

12. Hzmalyan D.M., Kagan Ya.A. Teoriya goreniya i topochnye ustroystva, Moscow : Energiya, 1976, 488 p. (Rus.)
13. GKD 34.20.507-2003. Tehnichna ekspluatatsiya elektrichnih stantsiy i merezh. Pravila : Zatverdzheno nakazom Minpalivenergo Ukrayini, 13.06.2003 No. 296, 350 p. — [Online recourse]. — Access mode: <http://mpe.kmu.gov.ua/minugol/doccatalog/document?id=242930> (Ukr.)
14. SO 153-34.03.352-2003. Instruksiya po obespecheniyu vzryvobezopasnosti toplivopodach i ustanovok dlya prigotovleniya i szhiganiya pylevidnogo topliva : Utverzhdeno Prikazom Ministerstva energetiki Rossiyskoy Federatsii 24.06.2003, No. 251, Moscow, 2004, 49 p. (Rus.)
15. Chernyavskiy N.V., Kosyachkov A.V., Filippenko Yu.N., Rudavina E.V., Voronov A.N., Sovershenstvovanie trebovaniy k pokazatelyam ugley dlya pylevidnogo szhiganiya na TES i metodov ih oprobovaniya, *Tekhnicheskaya teplofizika i promyshlennaya teploenergetika*, 2013, (5), pp. 137–149. (Rus.)
16. Voronov A.N., Chernyavskiy N.V. Povyshenie bezopasnosti ekspluatatsii pylesistem kotloagregatov TES za schet upravleniya kachestvom ugolnoy produktsii, *Tezisy dopovidey na 10 Mizhnarodniy konferentsii «Vugilna energetika : Problemi reabilitatsiyi ta rozvitku»* (Kiev, veresen 2014 r.), Kiev : Institut Ugolnyh Energotehnologiy NAN Ukrayiny, 2014, pp. 40–43. (Rus.)
17. Baranov P.A. Preduprezhdenie avariyn parovyh kotlov, Moscow : Energoatomizdat, 1991, 273 p. (Rus.)
18. Meyklyar M.V. Sovremennye kotelnye agregaty TKZ, Moscow : Energiya, 1978, 224 p. (Rus.)
19. Miroshnichenko Ye.S. [Reconstruction of Coal-Pulverization Systems in the Modernization of Boiler Units of Thermal Power Plants], *Energotehnologii i resursosberezhnie [Enrgy Technology and Resource Saving]*, 2015, (5–6), pp. 77–87. (Rus.)
20. Miroshnichenko Ye.S. Sovershenstvovanie sposobov toplivopodgotovki i pyileprigotovleniya na suschestvuyuschih TES, *Tezisy dopovidey na 10 Mizhnarodniy konferentsii «Vugilna energetika : Problemi reabilitatsiyi ta rozvitku»* (Kiev, veresen 2014 r.), Kiev : Institut Ugolnyh Energotehnologiy NAN Ukrayiny, 2014, pp. 48–51. (Ukr.)

Received June 27, 2016

УДК 544.778.3

Макарова Е.В., канд. хим. наук, **Савицкий Д.П.**, канд. хим. наук,
Макаров А.С., докт. техн. наук, **Садовский Д.Ю.**
Институт коллоидной химии и химии воды НАН Украины, Киев
 бул. Акад. Вернадского, 42, 03680 Киев-142, Украина, e-mail: makarova_katja@ukr.net

Влияние технологии стабилизации на реологические свойства и стабильность водоугольных суспензий

При получении водоугольных суспензий на основе низкозольного угля марки ДГ неизбежно возникает проблема устойчивости в связи с осаждением частиц угля в дисперсионной среде, которую можно решить при помощи введения водорастворимых полимеров. Большое значение при использовании водорастворимых полимеров в качестве стабилизаторов имеет концентрационный фактор, а также технология введения стабилизатора. На основании проведенных исследований изучено влияние концентрации водорастворимого полимера и технологии стабилизации на реологические свойства и стабильность водоугольных суспензий. Установлены оптимальные концентрации полимера, при которых системы имеют не только наименьшую вязкость, но и наибольшую стабильность. Рассмотрены технологии стабилизации, благодаря которым можно увеличить стабильность водоугольных суспензий. *Библ. 7, рис. 2, табл. 1.*

Ключевые слова: водоугольные суспензии, структурообразование, стабильность, полимер, реологические свойства.

Проблема получения высококонцентрированных водоугольных суспензий (ВУС), которые применяются в качестве жидкого топлива в энергогенерирующих установках, связана с теплотехническими требованиями максимального наполнения дисперсионной среды частицами угля, достижением необходимых реологических свойств, а также стабильностью на протяжении длительного периода времени (для возможности их транспортировки, хранения и сжигания) [1, 2]. Сложность достижения максимальной концентрации дисперсной фазы суспензий состоит в том, что по мере возрастания содержания твердой фазы происходит упрочнение пространственной структурной сетки, что препятствует реализации максимальной текучести при сохранении наименьших значений эффективной вязкости [3].

В основе регулирования реологических свойств дисперсных систем заложен процесс физико-химического воздействия на контактные взаимодействия между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды. В случае применения химических реагентов для регулирования реологических свойств дисперсных систем обычно имеет место адсорбционное модифицирование поверхности с проявлением электростатического и стерического факторов, влияющих на процессы структурообразования. Применение химических реагентов приобретает особую роль также в процессах стабилизации дисперсных систем [4].

При получении ВУС на основе углей с низким содержанием золы неизбежно возникает проблема устойчивости в связи с осаждением частиц угля в дисперсионной среде. Поверхность угля обладает низкой полярностью, то есть гидрофобна, поэтому взаимодействие в водных растворах между дисперсной фазой и дисперсионной средой реализуется в основном за счет мозаичной поверхности угля, где присутствуют высокополярные минеральные включения. Их количество уменьшается с понижением зольности, поэтому стабильность ВУС на основе низкозольных углей значительно ниже, чем высокозольных. В качестве стабилизирующих реагентов дисперсных систем применяются водорастворимые полимеры и поверхностно-активные вещества [5].

При использовании водорастворимых полимеров в качестве стабилизаторов большое значение имеет концентрационный фактор, поскольку функция полимера может изменяться в зависимости от его содержания в дисперсионной системе, то есть при различных концентрациях полимер может выступать в роли и стабилиза-

тора, и коагулянта либо флокулянта [6]. Кроме концентрационного фактора, влияющего на получение стабильных дисперсных систем, необходимо учитывать технологию введения стабилизатора. Существует два основных метода введения стабилизатора: добавление стабилизатора к готовой дисперсионной системе и приготовление системы в присутствии стабилизатора [7].

Цель работы — получение водоугольных суспензий с необходимыми технологическими параметрами: максимальным содержанием твердой фазы, высокой стабильностью и вязкостью не более 1,5 Па·с, а также установление влияния технологии стабилизации на стабильность и реологические свойства водоугольных суспензий.

Экспериментальная часть

С целью исследования влияния технологии стабилизации на реологические свойства ВУС были получены суспензии на основе низкозольного угля марки ДГ (Донецкий бассейн, ГХК «Селидовуголь», шахта Кураховская).

Технический анализ угля, % (мас.): влага рабочая W^a — 8,2; зольность A^d — 9,3; содержание летучих веществ V^{daf} — 37,0.

Элементный анализ угля, % на daf : С — 82,17; Н — 5,41; N — 1,2; O — 8,97; S — 2,25.

Структурно-сорбционные характеристики угольного порошка (С — 1,3 г/см³): удельная поверхность $S_{уд}$ — 4,509 м²/г; удельный объем пор V_{pore} — 0,018 см³/г; эффективный диаметр пор d_{pore} — 8,019 нм; а также функциональные группы, мг-экв/г: —COOH — 0,09; —OH — 0,38; >C=O — 0,18; COE — 0,17 — были определены методом Брунауэра-Эммета-Теллера по данным низкотемпературной адсорбции азота (77 К) на анализаторе удельной поверхности Quantachrome Autosorb.

Распределение поверхностных функциональных групп по кислотности определяли, зная общую обменную емкость (COE) и величину сорбции 0,1 моль/л водных растворов NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃.

Для получения ВУС проводили механохимическую обработку угля до размера частиц $d \leq 0,25$ мм методом мокрого помола в фарфоровом барабане вместимостью 2 дм³ на шаровой мельнице. Механоактивация угля происходила в дистиллированной воде с добавлением 1 % от массы твердой фазы диспергатора-пластификатора, в качестве которого использовали НФ (продукт конденсации нафталинсульфокислоты с формальдегидом) и карбонат натрия. В качестве стабилизатора ВУС на основе низкозольного угля марки ДГ использовали Na-КМЦ — натрий карбоксиметилцеллюлозу (ЗАО

«Карбокам-Пермь», ТУ 2231-002-50277563-2000). Молекулярная масса полимера равна 100 тыс. В результате были получены ВУС на основе угля марки ДГ с концентрацией твердой фазы $C_T = 65\%$, эффективной вязкостью 0,8 Па·с и стабильностью 4 сут.

Технология стабилизации проводилась двумя методами: 1) введение стабилизатора в дисперсную систему во время помола (продолжительность помола 30 мин); 2) добавление стабилизатора в готовую дисперсную систему (гомогенизация проводилась на лабораторной лопастной мешалке и коллоидной мельнице, различающихся геометрией рабочих поверхностей, а также скоростью гомогенизации, которая зависит от количества оборотов (2000 и 5000 соответственно); продолжительность гомогенизации 1 мин).

Реологические характеристики суспензий: напряжение сдвига (σ , Па) и динамическую вязкость (η , Па·с) — определяли методом ротационной вискозиметрии на приборе Rheotest RV2 с помощью измерительной системы S/S₂ коаксиальных гладких цилиндров (соотношение радиусов цилиндров равно 1,06) в диапазоне скоростей сдвига $\dot{\gamma} = 0,5-437,4 \text{ с}^{-1}$. Эффективная вязкость (η_{ef} , Па·с) водных суспензий угля определялась в ламинарном режиме течения при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 9,0 \text{ с}^{-1}$.

Результаты и их обсуждение

В результате исследования реологического поведения высококонцентрированных водоугольных суспензий на основе низкозольного угля, стабилизированных различными методами, установлено, что минимальная вязкость наблюдается у суспензий при концентрации полимера 0,01–0,02 г/100 г угля (таблица). При повышении концентрации полимера вязкость суспензий увеличивается. Такая закономерность характерна для всех систем независимо от метода стабилизации. Увеличение концентрации водорастворимого полимера приводит к увеличению реологических характеристик и уменьшению стабильности (S_y) водоугольных суспензий на основе низкозольного угля. При стабилизации Na-КМЦ водо-

угольные суспензии седиментационно устойчивы до 12 сут, что, возможно, связано со стерической и электростатической стабилизацией. Стабилизирующее действие Na-КМЦ обусловлено его более высокой адсорбционной способностью, чем у остальных полимеров, и, следовательно, большей гидрофилизацией поверхности частиц угля, а также, вероятнее всего, и с полиэлектролитной природой полимера, в связи с чем стерическая стабилизация дополняется электростатической. Таким образом, возможно образование пространственной сетки с прочной фиксацией анизометричных гидрофилизированных высокодисперсных частиц угля без потери седиментационной устойчивости.

При длительном воздействии на суспензию внешней механической силы во время помола совместно со стабилизатором (1-й метод) происходит не только перемешивание, но и разрушение образовавшихся мостиковых связей между частицами. Свободные концы макромолекул под действием внешних сил быстро глобулируются, что снижает их вклад в образование связей, а это приводит к снижению стойкости суспензий после снятия внешнего воздействия.

Введение в готовую дисперсную систему стабилизатора при использовании мешалки и коллоидной мельницы (2-й метод) способствует равномерному перемешиванию и распределению полимера по всему объему суспензии. Для структур, которые возникли в суспензиях при низких концентрациях полимеров, характерна значительная устойчивость при внешнем механическом воздействии, особенно в начальный период. Стабилизация дисперсной системы при помощи коллоидной мельницы приводит к увеличению вязкости по сравнению с лопастной мешалкой за счет дополнительного измельчения, перемешивания до однородного, мелкодисперсного и гомогенного состояния.

Изучение реологического поведения ВУС, стабилизированных разными методами, показало, что суспензии проявляют псевдопластичный характер течения (рис.1). При этом напряжение сдвига, возникающее под действием нагрузки на суспензии угля, имеет большие значения при использовании коллоидной мельницы, так

Влияние технологи стабилизации на реологические свойства и стабильность ВУС

| Концентрация стабилизатора, г/100 г угля | 1-й метод | | | 2-й метод | | |
|--|---------------|---------------|-------------|---------------|---------------|-------------|
| | η , Па·с | σ , Па | S_y , сут | η , Па·с | σ , Па | S_y , сут |
| 0,01 | 0,9 | 8,10 | 8,0 | 0,86/0,93 | 7,74/8,37 | 10,0/12,0 |
| 0,02 | 1,30 | 11,70 | 4,0 | 1,25/1,3 | 11,25/11,70 | 9,0/10,0 |
| 0,03 | 2,12 | 19,80 | 3,0 | 1,75/1,85 | 15,75/16,65 | 5,0/5,0 |

Примечание. В числителе — лопастная мешалка, в знаменателе — коллоидная мельница.

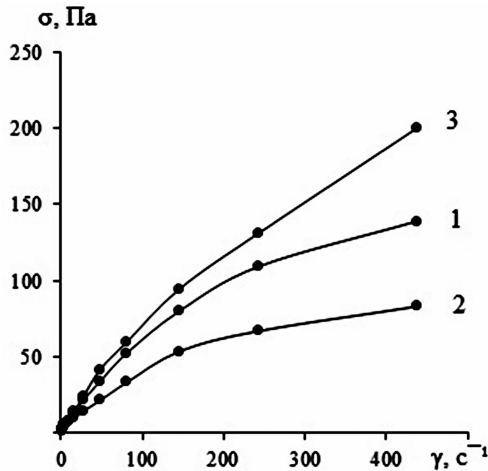


Рис.1. Кривые течения ВУС при концентрации полимера 0,01 г/100 г угля: 1 — во время помола; 2 — лопастная мешалка; 3 — коллоидная мельница.

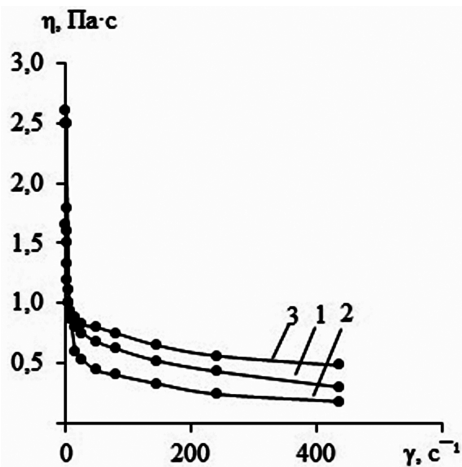


Рис.2. Влияние скорости сдвига на вязкости ВУС при концентрации полимера 0,01 г/100 г угля: 1 — во время помола; 2 — лопастная мешалка; 3 — коллоидная мельница.

как происходит дополнительное измельчение и перемешивание до гомогенного состояния, что способствует образованию более прочной структуры ВУС. Кроме того, в указанных системах увеличивается срок стабильности и наблюдается уменьшенное водоотделение. По-видимому, молекулы стабилизатора, покрывая поверхность частиц угля, обеспечивают их гидрофильность и удерживают молекулы воды внутри образовавшейся коагуляционной структуры.

При рассмотрении влияния технологии стабилизации на вязкость ВУС может наблюдаться интенсивное падение вязкости, вплоть к приложенной скорости сдвига $\gamma = 100 \text{ с}^{-1}$ (рис.2). Дальнейшее повышение скорости сдвига вызывает разрушение структуры ВУС и стремление дисперсной системы к ньютоновскому течению. Отличия по влиянию технологии введения ста-

билизатора на вязкость ВУС заключаются лишь в значениях данного реологического параметра. Так, для водоугольных суспензий, полученных 1-м методом, значения эффективной, минимальной и максимальной вязкости составляют соответственно: $\eta_{\text{ef}} = 0,90$ ($\gamma = 9,0 \text{ с}^{-1}$); $\eta_{\text{min}} = 0,30$ ($\gamma = 437,4 \text{ с}^{-1}$); $\eta_{\text{max}} = 1,65 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ($\gamma = 1,0 \text{ с}^{-1}$). Для суспензий, полученных 2-м методом: $\eta_{\text{ef}} = 0,86$ ($\gamma = 9,0 \text{ с}^{-1}$), $\eta_{\text{min}} = 0,18$ ($\gamma = 437,4 \text{ с}^{-1}$), $\eta_{\text{max}} = 2,50 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ($\gamma = 1,0 \text{ с}^{-1}$) для роторной мешалки и $\eta_{\text{ef}} = 0,93$ ($\gamma = 9,0 \text{ с}^{-1}$), $\eta_{\text{min}} = 0,48$ ($\gamma = 437,4 \text{ с}^{-1}$), $\eta_{\text{max}} = 2,60 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ($\gamma = 1,0 \text{ с}^{-1}$) для коллоидной мельницы. В технологических процессах ВУС поддаются различным видам механических воздействий: гомогенизации, перекачиванию, распылению. При этом вязкость суспензий при наложении нагрузки не должна возрастать (проявление дилатантных свойств). Реологические кривые ВУС (см. рис.2), на которых наблюдается падение вязкости по мере увеличения скорости сдвига, подтверждают возможность применения различных методов стабилизации для получения водоугольного топлива.

Выводы

На основании проведенных исследований установлено, что при концентрации полимера 0,01 г/100 г угля системы имеют не только наименьшую вязкость, но и наибольшую стабильность, а при повышении концентрации вводимого полимера вязкость суспензий увеличивается независимо от технологии стабилизации.

Результаты исследования влияния различных технологий стабилизации на реологические свойства и стабильность водных суспензий низкого угольного марки ДГ показали, что системы проявляют псевдопластичный характер течения, вязкость полученных систем не превышает 1,5 Па·с, что соответствует технологическим требованиям, и благодаря разным технологиям стабилизации стабильность водоугольных систем можно увеличить до 12 сут. Следовательно, данные системы можно использовать в качестве топлива в энергетических установках. Таким образом, полученные данные подтверждают возможность применения разных методов стабилизации для получения стабильных водоугольных систем.

Список литературы

1. Делягин Г.Н., Каган Я.М., Кондратьев А.С. Жидкое топливо на основе угольных суспензий: Возможности и перспективы использования // Рос. хим. журн. — 1994. — № 3. — С. 22–27.

2. Ходаков Г.С. Водоугольные суспензии в энергетике // Теплоэнергетика. — 2007. — № 1. — С. 35–45.
3. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. — М. : Химия, 1980. — 320 с.
4. Макаров А.С., Дегтяренко Т.Д., Олофінський Е.П. Фізико-хімічні основи одержання висококонцентрованих водовугільних суспензій // Вісн. АН УРСР. — 1989. — № 2. — С. 66–75.
5. Макарова Е.В., Макаров А.С., Савицкий Д.П. Влияние водорастворимых полимеров на стабильность водных суспензий низкосольного угля // Вопр. химии и хим. технологии. — 2015. — Т. 1. — С. 26–29.
6. Баран А.А. Стабилизация дисперсных систем водорастворимыми полимерами // Успехи химии. — 1985. — Т. 54, № 7. — С. 1100–1126.
7. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. — М. : Мир, 1986. — 415 с.

Поступила в редакцию 18.04.16

Макарова К.В., канд. хім. наук, **Савицький Д.П.,** канд. хім. наук,
Макаров А.С., докт. техн. наук, **Садовський Д.Ю.**
 Інститут колоїдної хімії та хімії води НАН України, Київ
 бул. Акад. Вернадського, 42, 03680 Київ-142, Україна, e-mail: makarova_katja@ukr.net

Вплив технології стабілізації на реологічні властивості та стабільність водовугільних суспензій

При отриманні водовугільних суспензій на основі низькосольного вугілля марки ДГ неминуче виникає проблема стійкості у зв'язку з осадженням частинок вугілля в дисперсійному середовищі, яку можна вирішити за допомогою введення водорозчинних полімерів. Велике значення при використанні водорозчинних полімерів як стабілізаторів має концентраційний фактор, а також технологія введення стабілізатора. На підставі проведених досліджень вивчено вплив концентрації водорозчинного полімеру та технології стабілізації на реологічні властивості та стабільність водовугільних суспензій. Встановлено оптимальні концентрації полімеру, при яких системи мають не тільки найменшу в'язкість, але й найбільшу стабільність. Розглянуто технології стабілізації, завдяки яким можна збільшити стабільність водовугільних суспензій. *Бібл. 7, рис. 2, табл. 1.*

Ключові слова: водовугільні суспензії, структуроутворення, стабільність, полімер, реологічні властивості.

Makarova K.V., Candidate of Chemical Sciences,
Savitskiy D.P., Candidate of Chemical Sciences,
Makarov A.S., Doctor of Technical Sciences, **Sadovskiy D.Yu.**
 Institute of Colloid and Water Chemistry of National Academy of Sciences
 of Ukraine, Kiev
 42, Academic Vernadskij Ave., 03680 Kiev-142, Ukraine, e-mail: makarova_katja@ukr.net

Influence of Stabilization Technologies on Rheological Properties and Stability of Coal-Water Suspensions

During production of water-coal suspensions based on low-ash subbituminous coal, inevitably there is a problem of stability due to the deposition of carbon particles in a dispersion medium, which can be solved by the adding of water-soluble polymers. When the water-soluble polymers are using as stabilizers the great importance have the concentration factor and the technology of the stabilizer insertion. Based on the research was studied

the influence of water-soluble polymer concentration and a stabilizing technology on rheological properties and stability of coal-water slurries. The optimal polymer concentration at which the system have the lowest viscosity and the highest stability was found. Also discussed stabilization techniques thanks to which it is possible to increase the stability of coal-water slurries. *Bibl. 7, Fig. 2, Tab. 1.*

Key words: coal-water suspensions, structure formation, stability, polymer, rheological properties.

References

1. Deljagin G.N., Kagan Ja.M., Kondrat'ev A.S. Zhidkoe toplivo na osnove ugol'nyh suspenzij : Vozmozhnosti i perspektivy ispol'zovaniya, *Rossiiskij himicheskij zhurnal*, 1994, (3), pp. 22–27. (Rus.)
2. Hodakov G.S. Vodougol'nye suspenzii v jenergetike, *Teplojenergetika*, 2007, (1), pp. 35–45. (Rus.)
3. Ur'ev N.B. Vysokokontcentririvannye dispersnye sistemy, Moscow : Himija, 1980, 320 p. (Rus.)
4. Makarov A.S., Degtjarenko T.D., Olofinskij E.P. Fiziko-himichni osnovi oderzhannja visokontcentrovanih vodovugil'nih suspenzij, *Visnyk Akademii' nauk Ukrainjskoj radjans'koi' socialistychnoi' respubliky*, 1989, (2), pp. 66–75. (Ukr.)
5. Makarova E.V., Makarov A.S., Savickij D.P. Vlijanie vodorastvorimyh polimerov na stabil'nost' vodnyh suspenzij nizkozol'nogo uglja, *Voprosy himii i himicheskoi tehnologii*, 2015, 1, pp. 26–29. (Rus.)
6. Baran A.A. Stabilizacija dispersnyh sistem vodorastvorimymi polimerami, *Uspehi himii*, 1985, 54 (7), pp. 1100–1126. (Rus.)
7. Nepper D. Stabilizacija kolloidnyh dispersij polimerami, Moscow : Mir, 1986, 415 p. (Rus.)

Received April 18, 2016

УДК 620.92:631.572:662.63

Клименко В.В., докт. техн. наук, проф.,

Кравченко В. І., канд. техн. наук,

Кириченко А.М., докт. техн. наук, проф.,

Личук М.В., канд. фіз.-мат. наук, **Солдатенко В.П.**

*Кіровоградський національний технічний університет, Кіровоград
просп. Університетський, 8, 25003 Кіровоград, Україна, e-mail: klytvas@ukr.net*

Експериментальна оцінка виготовлення твердого біопалива з композитів на основі рослинних відходів

Проведено аналіз пресового обладнання, що використовується для виготовлення твердого біопалива з рослинних відходів. Показано доцільність використання штемпельних пресів з вертикальним пуансоном. Виконано експериментальну оцінку виготовлення твердого біопалива з композитів на основі рослинних відходів на пресовому обладнанні з вертикальним пуансоном. Встановлено, що з композиту солома + ПЕТ (поліетилентерефталат) при тиску 298 МПа утворюються пелети задовільної якості та з максимальною щільністю 0,82 г/см³ при вмісті ПЕТ 10 %, яка зменшується до 0,72 г/см³ при вмісті ПЕТ 30 %; з композиту рослинні відходи + буре вугілля утворюються пелети задовільної якості, щільність яких при підвищенні вмісту бурого вугілля від 5 до 50 % збільшуються від 0,95 до 1,09 г/см³. Отримані результати можуть бути корисними при розробці енергоефективної технології виготовлення на пресовому обладнанні якісного біопалива з композитів на основі рослинних відходів. *Бібл. 15, рис. 6, табл. 3.*

Ключові слова: біопаливо, пелети, рослинні відходи, пуансон, пресування, щільність, твердість.