

О.А.КРУТЬ, канд. техн. наук  
(Україна, Донецьк, НВО «Хаймек»),  
В.С.БІЛЕЦЬКИЙ, д-р техн. наук  
П.В.СЕРГЄЄВ, д-р техн. наук  
(Україна, Донецьк, Донецький національний технічний університет)

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ АСПЕКТИ ТЕХНОЛОГІЇ ВОДОВУГІЛЬНОГО ПАЛИВА

*Стаття стосується вугільних технологій. Базуючись на теорії ДЛФО запропонована і обґрунтована гіпотеза механізму агрегативної стійкості висококонцентрованих водовугільних суспензій (ВВВС) у динамічних умовах. Виконано аналіз фізико-хімічних факторів впливу на поведінку твердої фази ВВВС при її гідравлічному транспортуванні. Розглянуто випадки фіксації суміжних частинок ВВВС у першому і другому потенційному мінімумі.*

*Статья касается угольных технологий. Базируясь на теории ДЛФО предложена и подтверждена гипотеза механизма агрегационной устойчивости высококонцентрированных водоугольных суспензий (ВВУС) у динамических условиях. Выполнен анализ физико-химических факторов влияния на поведение ВВУС при ее гидравлическом транспортировании. Рассмотрены случаи фиксации ближайших частиц ВВУС в первом и втором потенциальном минимуме.*

**Постановка проблеми та аналіз досліджень і публікацій в яких започатковано її вирішення.** Однією з перспективних вугільно-енергетичних технологій є використання в якості палива висококонцентрованих водовугільних суспензій (ВВВС), зокрема виготовлених на основі вугільних шламів. [1, 2]. Висококонцентрована водовугільна суспензія являє собою складний об'єкт, який характеризується багатьма фізико-хімічними факторами, що визначають її агрегативну і седиментаційну стійкість та реологічні властивості. Високу стабільність і текучість суспензій обумовлюють їх тиксотропні властивості.

Окремі питання теорії ВВВС розглянуті у роботах [1-11], але ряд досліджень виконані виключно на емпіричному рівні, у інших випадках інтерпретація емпіричних даних дискутабельна, носить протирічливий і неповний характер. Залишаються нерозвинутими ряд аспектів теорії агрегативної стійкості висококонцентрованих водовугільних суспензій, особливо у динамічних умовах [3].

**Мета** цієї роботи – огляд основних чинників, які впливають на властивості ВВВС та її поведінку у динамічних умовах. Зокрема, ставиться задача розглянути основні варіанти контактних взаємодій зерен твердої

фази ВВВС, фактора відстані між частинками у коагуляційній структурі, впливу характеру і швидкості течії суспензії на її стійкість.

**Виклад основного матеріалу.** При формуванні тиксотропної структури ВВВС можливі такі елементарні контакти зерен твердої фази: „вугільна частинка - вугільна частинка”, „вугільна частинка – мінеральна частинка”, „мінеральна частинка - мінеральна частинка”. При цьому фіксація сусідніх зерен у коагуляційній структурі може бути двох типів: незворотня – в першій потенційній ямі, зворотна – у другій. Незворотна коагуляція порушує гомогенність ВВВС, призводить до різкого погіршення її агрегативної стійкості та реологічних характеристик. Зворотна коагуляція забезпечує тиксотропні властивості структури ВВВС.

Характер зазначених контактів значною мірою обумовлюється гідрофобно-гідрофільним балансом гетерогенної поверхні частинок твердої фази, структурою і протяжністю ПЕШ, крупністю частинок, наявністю та властивостями ПАВ (особливо з довголанцюжковою структурою).

Слід зазначити, що у гомогенній в цілому (на макрорівні) структурі ВВВС можуть існувати окремі ділянки мікрогетерогенності. Наприклад, вервечки тонкодисперсних мінеральних або вугільних зерен між більш крупними частинками, „армування” мінеральними зернами мікронних розмірів частинок вугілля тощо.

Основними факторами, які визначають поведінку вугільної і мінеральної частинки у коагульованій структурі є: крупність частинки, гідрофільно-гідрофобний баланс поверхні частинок, загальний та електрокінетичний потенціал цієї поверхні, параметри подвійного електричного шару (ПЕШ) на твердій поверхні. Характеристики коагульованої тиксотропної системи в цілому визначаються “глибиною”  $E_{m2}$  та координатою  $h_{m2}$  другої енергетичної ями (мінімуму) (рис. 1) суміжних частинок. [12].

Елементарні контакти між вугільними та мінеральними зернами

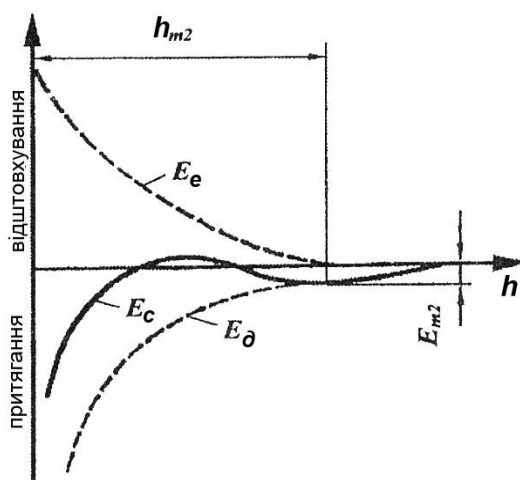


Рис. 1 Криві потенційної енергії взаємодії двох частинок в залежності від відстані між ними.

однакової крупності і з однаковим потенціалом поверхні однойменного заряду розглянуті у роботі [5]. Згідно з теорією електростатичної взаємодії

гетерогенних частинок з різними потенціалами поверхні (теорія гетерокоагуляції Б.В. Дерягіна) висота енергетичного бар'єру відштовхування визначається більш низьким потенціалом, а значення більшого потенціалу збільшує радіус дії сил відштовхування. Таким чином, явище незворотної коагуляції зерен твердої фази ВВВС визначається наявністю частинок з малим потенціалом, що більш вірогідно для вугільних частинок, які мають зазвичай менші потенціали поверхні ніж мінеральні. Частинки з більшим потенціалом (вірогідно, мінеральні) визначають відстань на якій спостерігається незворотня коагуляція у першому мінімуму (рис. 2). [12].

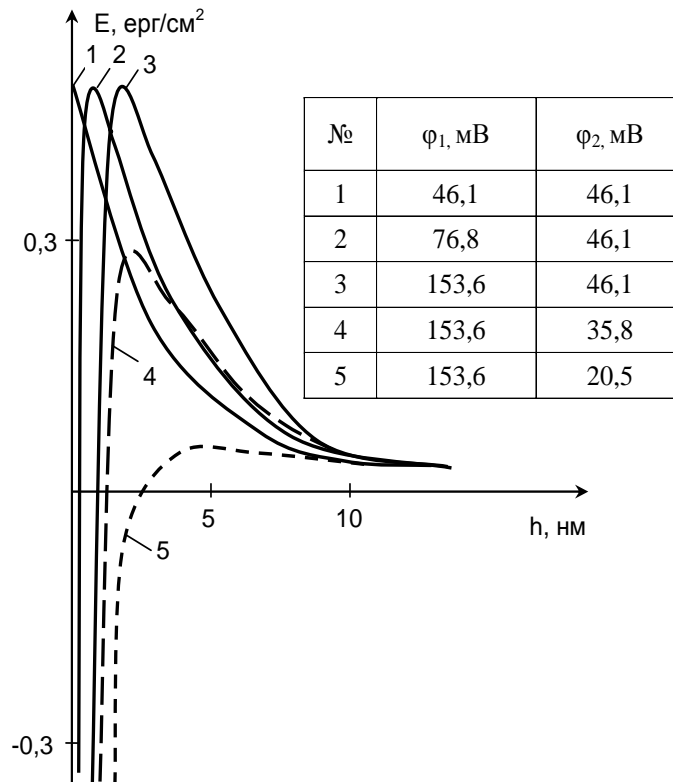


Рис.2. Залежності енергії йонно-електростатичної взаємодії вугільних частинок ВВВС з різними поверхневими потенціалами ( $\phi_1$  та  $\phi_2$ ) згідно теорії гетерокоагуляції Б.В.Дерягіна.

Окремим важливим питанням є врахування динамічних умов в яких перебуває ВВВС при її гідравлічному транспортуванні. Методичним підходом до розгляду цього питання, на нашу думку, є порівняння енергій зв'язку частинок у коагуляційній структурі ВВВС та зовнішньої енергії потоку рідини, спрямованої на розрив цього зв'язку.

Сумарна енергія  $E_c$  взаємодії двох сферичних частинок у рідині, згідно теорії ДЛФО, має дві складові – йонно-електростатичну  $E_e$  та молекулярну дисперсійну (Ван-дер-Ваальсову)  $E_d$  [12]:

$$E_c = 2\pi \cdot \varepsilon_o \cdot \varepsilon \cdot r \cdot \phi^2 \cdot \delta \cdot l_n [1 + \exp(-\chi \cdot h)] - \frac{A \cdot r}{12h}, \quad (1)$$

де  $\varepsilon_0$  – абсолютна діелектрична проникність води ( $\varepsilon_0 = 7,26 \times 10^{-10}$  Ф/м);  $r$  – радіус сферичних вугільних частинок, м;  $\phi_0$  – потенціал дифузної частини подвійного електричного шару (ПЕШ) на поверхні вугільних частинок, В;  $\chi$  – зворотний дебаївський радіус,  $\chi = 1/\lambda$ , де  $\lambda$  – протяжність (довжина) дифузного шару ПЕШ (для більшості випадків  $\chi = 1 \times 10^{-8}$  м<sup>-1</sup>);  $h$  – відстань між частинками твердої фази у суспензії;  $A$  – константа Гамакера, Дж.

Енергія потоку рідини може бути визначена за формулою [14]:

$$E_n = 0,5\alpha \cdot \rho \cdot \Delta V^3 \cdot S \cdot t, \quad (2)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт Коріоліса,  $\rho$  – густина рідини (води),  $\Delta V$  – різниця швидкостей потоків, які набігають на дві суміжні частинки у коагуляційній структурі ВВВС,  $S$  – площа поперечного перетину потоку, який набігає на окрему частинку,  $t$  – тривалість дії потоку.

Умовою руйнування коагуляційних структур ВВВС є нерівність  $E_n > E_c$ , тобто:

$$0,5\alpha \cdot \rho \cdot \Delta V^3 \cdot S \cdot t > 2\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot r \cdot \varphi^2 \cdot \delta \cdot l_n [1 + \exp(-\chi \cdot h)] - \frac{A \cdot r}{12h}.$$

Відси для критичного значення  $\Delta V$ , при якому спостерігається руйнування парних коагуляційних зв'язків між суміжними частинками ВВВС, які можуть перебувати у першому або другому мінімумі потенційних кривих  $E_c(h)$  (рис. 1):

$$\Delta V = \sqrt[3]{\frac{E_c}{0,5\alpha \rho S t}}. \quad (3)$$

Для розрахунків по першому мінімуму: значення константи Гамакера ( $A$ ) для поверхні частинок ВВВС за [15] можна прийняти  $1 \cdot 10^{-19}$  Дж; відстань між частинками у коагуляційній структурі (незворотна коагуляція)  $h = 2$  нм, що відповідає інтервалу відстаней між частинками у першому потенційному мінімумі; діапазон крупності вугільних частинок ВВВС і, відповідно, діаметра набігаючого на них потоку рідини  $d = 2r = 1-100$  мкм; діапазон зміни поверхневого потенціалу вугільних і мінеральних частинок вибраний у межах 50-200 мВ [15]; коефіцієнт Коріоліса  $\alpha = 1,15$  [14]; густина води  $\rho = 1000$  кг/м<sup>3</sup>. Розрахунки і побудова відповідних залежностей здійснені за допомогою програми MathCAD.

Одержані для цих умов криві  $\Delta V$  (d) наведено на рис. 3. Вони добре ілюструють дві тенденції, характерні для дисперсних систем. По-перше, зростання потенціалу поверхні вугільних зерен приводить до зміцнення коагуляційних структур, що потребує, в свою чергу, більшої енергії потоку рідини для їх руйнування. Так, наприклад, для частинок крупністю  $d = 20$  мкм у випадку зростання потенціалу поверхні з 50 мВ до 200 мВ критичне значення  $\Delta V$  зростає майже у 4 рази.

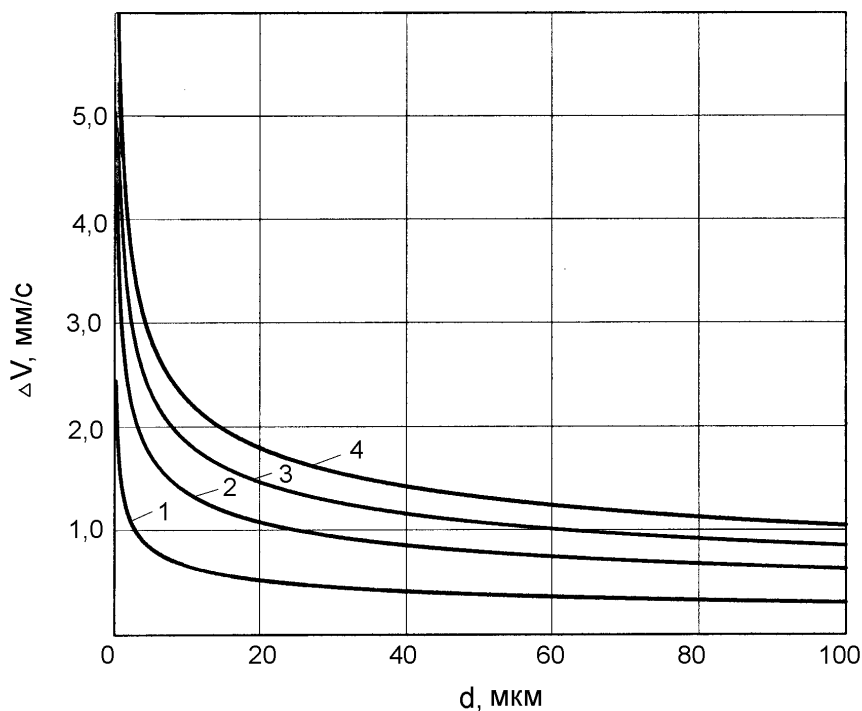


Рис.3. Аналітичні залежності  $\Delta V$  (d) у випадку фіксації частинок у першому потенційному мінімумі при зміні потенціалу поверхні вугільних частинок в межах 50-200 мВ:

1 – 50 мВ; 2 – 100 мВ; 3 – 150 мВ; 4 – 200 мВ.

По-друге, чітко простежується залежність  $\Delta V$  від крупності частинок. Причому, в області надтонких частинок значення  $\Delta V$ , при якому спостерігається руйнування парних коагуляційних зв'язків між суміжними частинками ВВВС різко зростає. Це відповідає класичним уявленням про колоїдні дисперсні системи. Чим менше крупність твердої фази ВВВС тим більш міцними є коагуляційні зв'язки між частинками у першому потенційному мінімумі.

Для практики приготування та транспортування ВВВС важливим питанням є стабільність експлуатаційних характеристик суспензії і визначення умов при яких незворотні коагуляційні структури можуть руйнуватися.

ВВВС транспортується у магістральних трубопроводах у ламінарному режимі течії [16]. Епюра швидкостей для ВВВС у трубопроводі „Белово-Новосибірськ” показана на рис. 4. Внутрішній діаметр магістрального трубопровода складає 0,5 м. Максимальна швидкість потоку – 0,34 м/с.

Методом регресійного аналізу, виконаного за допомогою програми TableCurve 2D, отримана залежність для епюри швидкостей:

$$V = \left( \frac{d}{0,78} \right)^{\frac{1}{0,54}} \quad (4)$$

Розрахунки за рівнянням (4) показують, що реальне значення  $\Delta V$  у трубопроводі у випадку контакту частинок крупністю 100 мкм, у області максимальних градієнтів швидкості потоку (на відстані 10-15 см від осі потоку) складає  $5,8 \cdot 10^{-5}$  м/с. У той же час, згідно рис. 3 критичне значення  $\Delta V$  для частинок тієї ж крупності складає  $0,5 \cdot 10^{-3}$  м/с, що майже на два порядки більше за реальне значення  $\Delta V$ .

Таким чином, у випадку утворення у трубопроводі незворотніх коагуляційних структур (у першому потенційному мінімумі) вони не будуть руйнуватися ламінарним потоком суспензії. Це буде призводити до осідання частини твердої фази, порушення гомогенності системи і погіршення агрегаційної стійкості та реологічних властивостей ВВВС. Відновлення

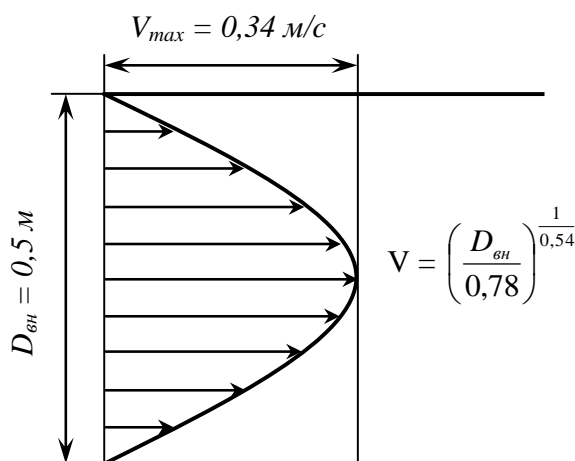


Рис.4. Епюра швидкостей для ВВВС у трубопроводі „Белово-Новосибірськ”.

попередніх (до утворення коагуляційних структур) характеристик ВВВС можливе у турбулентних потоках в яких буде перевищено критичне значення  $\Delta V$  (наприклад, у насосах).

Другим важливим аспектом є дослідження властивостей тиксотропних структур ВВВС утворених завдяки фіксації вугільних частинок у другому потенційному мінімумі (див. рис. 1). Як відомо [12], енергія зв'язку між частинками у другій потенційній „ямі” на 1-2 порядки менша, ніж при фіксації частинок у першій „ямі”.

Для розрахунків та побудови кривої  $\Delta V$  (d) по другому потенційному мінімуму приймаємо ті ж значення параметрів за виключенням відстані між частинками. За даними наших попередніх досліджень [5], фіксація частинок ВВВС у другому потенційному мінімумі спостерігається на відстанях  $h = 50-150$  нм. На рис. 5 показані одержані за рівнянням (3) криві  $\Delta V$  (d) для другого потенційного мінімуму.

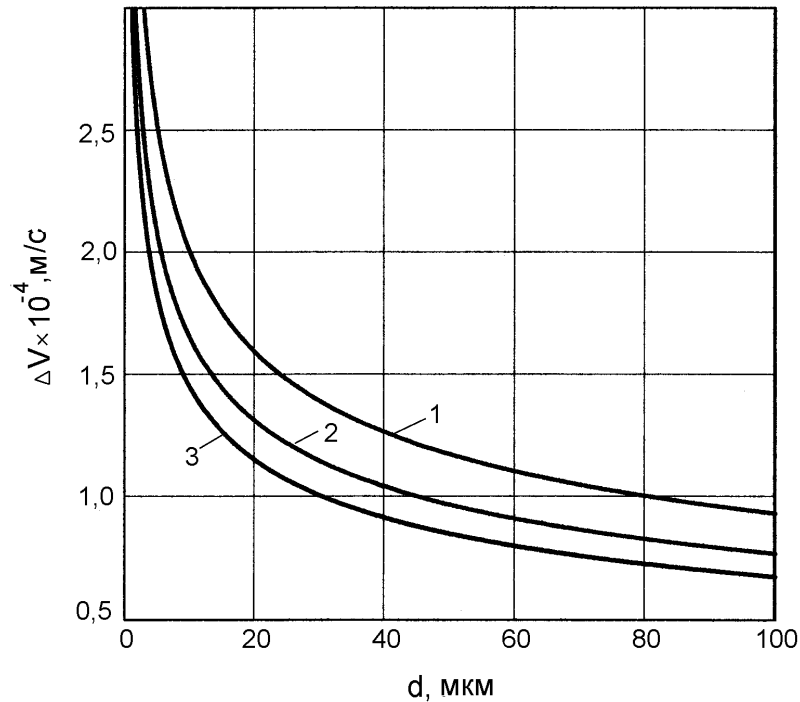


Рис.5. Аналітичні залежності  $\Delta V$  (d) у випадку фіксації частинок у другому потенційному мінімумі при відстанях між ними: 1 – 50 нм; 2 – 100 нм; 150 нм.

Як видно, при збільшенні відстані між частинками, критичне значення  $\Delta V$ , яке відповідає руйнуванню парних коагуляційних зв'язків між суміжними частинками ВВВС, зменшується.

Причому, критичне значення  $\Delta V$  для частинок крупністю 50-100 мкм складає  $(5-9) \cdot 10^{-5}$  м/с, що практично співпадає з реальними значеннями  $\Delta V$  у трубопроводі в області максимальних градієнтів швидкості потоку (на відстані 10-15 см від осі потоку) –  $5,8 \cdot 10^{-5}$  м/с. Критичне значення  $\Delta V$  для частинок крупністю менше 30 мкм перевищує реальне значення  $\Delta V$  у трубопроводі.

Таким чином, у магістральному гідротранспортному трубопроводі зворотні коагуляційні структури (у другому потенційному мінімумі) у випадку частинок ВВВС крупністю 50-100 мкм, знаходяться на межі руйнування ламінарним потоком суспензії. Ці ж структури на основі частинок крупністю менше 30 мкм не руйнуються ламінарним потоком суспензії в області максимальних градієнтів швидкості потоку.

Так як градієнти швидкості потоку в пристінних шарах і в центральній області потоку суттєво менші (див. рис. 4), то імовірність збереження тиксотропної структури ВВВС у цих зонах суттєво більша.

Запропонований методичний підхід може бути застосовано і для ланцюжків зерен тиксотропної структури ВВВС.

Висновки:

1. Запропонована і обґрунтована гіпотеза механізму агрегативної стійкості висококонцентрованих водовугільних суспензій у динамічних умовах.
2. Показано, що основними факторами, які обумовлюють агрегативну стійкість ВВВС в умовах магістрального гідротранспорту є: крупність вугільних частинок, природа частинок (вугільних і мінеральних), потенціал їх поверхні, співвідношення сумарної енергії взаємодії частинок у рідині і енергії потоку рідини.
3. Для умов реального магістрального гідротранспорту ВВВС показано, що тиксотропна структура, в якій вугільні частинки крупністю 50-100 мкм фіксовані у другому потенційному мінімумі, у ламінарному режимі течії знаходиться на межі руйнування в зоні максимальних градієнтів швидкостей. Ця ж структура утворена частинками крупністю менше 30 мкм у зазначеній зоні градієнтів швидкостей не руйнується. По перерізу потоку імовірно спостерігається збереження тиксотропної структури ВВВС у пристінній та центральній зоні ламінарного потоку.
4. У випадку фіксації частинок у першому потенційному мінімумі міцність їх зв'язку не дозволяє ламінарному потоку суспензії руйнувати ці структури у всьому досліджуваному діапазоні крупності та потенціалу поверхні твердої фази ВВВС. Це обумовлює ефект „старіння” ВВВС і необхідність для відновлення попередніх її характеристик турбулентного перемішування, наприклад у насосах.

У подальших дослідженнях доцільно співвіднести запропонований механізм агрегативної стійкості висококонцентрованих водовугільних суспензій у динамічних умовах з реологічними властивостями ВВВС у різних режимах гідравлічного транспортування.

#### Література

1. Делягин Г.Н. Водугольные суспензии – новый вид энергетического топлива // Строительство трубопроводов. – 1989. – № 8. – С.9-12.
2. Круть О.А. Водовігільне паливо. – К.: Наукова думка, 2002. – 172 с.
3. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1988. – 256 с.
4. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980. – 320 с.



5. Круть О.А., Білецький В.С., Сергеев П.В. Аналіз енергетичного стану твердої фази водовугільної суспензії з позиції теорії ДЛФО // Збагачення корисних копалин. № 25-26 (66-67). 2006. – С. 14-20.
6. Білецький В.С., Круть О.А., Світлий Ю.Г. Утилізація вугільних шламів шляхом виготовлення водовугільного палива // Збагачення корисних копалин. - № 24 (65). – 2005. С. 111-118.
7. Мурко В.И. Научные основы процессов получения и эффективного применения водоугольных суспензий. Автореф. дис. на поиск. учен. степ. докт. техн. наук. Москва. 1999. 47 с.
8. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. – М.: Наука, 1986. – 206 с.
9. Влияние состава минеральных примесей на реологические свойства реологических суспензий / В.Г. Самойлик, А.Т. Елишевич, А.С. Макаров // Химия твердого топлива. – 1990. - №5. – с. 76-81.
10. Зубкова Ю.Н., Родин Д.П., Кучер Р.В. Исследование электрокинетических свойств ископаемых углей // Химия твердого топлива. – 1973. № 4, С. 16-19.
11. Biletskiy V., Krut O., Papayani F. Promising coal technologies // Int. Conference “Mining over Centuries” (MIOCEN-2005), Podebrady, 27.09. – 02.10.2005. Biblioteka Szkoły Eksploatacji Podziemnej, Krakow, 2005, s. 17-25.
12. Шульце Х., Цихос Х. Исследования тонких пленок жид кости на поверхности кварца при различных потенциалах на границах раздела // Сб. «Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов». М.: Наука, 1974, С. 118-123.
12. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные и дисперсные системы. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
13. Єфремов І.Ф. Періодическіє коллоїдніє структури. Ленінград: Хімія, 1971. – 192 с.
14. Чугаєв Р.Р. Гідравліка: Учебник для вузов. – Л.: Энергоиздат, 1982.- 672 с.
15. Байченко А.А. Научные основы и интенсивная технология очистки шламовых вод углеобогащения. Дис. на соиск. уч. степ. докт. техн. наук. Кемерово. – 1987. – 478 с.
16. Світлий Ю.Г., Білецький В.С. Гідравлічний транспорт (монографія). - Донецьк: Східний видавничий дім, Донецьке відділення НТШ, "Редакція гірничої енциклопедії", 2009. - 436 с.