

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ ИЗ УГЛЕЙ РЯДА МЕТАМОРФИЗМА

Хилько С.Л. , Самойлик В.Г.***

* Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, 83114 Донецк, ул. Р. Люксембург 70, Украина

sv-hilko@yandex.ru

** Донецкий национальный технический университет, кафедра обогащения полезных ископаемых, 83001, г. Донецк, ул. Артема, 58

samv05@mail.ru

Методом ротационной вискозиметрии исследованы реологические характеристики водоугольных суспензий из углей ряда метаморфизма – энергетических каменных углей низких стадий метаморфизма (марки «Д», «Г») и высокометаморфизованных углей марок «Т» и «А», а также угля средней стадии углефикации марки «Ж». Установлено, что моделированием состава твердой фазы суспензий получать водоугольные суспензии с регламентными технологическими свойствами.

Ключевые слова: водоугольные суспензии, реологические характеристики, вязкость, стабильность, пластификаторы.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема получения и использования суспензионных видов топлива (водоугольных, маслоугольных и спиртоугольных суспензий) впервые возникла в середине 70-х годов XX века во время нефтяного кризиса в США, странах ЕЭС и Японии. В этих странах были предприняты экстренные поиски альтернативных видов топлива, в первую очередь, жидких источников энергии в виде угольных суспензий.

По оценкам экспертов ООН, произведенным в середине 70-х годов, уже в XXI веке могут возникнуть серьезные трудности в энергетике в связи с истощением запасов нефти и газа [1]. Уголь является наиболее доступным топливом, запасы которого в природе значительно превышают запасы нефти и газа. Потребности в нем могут быть удовлетворены за счет разработки внутренних для многих стран ресурсов, что обеспечивает независимость этих стран от поставок нефти [1, 2].

Угольные суспензии представляют собой системы на основе тонкоизмельченного угля, жидкости-носителя и специальных химических добавок. Получение и применение угольных суспензий является важным направлением научно-технического прогресса, так как именно в этом виде, не прибегая к химической переработке, уголь можно использовать как альтернативный нефти и продуктам ее переработки жидкий энергоноситель.

Физико-химические характеристики суспензий в первую очередь зависят от свойств поверхности дисперсной (твердой) фазы [3]. Для угольных суспензий свойства поверхности твердой фазы связаны, прежде всего, со степенью углефикации (метаморфизма) частиц угля, из которых получают суспензии, их окисленностью и петрографическим составом, а также видом и количеством минеральных примесей в угле. Кроме этого, большое влияние на реологические

свойства угольных суспензий оказывают размер и форма частиц, а также структура поверхности твердой фазы (пористость, трещины и др.).

Целью работы было исследование реологических характеристик водоугольных суспензий из углей разных стадий метаморфизма.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Была проанализирована возможность приготовления водоугольных суспензий из углей разных марок Донецкого бассейна – «Д» и «Г» (концентраты углеобогащения, ЦОФ «Луганская»); «Т» (флотоконцентрат, ЦОФ «Моспинская»); антрацит (концентрат, ЦОФ «Нагольчанская»). Для приготовления суспензий были использованы также шламы гидродобычи на основе угля марки «Ж» объединения «Воркутауголь». Концентрация угля в суспензиях была 65 % в расчете на сухую и беззольную (горючую) массу. В качестве пластификаторов использовали «дофен» и сульфогумат натрия при концентрации 1.0 мас. % в расчете на органическую массу угля.

Реологические характеристики суспензий измеряли на ротационном вискозиметре RHEOTEST-2 VEB MLW с использованием системы коаксиальных гладких цилиндров (S 2). Радиальный зазор между наружным и внутренним цилиндрами составлял 1,13 мм, а соотношение радиусов цилиндров $S = 1,06$. Диапазон изменения скорости деформации (сдвига) находился в диапазоне:

$\dot{\epsilon} = 0,5 \div 437,4 \text{ с}^{-1}$. Температура измерения реологических параметров составляла $(20 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$. Получали кривые течения суспензий – зависимости изменения напряжения сдвига (P) от скорости деформации, $P = f(\dot{\epsilon})$. При этом контролировали значения эффективной вязкости $\eta_{\text{эф}}$ при $\dot{\epsilon} = 9,0 \text{ с}^{-1}$. Из кривых течения рассчитывали значения динамического предела текучести (P_0) и пластической вязкости ($\eta_{\text{пл}}$) при обработке бингамовского участка зависимости (при $\dot{\epsilon} = 48.6 - 437.4 \text{ с}^{-1}$) по уравнению Рейнера – Ривлина в области $P \geq P_0 \times S^2$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для приготовления топливных суспензий обычно используют так называемые «энергетические» угли. К ним относятся каменные угли низких (марки «Д» и «Г») и высоких (марки «Т» и «А») стадий метаморфизма, которые обычно используют в теплоэнергетике. Однако в некоторых случаях могут быть использованы и угли средней стадии метаморфизма (марки коксующихся углей «Ж», «К» и «ОС»), например, при утилизации шламов углеобогащения или гидродобычи углей.

Поверхность каменных углей в зависимости от стадии метаморфизма существенно различается. С увеличением степени углефикации имеет место постепенное уменьшение в структуре углей количества кислородсодержащих группировок (таких как -COOH, -OH, -CO и др.) и, следовательно, возрастание гидрофобности поверхности [4]. Наибольшее количество кислородсодержащих групп характерно для углей низких стадий метаморфизма, вследствие чего поверхность таких углей обладает определенной гидрофильностью. Чем выше стадия метаморфизма каменного угля, тем больше он карбонизирован и, следовательно, тем более гидрофобна его поверхность [4]. Реологическое поведение и устойчивость суспензионных топлив существенно зависят от стадии метаморфизма угля, составляющего твердую фазу [5-8].

В таблице 1 приведены значения эффективной вязкости ($\eta_{\text{эф}}$ при скорости сдвига $\dot{\epsilon} = 9 \text{ с}^{-1}$) и седиментационная устойчивость (Su , сут.) водоугольных суспензий из углей ряда метаморфизма.

Таблица 1

В качестве пластификаторов (разжижителей) в суспензиях использовали «дофен» и «сульфогумат натрия». Известный пластификатор «дофен» является продуктом поликонденсации сульфокислот нафталина, его производных и аналогов с формальдегидом с использованием мочечных кислот – отходов производства (кубовых остатков) очищенных сортов нафталина. «Сульфогумат натрия» является продуктом механохимической реакции сульфирования гуминовых кислот из бурого угля [9].

Как следует из таблицы 1, пластифицирующее действие «дофена» и «сульфогумата натрия» сопоставимо по уровню вязкости и стабильности суспензий.

Для улучшения потребительских свойств ВУС целесообразно моделирование состава твердой фазы. Это связано с тем, что суспензии из низкостольных углей высоких стадий метаморфизма («Т» и антрацит) характеризуются невысокой седиментационной устойчивостью и низкой вязкостью, тогда как из углей «Д» и «Г» ВУС стабильны, но менее текучи (см. табл. 1). Для повышения седиментационной устойчивости ВУС можно комбинировать угли низкой и высокой стадий метаморфизма. Как следует из таблицы, при таком моделировании состава твердой фазы можно достичь приемлемой седиментационной устойчивости ВУС без применения специальных добавок стабилизаторов.

Шлам гидродобычи коксующегося угля марки «Ж» представляет собой дисперсную систему с размером частиц ≤ 100 мкм. Водоугольные суспензии из этого угля обладают рядом уникальных качеств, которые выгодно отличают эти системы от суспензий на основе энергетических углей. Как следует из рис. 1, даже без пластификатора удается получить однородную суспензию с высокой концентрацией твердой фазы, $\varphi = 60-62$ мас. % и вязкопластичным характером течения (линейная зависимость $P = a + b \dot{\epsilon}$). Применение в качестве ПАВ сульфогумата натрия позволяет получать текучую и однородную суспензию с $\varphi = 70$ мас. % (рис. 2).

Рисунок 1

Рисунок 2

Однако по абсолютным значениям основных реологических параметров суспензии с $\varphi = 69-70$ мас. % не удовлетворяют требованиям технологии, которые регламентируются на уровне следующих величин: $\eta_{эф} = 1.0-1.5$ Па·с, $P_0 = 1.5-2.5$ Па [9]. Кроме того, кривые течения таких водоугольных суспензий не подчиняются уравнению течения вязкопластичного тела, который является предпочтительным для суспензий, рекомендуемым в качестве водоугольного топлива [9]. (низкие значения коэффициентов корреляции, R^2 , уравнения течения $P = a + b \dot{\epsilon}$).

Суспензия из угля марки «Ж» с концентрацией твердой фазы 67 мас. % обладает всеми необходимыми технологическими характеристиками ($\eta_{эф}$, P_0 , стабильность), а характер ее течения подчиняется уравнению вязкопластичного твердообразного тела (табл. 2),

Отсюда следует, что шламы гидродобычи (гидроотвалов) на основе углей средней стадии метаморфизма могут быть использованы для приготовления жидкого энергоносителя – водоугольного топлива. При этом одновременно возможна утилизация существующих многотоннажныхшламоотстойников.

Таблица 2

ВЫВОДЫ

При использовании водоугольных суспензий в качестве дисперсного топлива необходимо учитывать особенности формирования структурированных дисперсных систем, которые определяются, прежде всего, степенью метаморфизма угля, составляющего твердую фазу суспензий, и типом пластифицирующих добавок.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Тарковская И.А.** Сто профессий угля. Киев: Наук. думка, 1990. 200 с.
2. **Лapidус А.Л., Крылов А.Ю.** Уголь и природный газ – источники для получения искусственного жидкого топлива и химических продуктов. М.: Знание, 1986. 48 с.
3. **Урьев Н.Б.** Высококцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980. 388 с.
4. **Тарковская И.А.** Окисленный уголь. Киев: Наук. думка, 1981. 198 с.
5. **Junya N., Kazuhiko K., Masao S.** Relation of viscosity characteristics in CWM to coal rank // J. Chem. Eng. Jap. 1989. V. 22. № 2. P. 162-167.
6. **Elomrani M., Brunello J., Nomine M.** Préparation des mélanges charbon-eau: Effet de la nature du charbon et amélioration de la qualité des suspensions par action sur les propriétés des particules // Powder Technol. 1989. V. 57. № 4. P. 223-234.
7. **Sukyuki M.** Дзета-потенциал для тонкой угольной мелочи в водной суспензии // Нэнре кекайси = J. Fuel Soc. Jap. 1990. V. 69. № 9. P. 806-812.
8. **Макаров А.С., Дегтяренко Т.Д., Третинник В.Ю. и др.** Влияние природы твердой фазы на формирование водоугольной суспензии // Физ.-хим. механика и лиофильность дисперсных систем. 1991. № 22. С. 70-77.
9. Пат. 5583 Украины С 10 L 1/32. Спосіб одержання поверхнево-активної речовини з бурого вугілля / Попов А.Ф., Титов Е.В., Хилько С.Л. и др.
10. **Урьев Н.Б.** Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1988. 256 с.

Таблица 1. Характеристики водоугольных суспензий из углей разных марок ($\varphi = 65$ мас. %).

Марка угля	Тип пластификатора	$\eta_{эф}$, Па \times с	Su , сут
Д	Дофен	1.26	15
	Сульфогумат Na	1.08	15
Г	Дофен	1.12	15
	Сульфогумат Na	0.80	15
Ж	Дофен	0.28	15
	Сульфогумат Na	0.30	15
Т	Дофен	0.35	7
	Сульфогумат Na	0.28	5
Антрацит	Дофен	0.28	5
	Сульфогумат Na	0.21	3
Д + Т	Дофен	0.62	15
	Сульфогумат Na	0.52	15
Г + антрацит	Дофен	0.48	15
	Сульфогумат Na	0.45	15

Таблица 2. Характеристики водоугольных суспензий из угля марки «Ж»

φ , мас. %	$\eta_{эф}$, Па \times с	P_0 , Па	$\eta_{пл}$, Па \times с	R^2 уравнения течения $P = a + b \dot{\epsilon}$
65.0	0.30	1.73	11×10^{-3}	0.981
67.0	0.69	2.21	15×10^{-3}	0.998
69.0	1.32	4.34	22×10^{-3}	0.882
70.0	2.84	14.22	34×10^{-3}	0.826

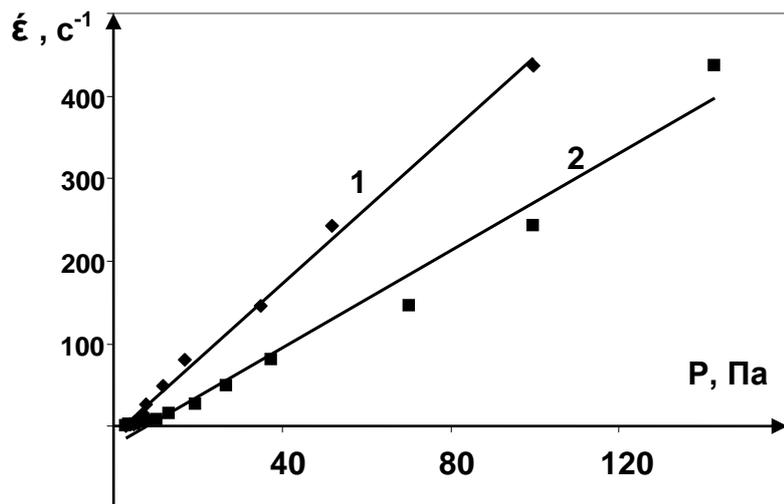


Рис. 1. Кривые течения водоугольных суспензий из угля марки «Ж». Концентрация твердой фазы, мас. %: 1 – 60, 2 – 62.

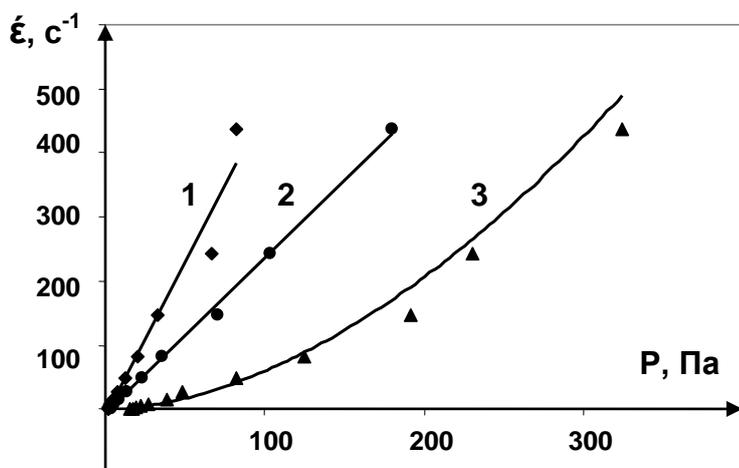


Рис. 2. Кривые течения водоугольных суспензий из угля марки «Ж» с добавкой сульфогумата натрия. Концентрация твердой фазы, мас.: 1 – 65, 2 – 67, 3 – 70.

УДК

**РЕОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДОВУГІЛЬНИХ СУСПЕНЗІЙ
З ВУГІЛЛЯ РЯДУ МЕТАМОРФІЗМУ**

Хилько С.Л., Самойлик В.Г.

Методом ротаційної віскозиметрії досліджені реологічні характеристики водовугільних суспензій з вугілля ряду метаморфізму - енергетичного кам'яного вугілля низьких стадій метаморфізму (марки «Д», «Г») і високометаморфізованих вугілля марок «Т» і «А», а також вугілля середньої стадії вуглефікації марки «Ж ». Встановлено, що моделюванням складу твердої фази суспензій отримувати водовугільне суспензії з регламентними технологічними властивостями.

**RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF WATER-COAL SUSPENSIONS
FROM COAL METAMORPHISM SERIES**

Khil'ko S.L., Samoilik V.G.

The method of rotational viscometry investigated the rheological characteristics of coal-water slurry of coal metamorphism series - energy coal of low metamorphic stages ("D", "G") and high rank coals "T" and "A", as well as the middle stage of metamorphism of coal. Found that the simulation of solid suspension to get coal-water slurry from the routine maintenance of technological properties.