np. lepkość, z potencjałem elektrokinetycznym ziarn węglowych. Jest to niezwykle kontrowersyjny przedmiot. Pomiary potencjału elektrokinetycznego są zwykle dokonywane z użyciem dzetametru, który pracuje na zasadzie mikro-elektroforezy. W pomiarach takich obserwuje się zachowanie pojedynczych ziarn w polu elektrycznym w bardzo rozcieńczonej zawieszynie. Na wartość potencjału elektrokinetycznego ziarn węglowych ma wpływ nie tylko powierzchnia węgla (potencjał powierzchni), ale również koncentracja i wartościowość jonów w roztworze (siła jonowa roztworu). W układach bardzo rozcieńczonych zawierających nieliczne ziarna zawieszone w dużej ilości roztworu, wkład potencjału powierzchni ma znaczenie zasadnicze; w zawiesinach o dużym zagęszczeniu części stałych wpływ jonów w przestrzeniach międzyziarnowych będzie miał znaczenie dominujące [41]. Ponadto odległość pomiędzy ziarnami może być w przypadku dużych zagęszczeń tak mała, że nastąpi nakładanie się warstw podwójnych. Jest również wiadome, że niektóre składniki węgla ulegają rozpuszczeniu w wodzie i ich stężenie w przestrzeniach międzyziarnowych może być całkiem inne niż w zawiesinach rozcieńczonych. Składniki takie mogą także ponadto ulegać hydrolizie i readsorpcji na powierzchni ziarn węglowych. Wszystko to może prowadzić do sytuacji, w której potencjał elektrokinetyczny tego samego węgla mierzony w bardzo małym zagęszczeniu (mikroelektroforeza), lub przy dużych zagęszczeniach (elektroforeza masowa [38,39], akustoelektroforeza [40]) może być bardzo różny [41,42].

Na rys.18 pokazano korelację pomiędzy lepkością pozorną zawiesin węglowo-wodnych i ruchliwością elektroforetyczną ziarn węglowych mierzoną przy 50 % zagęszczeniu węgla [43]. Jak widać z tego rysunku, lepkość pozorna zawiesin jest wysoka, kiedy wartość ruchliwości elektroforetycznej jest bliska zera. W takich warunkach zawiesina prawdopodobnie ulega koagulacji, co prowadzi do wzrostu lepkości.

Podsumowanie

Jak to pokazano, zawiesiny węglowo-wodne o wysokiej zawartości części stałych (70 % i więcej) można otrzymać z węgla hydrofobowych, tzn. węgla o wyższym stopniu uwęglenia. Technologia "od pokładu do pary", jak na to wskazuje sama nazwa, ma jednakże tylko zastosowanie tylko do węgla energetycznych. Zagadnienie to nie zostało jeszcze całkowicie rozwiązane. W kraju takim jak Polska, w którym energetyka prawie całkowicie oparta jest na węglu, badania tego typu powinny stać się przedmiotem dużego międzyresortowego programu badawczego. Prace te musiałyby jednakże być podjęte bardzo szybko, jeżeli mają doprowadzić do jakichkolwiek nowych (polskich) rozwiązań. W pełni wyposażone laboratoria badawcze Department of Mining and Mineral Process Engineering, The University of British Columbia, Vancouver, Canada, mogłyby odegrać bardzo przydatną rolę w prowadzeniu takich prac i przygotowaniu młodych kadr do kontynuowania tematyki również i w Kraju.

Rozwiązanie problemu otrzymywania zawiesin węglowo-wodnych z węgla energetycznych jest zagadnieniem interesującym wiele krajów i nowa udana technologia ma wszelkie szanse na szerokie zastosowanie.

Literatura

1. J.S.Laskowski, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 10, 27 (1987).
2. P.Marnell, W.N.Poundstone i W.Halvorsen, Coal-water slurries: a seam-to-seam strategy. 5th Annual Symposium on Industrial Coal Utilization, Pennsylvania, June, 1983.
3. G.Papachristodoulou i O.Trass, Canadian J. Chem. Eng., 65, 177 (1987).
4. J.S.Laskowski i G.D.Parfitt, Electrokinetics of Coal-Water Suspensions, Interfacial Phenomena in Coal Technology (G.D.Botsaris i Y.M.Glazman, eds.), Marcel Dekker, New York, 1988, str. 279-328.
5. J.P.Friend i J.A.Kitchener, Chem. Eng. Sci., 28, 107, (1973).
6. C.C.Furnas, Ind. Eng. Chem., 23, No.9, 1052 (1931).
7. F.Ferrini, V.Battarra, E.Donati i C.Piccini, Optimization of particle grading for high concentration coal slurry. 9th Intern. Conf. Hydraulic Transport of Solids in Pipes, Rome, October, 1984.
8. B.Klein, S.J.Partridge, J.S.Laskowski, Influence of physicomachanical properties on the rheology and stability of magnetite dense media. Production and Processing of Fine Particles (A.J.Plumpton, ed.), Pergamon Press, Montreal, 1988, str. 397.
9. V.I.Klassen, Flotacja węgla, Wyd. Śląsk, Katowice, 1966.
10. A.Ihnatowicz, Biuletyn Głównego Instytutu Górniczego, Nr.125, Katowice, 1962.
11. R.Kaji i inni, Proc. 5th Int. Symp. Coal Slurry Combustion and Tech. (Tampa, 1983), U.S. Dept. of Energy, Pittsburgh, 1983, str.151.
12. T.Iharashi i inni, Proc. 6th Int. Symp. Coal Slurry Combustion and Tech. (Orlando, 1984), U.S.Dept.of Energy, Pittsburgh, 1984, str.283.
13. J.A.Gutierrez-Rodriguez i F.F.Aplan, Colloids and Surfaces, 12, 27 (1984).
14. A.F.Taggart, T.C.Taylor i C.R.Ince, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., 87, 285 (1930).

15. D.D. Whitehurst, T.O. Mitchell i M. Farcasiu, Coal Liquefaction, Academic Press, New York, 1980.
16. J.A. Gutierrez-Rodriguez, R.J. Purcel i F.F. Aplan, Colloids and Surfaces, 12, 1 (1984).
17. D.V. Keller, Colloids and Surfaces, 22, 21 (1987).
18. D.V. Keller i W. Burry, Colloids and Surfaces, 22, 37 (1987).
19. Y.B. He i J.S. Laskowski, Contact angle measurements on discs compressed from fine coal, Powder Technology, zgłoszone do druku.
20. R.R. Klimpel, Grinding aids based on slurry rheology control, Reagents in Mineral Technology (P. Somasundaran i B.M. Moudgil, eds.), Marcel Dekker, 1987, str. 179.
21. J.S. Laskowski i R.J. Pugh, Dispersions stability and dispersing agents. Rozdział w książce Colloid Chemistry in Mineral Processing (J.S. Laskowski i J. Ralston, eds.), Elsevier, 1991. W druku.
22. L. Pomnier, T. Frankiewicz i W. Weissenberger, Minerals & Metallurgical Processing, 1, 62 (1984).
23. Y.M. Glazman, Discuss. Farad. Soc., 42, 255 (1966).
24. Y.M. Glazman, G.D. Botsaris i P. Donsky, Colloids and Surfaces, 21, 431 (1986).
25. R.H. Ottewill, Effect of nonionic surfactants on the stability of dispersions. Nonionic Surfactants (M.J. Schick, ed.), Marcel Dekker, New York, 1967, str. 627.
26. D.H. Napper, Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions. Academic Press, London, 1983.
27. Th. F. Tadros, 2nd European Conference Coal Liquid Mixtures, The Inst. Chem. Eng. Symp. Series No. 95, London, 1985, str. 1.
28. P.J. Scales, F. Grieser, D.N. Furlong i T.W. Healy, Colloids and Surfaces 21, 55 (1986).
29. S. Chander, B.R. Mohal i F.F. Aplan, Colloids and Surfaces, 26, 205 (1987).
30. J. Rubio i J.A. Kitchener, J. Coll. Interf. Sci., 57, 670 (1976).
31. J. Rubio, Colloids and Surfaces, 3, 79 (1981).
32. L. Thompson i A. McEwen, J. Coll. Interf. Sci., 93, 229 (1983).
33. J.S. Clunie i B.T. Ingram, Adsorption of nonionic surfactants. Adsorption from Solutions at the Solid/Liquid Interface (G.D. Parfitt i C.H. Rochester, eds.), Academic Press, 1983, str. 105.
34. E. Schwartz, Physical properties of coal surfaces and their interrelation with stabilizers. Proc. 7th Int. Symp. Coal Slurry Fuels Preparation and Utilization (New Orleans, 1985), U.S. Department of Energy, 1985, str. 41.
35. T. Igarashi et al. Effects of weathering of coals on slurriabilities. 6th Int. Symp. Coal Combustion and Technology (Orlando, 1984), U.S. Deptment of Energy, Pittsburgh, 1984, str. 283.
36. G.D. Botsaris i Y.M. Glazman, Stability and rheology of coal slurries. Interfacial Phenomena in Coal Technology (G.D. Botsaris i Y.M. Glazman, eds.), Marcel Dekker, New York, 1988, str. 199.
37. A.M. Taweel, O. Fadalay i J.C.T. Kwak, Effect of coal properties on the rheology and stability of CWS fuels. 7th Int. Symp. Coal Slurry Fuels Preparation and Utilization (New Orleans, 1985), U.S. Department of Energy, New Orleans, 1985, str. 15.
38. P. Sennett i J.R. Olivier, Ind. Eng. Chem., 57, 32 (1965).
39. M.J.B. Franklin, J. Oil Color Chem. Assoc., 51, 499 (1968).
40. B.J. Marlow, D. Fairhurst i H.P. Pendse, Langmuir, 4, 611 (1988).
41. E.Z. Cassasa, G.D. Parfitt, A.S. Rao i E.W. Toor, The effects of surface active agents on coal/water slurry stability. 6th Int. Symp. Coal Slurry Combustion and Technology (Orlando, 1984), U.S. Department of Energy, Pittsburgh, 1984.
42. H. Atlas, E.Z. Cassasa, G.D. Parfitt i E.W. Toor, The effects of cleaning and beneficiation on coal/water surface chemistry. 7th Int. Symp. Coal Slurry Fuels Preparation and Utilization (New Orleans, 1985), U.S. Dept. of Energy, Pittsburgh, 1985, str. 1.
43. H. Atlas, E.Z. Cassasa, G.D. Parfitt, A.S. Rao i E.W. Toor, Proc. 10th Annual Powder and Bulk Solids Conf., Chicago, May 1985.

Abstract

Laskowski J.S., 1991. Physicochemical Problems of Coal Preparation. Part II Coal - Water Slurries. Physicochemicals Problems of Mineral Processing. 24; 11-31 (polish text)

Concentrated suspensions of fine coal in water, referred to as coal-water fuels (or coal-water slurries), are becoming the most interesting example of industrial colloid chemistry. The properties of such systems: rheology and stability, depend upon coal surface chemistry, applied chemical additives and coal particle size distribution. While highly loaded slurries (70% by weight and more) can be obtained from higher rank coals, the preparation of the loaded coal-water slurries from hydrophilic thermal coals still poses a serious problem.