

УДК544.7:662.758

САВІЦЬКИЙ

Денис Павлович –
кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник
Інституту колоїдної хімії та хімії
води ім. А.В. Думанського
НАН України

МАКАРОВ

Анатолій Семенович –
доктор технічних наук,
старший науковий співробітник
Інституту колоїдної хімії та хімії
води ім. А.В. Думанського
НАН України

САДОВСЬКИЙ

Дмитро Юрійович –
провідний інженер Інституту
колоїдної хімії та хімії води
ім. А.В. Думанського
НАН України

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ АСПЕКТИ ОТРИМАННЯ ПАЛИВНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПРИРОДНОГО ВУГІЛЛЯ ТА РІДКИХ ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ

Розглянуто основні фізико-хімічні й технологічні аспекти отримання палива на основі природного вугілля та рідких органічних середовищ. Висвітлено особливості процесів структуроутворення в паливних дисперсних системах на основі вугілля залежно від гранулометричного складу, форми частинок та природи дисперсійного середовища. Запропоновано технологічну схему отримання паливних дисперсних систем на основі вугілля та рідких органічних відходів. Визначено технологічні характеристики паливних дисперсних систем, отриманих із застосуванням відходів спиртових, біодизельних та нафтопереробних підприємств.

Ключові слова: вугілля, паливні дисперсні системи, рідкі органічні відходи, реологічні властивості.

Вступ

Сучасні світові концепції паливного використання вугілля спрямовані на розвиток технологій, які характеризуються зменшенням шкідливих викидів та підвищенням повноти згоряння органічної маси твердого палива. Найбільш екологічно безпечними, порівняно з пилоподібним спалюванням природного вугілля, вважаються технології киплячого шару, газифікації з отриманням синтез-газу, а також технології паливних дисперсних систем (ПДС). Такі системи складаються з дисперсної фази, дисперсійного середовища і хімічних реагентів, які використовують для регулювання реологічних властивостей, стабільності та зниження рівня шкідливих викидів під час згоряння. Серед вуглевмісних ПДС найбільшого поширення набуло водовугільне паливо [1, 2], основними перевагами якого порівняно з вихідним вугіллям є нижчий рівень викидів у навколишнє середовище оксидів сірки, азоту, монооксиду вуглецю, ароматичних канцерогенів, сажі та пилу, а також вищий ступінь вигорання вугілля. Однак більшість проведених

досліджень вказують на необхідність підвищення теплотворної здатності такого виду палива. Цю проблему можна вирішити, використовуючи як дисперсійне середовище рідкі органічні відходи та стічні води промислових підприємств, зокрема нафтопереробних, полімерних, спиртових, целюлозно-паперових, хіміко-фармацевтичних, коксохімічних, біопаливних [3].

Проблема максимального наповнення рідких органічних середовищ вугільними частинками

Оскільки основною енергетичною характеристикою палива є його теплотворна здатність, масова частка вугілля у складі ПДС має бути максимальною. Причому такі системи повинні бути стабільними в часі і мати певні реологічні властивості, що залежать від способу спалювання. В'язкість таких систем (η_{ef}), визначена в ламінарному діапазоні швидкостей зсуву ($\gamma = 9 \text{ с}^{-1}$), як правило, становить 1–2 Па·с. Однак повна або часткова заміна водного дисперсійного середовища на органічне у процесі приготування ПДС на основі природного вугілля призводить до формування принципово відмінних між собою дисперсних структур, які визначають стабільність і реологічну поведінку ПДС. Згідно з сучасними уявленнями, реологію дисперсних систем розглядають як результат контактних взаємодій частинок дисперсної фази між собою та з дисперсійним середовищем. Відповідно відсоток наповнення ПДС вугільними частинками залежатиме від фізико-хімічних властивостей вугілля та рідких органічних середовищ, а також від контактних взаємодій між частинками вугілля на межі поділу фаз.

Відомо, що вугілля є полікомпонентною гірською породою, що складається з неоднорідної органічної маси, мінеральних включень різного складу та вологи. Усі компоненти, перебуваючи у тісній взаємодії, утворюють дисперсну систему, яка і визначає фізико-хімічні й технологічні властивості вугілля [4]. Модель хімічної структури органічної маси вугілля містить

такі фрагменти: ароматичні конденсовані кільця, циклоалканові фрагменти, функціональні групи ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$), алкільні замісники (C_1-C_n), а також зв'язки типу «місток», які зв'язують різні фрагменти між собою ($-(\text{CH}_2)_m-$, $-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{NH}-$, $-\text{S}-$). З підвищенням стадії метаморфізму співвідношення структурних фрагментів змінюється, зокрема, збільшується кількість конденсованих кілець і зменшується число функціональних груп, зв'язків типу «місток», алкільних радикалів, циклоалканових фрагментів. Серед гетероатомів (N, O, S) в органічній масі низько- і середньометаморфізованого вугілля переважає кисень. При переході від бурого вугілля до антрациту зменшується вміст кисню і підвищується вміст вуглецю. Відповідно, зі зростанням стадії метаморфізму відбувається підвищення теплотворної здатності вугілля. Неорганічна складова вугілля представлена в основному глинистими мінералами (силікатами та алюмосилікатами), діоксидом кремнію, карбонатами Ca, Mg, Fe, сульфідами. Суттєву роль у невалентному зв'язуванні окремих компонентів вугілля відіграють взаємодії за участю органомінеральних структур. На стадії бурого вугілля значна частина кислотних груп перебуває у зв'язаному стані у вигляді карбоксилатних комплексів лужних і лужноземельних металів: $\text{AR}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{AR}$; $\text{AR}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{AR}$, а також Al, Si, Fe, Ni, Ti. Отже, можна стверджувати, що поверхня природного вугілля є «мозаїчною», тобто на ній присутні як гідрофільні, так і гідрофобні ділянки. Гідрофільність вугілля зумовлена переважно наявністю функціональних груп, які беруть участь у формуванні водневих зв'язків. Гідрофільні групи трапляються на поверхні як органічних, так і неорганічних фрагментів структури вугілля.

Рідкі органічні відходи також значно різняться не лише за складом, а й за в'язкістю, густиною, природою міжмолекулярних зв'язків. Безумовно, при наповненні таких середовищ тонкодисперсними частинками вугілля виникає проблема їх рівномірного розподілу в об'ємі дисперсної системи. Якщо у воді

(рис. 1а) і спиртах (рис. 1б) взаємодія між частинками вугілля і дисперсійним середовищем реалізується завдяки водневим зв'язкам, то в середовищах, що містять вуглеводневі й ароматичні сполуки, відбуваються гідрофобні взаємодії (рис. 1 в, з). Наприклад, приготування ПДС на основі природного вугілля і сивушних масел ускладнюється проблемою стабільності, оскільки менші значення густини сивушних масел ($\rho = 0,7\text{--}0,85 \text{ г/см}^3$) порівняно з водою зумовлюють швидшу седиментацію частинок вугілля. Високі значення в'язкості нафтових шламів (до 20 Па·с і більше) призводять до зниження концентрації вугільних частинок у дисперсійному середовищі внаслідок процесів агрегації.

Отже, дослідження з отримання ПДС на основі природного вугілля та рідких органічних середовищ потрібно розвивати у двох напрямках: 1) вивчення закономірностей максимального наповнення рідких органічних середовищ вугільними частинками на прикладі модельних систем з урахуванням впливу фізико-хімічних факторів на такі системи; 2) одержання реальних ПДС з чітким розподілом їх технологічних властивостей і сфер застосування залежно від складу рідких органічних відходів певного підприємства.

Реологічні властивості висококонцентрованих паливних дисперсних систем на основі природного вугілля

Оскільки більшість технологічних процесів отримання ПДС на основі вугілля залежать від їх реологічних властивостей, доцільно розглянути основні аспекти регулювання цих властивостей. Слід зазначити, що такі ПДС належать до висококонцентрованих. Якщо в розбавлених дисперсних системах концентраційна однорідність розподілу частинок дисперсної фази встановлюється мимовільно, внаслідок теплового броунівського руху, то у висококонцентрованих дисперсних системах наявна міцна фіксація в просторовій структурній сітці [5]. З підвищенням концентрації та дисперсності

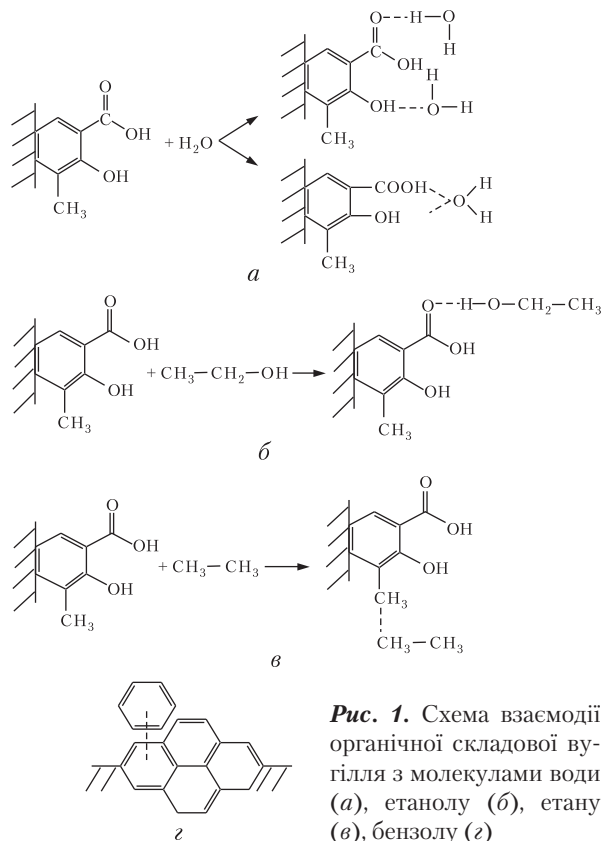


Рис. 1. Схема взаємодії органічної складової вугілля з молекулами води (а), етанолу (б), етану (в), бензолу (з)

твердої фази відбувається зміцнення просторової сітки, а можливість руйнування зв'язків між частинками дисперсної фази, розмір яких перевищує $10^{-6}\text{--}10^{-7}$ м, завдяки броунівському руху виключається.

Якщо підсумувати приріст поверхневої енергії Гіббса для дисперсної системи в результаті розриву всіх контактів між частинками дисперсної фази, отримаємо:

$$\Delta U = \sigma \Delta S \chi, \quad (1)$$

де ΔU — енергія Гіббса, σ — поверхневий натяг, ΔS — площа елементарного контакту, χ — число контактів між частинками дисперсної фази в одиниці об'єму дисперсної системи. Величину χ можна розрахувати за глобулярною моделлю пористої структури [6], яка припускає пропорційність міцності структури добутку числа контактів між частинками на міцність кожного контакту. Відповідно рівняння (1) набуває

вигляду:

$$\Delta U = \sigma \Delta S \left(\frac{3 z \varphi}{2 \pi d^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (2)$$

де z — координаційне число, що характеризує число контактів частинки із сусідніми частинками, φ — об'ємна концентрація дисперсної фази, d — діаметр частинок.

Як впливає з рівняння (2), величина ΔU пропорційна поверхневому натягу на міжфазній межі σ та площі елементарного контакту ΔS і обернено пропорційна кубу характерного розміру частинки. Оскільки концентрацію φ і дисперсність S частинок зазвичай задають, а z і ΔS визначають, то основним фактором, який можна змінювати для керування величиною ΔU , є міжфазний поверхневий натяг σ .

У висококонцентрованих дисперсних системах, за умови фіксації частинок у положенні ближньої потенціальної ями, енергія теплового руху виявляється недостатньою для подолання енергетичного бар'єра. Якщо при цьому дисперсні системи містять частинки розміром $d \geq 10^{-6}$ м, які не можуть брати участь у тепловому русі, то внесок енергії броунівського руху стає нескінченно малим порівняно з внеском енергії, яку надає частинці зовнішній механічний вплив. Тоді визначальним фактором руйнування структури стає поєднання сумарного значення кінетичної енергії частинок та енергії сил відштовхування. Зменшити сили та енергії взаємодії між частинками можна механічним впливом та зміною властивостей міжфазної межі дисперсна фаза — дисперсійне середовище. Основними методами впливу на властивості дисперсної фази, дисперсійного середовища і відповідно межі поділу фаз є фізичні (застосування електричних і магнітних полів, ультразвуку, НВЧ-випромінювання, зміни температури й тиску) та хімічні методи (використання хімічних реагентів, таких як ПАР, полімери, електроліти).

Отже, агрегативна й седиментаційна стійкість розбавлених колоїдно-дисперсних систем залежить від співвідношення: інтенсивність взаємодії частинок дисперсної фази — участь частинок у броунівському русі. У висококон-

центрованих дисперсних системах за наявності твердої фази разом із зазначеними факторами переважного значення набуває конкуренція між зчепленням частинок та інтенсивністю зовнішнього механічного впливу. Звідси випливає, що керування реологічними властивостями та процесами структуроутворення в таких системах має передбачати поєднання механічного впливу і значного послаблення міцності зчеплення в контактах між частинками за допомогою введення в систему речовин різної хімічної природи.

Дослідження реологічних властивостей дисперсних систем ґрунтується на вимірюванні механічних сил. За вимірними значеннями напруги і швидкості зсуву визначають в'язкість. Кількісний опис реологічних властивостей структурованих дисперсних систем значною мірою оснований на використанні ідеальних механічних моделей в'язкого, пружного і пластичного тіл, а також на їх поєднанні. Відомо багато концепцій і математичних моделей, що описують реологічні властивості дисперсних систем [7–9]. Однак відповідність цих моделей реальним системам досить умовна. Реологічні моделі, як відомо, є емпіричними й напівемпіричними наближеннями, що описують криві текучості в певному інтервалі швидкостей зсуву [10]. Вважається, що такі параметри, як міцність і число контактів, змінюються залежно від фізико-хімічних властивостей дисперсійного середовища та поверхні частинок дисперсної фази, дії ПАР, швидкості зсуву в момент вимірювання та інших факторів. Однак здебільшого міцність контактів та їх координаційне число визначають методом розрахунку, використовуючи вимірні значення початкової напруги зсуву, хоча логічно було б будувати моделі на основі реально вимірних сил взаємодії між частинками.

Теоретична модель в'язкості розбавлених суспензій частинок, які не взаємодіють між собою, була запропонована А. Ейнштейном. Аналіз та розроблення теоретичних уявлень про реологію суспензій належать М. Рейнеру [11]. Теоретичні моделі текучості суспензій з позицій фізико-хімічної механіки обґрунтували

П.О. Ребіндер [12], Н.Б. Ур'єв [5], М.М. Круглицький [13], теорію фазової текучості суспензій — Г.С. Ходаков [14].

Не вдаючись у детальні характеристики цих теорій, з'ясуємо, як змінюватиметься в'язкість ПДС залежно від концентрації вугілля та властивостей дисперсійного середовища. У теорії в'язкості розбавлених суспензій Ейнштейн розглядав частинки як включення в дисперсійне середовище, а в'язкість суспензій — як наслідок внесених ними збурень. Він виходив з гідродинамічних рівнянь для систем макроскопічних твердих сферичних частинок, які при зсуві набувають додаткового обертового руху. Розсіювання енергії, що виникає при цьому, є причиною зростання в'язкості. Рівняння Ейнштейна для неструктурованих розбавлених суспензій у загальному вигляді, при $0,04 \leq \varphi \leq 0,3$, для сферичних частинок можна записати так:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi), \quad (3)$$

де η — в'язкість дисперсної системи, η_0 — в'язкість дисперсійного середовища, φ — об'ємна частка дисперсної фази, 2,5 — коефіцієнт для сферичних частинок (3 — для частинок кубічної форми, 5 — для частинок у вигляді луски, 5,9 — для еліпсоїдних частинок). При виведенні цього рівняння передбачалося, що система не стискається, частинки не взаємодіють між собою, між частинками та рідиною немає ковзання і турбулентності. Численні експериментальні перевірки рівняння Ейнштейна в основному підтвердили його справедливність.

При підвищенні в суспензії концентрації частинок сферичної форми, які не взаємодіють між собою до $\varphi \leq 0,35$, на основі теорії Ейнштейна виведено степеневе рівняння Ванда:

$$\eta = \eta_0 / (1 - 2,5\varphi) = 1 + A\varphi + B\varphi^2 + C\varphi^3 + \dots \quad (4)$$

Коефіцієнти у рівнянні (4) можуть змінюватися: $A = 2,5$, $B = 6,2-7,35$, $C = 15,6-16,2$ [15].

Для розрахунку в'язкості концентрованих суспензій Г.С. Ходаков запропонував ряд рівнянь, виведених на основі теорії фазової текучості, яка стверджує, що суспензії та емульсії в реологічних моделях слід розглядати як двофазні, в яких дисперсійне середовище фактич-

но визначає їх в'язкість [14]. Згідно з цією теорією, в'язкість дисперсних систем при $\varphi \leq 0,1$ ($k = 1$, $\Delta = 0$) розраховують за рівнянням:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = (1 - [1,5(1 - \varphi_0)^{1,5} + 1]\varphi_0)^{-1}, \quad (5)$$

де k — коефіцієнт звивистості прошарків дисперсійного середовища (коефіцієнт Козені), φ_0 — фактичний об'ємний вміст твердої фази, Δ — відносний об'єм дисперсійного середовища між агрегатами частинок.

Слід зазначити, що ПДС на основі вугілля можуть бути не лише суспензіями, а й високонаповненими емульсіями, і, відповідно, математичні моделі реологічної поведінки таких систем можуть різнитися. Для емульсій, наповнених твердими частинками (за концентрацій $\varphi_0 \approx 0,3$), можна застосовувати рівняння Муні:

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{k\varphi_0}{(1 - \varphi_0/\varphi_{\max})}. \quad (6)$$

Також широко використовують рівняння Кандиріна—Кулезньова [16]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{k(\varphi_{\max} - \varphi_0)^n}, \quad (7)$$

де φ_{\max} — максимально можлива об'ємна частка наповнювача за щільної упаковки частинок, n — показник, що залежить від форми частинок.

Вплив природи дисперсійного середовища на в'язкість суспензій вугілля демонструють дані таблиці.

Проведені розрахунки наочно показують, що в рідких органічних середовищах в'язкість суспензій вугілля (за однакових φ) значно вища, ніж у воді. Як відомо, за щільної гексагональної упаковки частинок ступінь об'ємного заповнення становить 74%. Однак можливість застосування таких суспензій ускладнюється високими значеннями в'язкості та схильністю до дилатансії. Крім того, на практиці, особливо при сухому подрібненні, частинки вугілля набувають форми, відмінної від сферичної. Якщо в технології водовугільного палива оптимальним вважається бімодальний гранулометричний склад, то при наповненні органічних середовищ вугільними частинками питання впливу гранулометричного складу на в'язкість

системи залишається відкритим. Варто також зазначити, що для висококонцентрованих дисперсних систем, які містять частинки розміром кілька десятків мікрометрів, визначення оптимального гранулометричного складу тільки геометричним методом є принципово помилковим. У таких системах щільному упакуванню частинок перешкоджає процес структуроутворення, схильність до якого різко зростає зі зменшенням їхнього розміру. У грубодисперсних системах полідисперсність підвищує щільність упаковки частинок, тоді як у системах, що містять великі ($d \geq 100\text{--}250$ мкм) і дрібні частинки ($d \leq 10\text{--}20$ мкм), наявність останньої фракції перешкоджає досягненню високих значень ϕ . Якщо поверхню великої частинки в першому наближенні прийняти за плоску, тоді за наявності частинок $d \leq 10\text{--}20$ мкм може відбуватися взаємодія не двох сфер, а сфери з площиною. Згідно з теорією молекулярних взаємодій конденсованих фаз, сила зчеплення частинок сферичної форми як мінімум удвічі менша, ніж при зчепленні сферичної частинки

і площини. Цим пояснюється налипання дрібної фракції на поверхні великих частинок.

У технологічних процесах ПДС зазнають різних механічних впливів: змішування, гомогенізації, перекачування, розпилення. При цьому інтенсивність механічного впливу визначає реологічні властивості системи. Наприклад, швидкість зсуву під час роботи насосів для транспортування водовугільних суспензій у момент введення їх у дію становить $500\text{--}600\text{ с}^{-1}$. У процесі проходження суспензій через форсунки швидкість зсуву досягає $5000\text{--}7000\text{ с}^{-1}$ [5]. Для отримання повної інформації про реологічні властивості дисперсних систем в умовах широкого діапазону навантажень застосовують метод ротаційної віскозиметрії [8, 9], який дозволяє побудувати повні реологічні криві залежності напруги зсуву та ефективної в'язкості від швидкості зсуву. Для більшості ПДС на основі природного вугілля характерні різні види текучості (рис. 2).

Крім того, в них можуть спостерігатися явища тиксотропії та реопексії, пов'язані з процесами руйнування й відновлення контактів між частинками дисперсної фази. Явище тиксотропії можна визначити як зменшення в'язкості системи в часі при навантаженні та поступове зростання в'язкості після зняття навантаження. На рис. 3 відображено тиксотропну поведінку ПДС. Криву 1 отримано при поступовому підвищенні навантаження (прямий хід), криві 2 і 3 — при зниженні навантаження (зворотний хід). Відстань між двома кривими по осі напруг або площа петлі гістерезису характеризує ступінь тиксотропності. Чим повільніше відновлюється структура після зняття навантаження, тим сильніше виражене явище тиксотропії. Порівнюючи петлі гістерезису, утворені кривими 1, 2 і кривими 1, 3, можна стверджувати, що в першому випадку система слабо тиксотропна, у другому — сильно тиксотропна. Явище тиксотропії відіграє важливу роль у технології ПДС на основі вугілля [17]. При зберіганні в цистернах або транспортуванні трубопроводами суспензії не повинні загущуватися, оскільки запуск насосів після зупинки потоку пульпи може спри-

В'язкість розбавлених суспензій залежно від вмісту твердої фази

Рідина	Концентрація ϕ	В'язкість η , мПа·с, обчислена за формулою		
		(3)	(4)	(5)
Вода $\eta = 1,002$ мПа·с $\rho = 0,998$ г/см ³	0,01	1,027	1,027	1,027
	0,05	1,127	1,145	1,138
	0,1	1,253	1,336	1,298
	0,15	1,377	1,603	1,487
	0,20	1,503	2,0	1,525
Гліцерин $\eta = 1499$ мПа·с $\rho = 1,263$ г/см ³	0,01	1536	1537	1537
	0,05	1686	1713	1702
	0,1	1874	1999	1941
	0,15	2061	2398	2225
	0,20	2249	2998	2561
Нафта $\eta = 25$ мПа·с $\rho = 0,82$ г/см ³	0,01	25,63	25,6	25,6
	0,05	28,13	28,57	27,7
	0,1	31,25	33,3	30,7
	0,15	34,38	40	37,1
	0,20	37,5	50	42,7

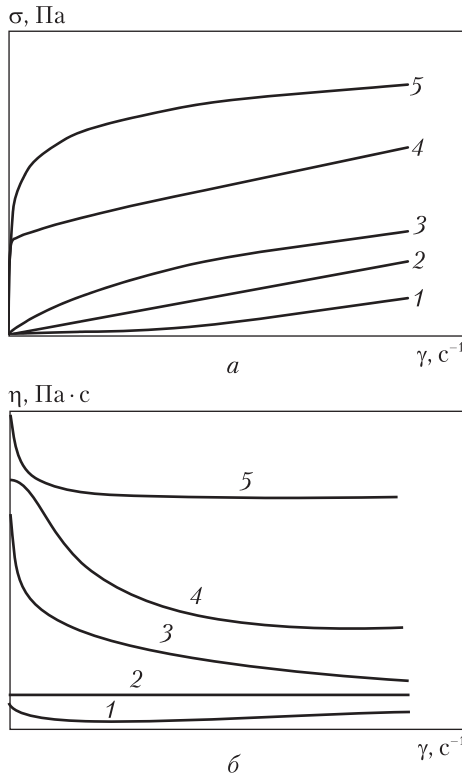


Рис. 2. Криві текучості (а) і в'язкості (б) ПДС на основі вугілля: 1 – дилатантна, 2 – ньютонівська, 3 – псевдопластична, 4 – бінгамівська (в'язкопластична), 5 – псевдопластичне тверде тіло

чинити утворення пробок. Таким вимогам відповідають слабо тиксотропні системи, які швидко відновлюють свою структуру. Сильно тиксотропні системи характеризуються досить повільним відновленням структури, що може призвести до втрати ними стабільності. Різке ж підвищення напруги зсуву порівняно з вихідною системою, тобто прояв реопексії, також не бажаний, оскільки супроводжується підвищенням гідростатичного тиску в замкнутому об'ємі трубопроводу.

Процес текучості структурованих дисперсних систем з урахуванням явища тиксотропії описано П.О. Ребіндером [12]:

$$\eta(\sigma) = \eta_{\min} + \alpha(\eta_{\max} - \eta_{\min}), \quad (8)$$

де η_{\min} – найменша в'язкість гранично зруйнованої структури, η_{\max} – найбільша в'язкість

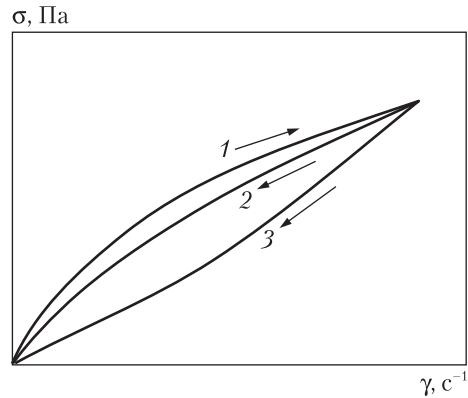


Рис. 3. Тиксотропія ПДС на основі вугілля

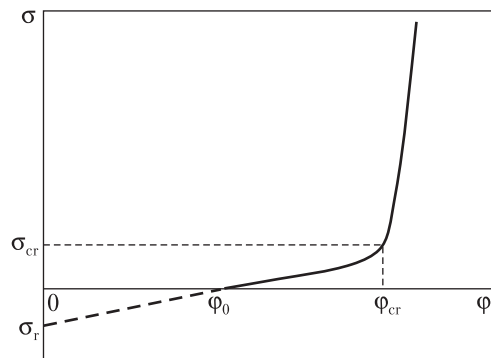


Рис. 4. Залежність граничної напруги зсуву від концентрації дисперсної фази

практично незруйнованої структури, α – ступінь тиксотропного відновлення структури в потоці, який залежить від швидкості деформації або напруги зсуву.

Залежність напруги зсуву від концентрації дисперсної фази суспензій характеризується двома критичними концентраціями: початковою (ϕ_0), яка відповідає початку структуроутворення, та критичною (ϕ_{cr}), за якої спостерігається різке зростання граничної напруги зсуву (рис. 3). У технології ПДС інтерес становить область $\phi < \phi_{cr}$.

Загалом в основі процесів структуроутворення дисперсних систем лежить взаємодія між частинками дисперсної фази через прошарки дисперсійного середовища, яка реалізується силами молекулярного притягання (сили Ван-дер-Ваальса) та силами електростатично-

го відштовхування. Визначальний вплив на ван-дер-ваальсові взаємодії має поверхневий натяг твердих тіл та поверхневий (міжфазний) натяг на межі поділу фаз тверде тіло — рідина. Виходячи з термодинамічних міркувань, у разі рівності поверхневого натягу твердого тіла і рідкого дисперсійного середовища сили притягання між частинками прямують до нуля.

З метою зниження в'язкості та підвищення концентрації частинок вугілля у ПДС доцільно застосовувати метод регулювання реологічних властивостей дисперсних систем за допомогою хімічних реагентів. Використання хімічних реагентів, особливо з дифільною структурою, дозволяє модифікувати поверхню вугілля в потрібному напрямі і відповідно регулювати властивості межі поділу фаз. При виборі хімічних реагентів для отримання стабільних і текучих ПДС на основі вугілля потрібно враховувати ефективність їх впливу на три основні процеси: змочування, диспергування, стабілізацію. Для того щоб запобігти агрегації частинок вугілля на гідрофобних ділянках у водному середовищі, необхідно використовувати реагенти, які, адсорбуючись на поверхні вугілля, збільшують спорідненість міжфазного шару до водного середовища. У разі застосування органічних середовищ потрібно запобігти взаємодії частинок вугілля на гідрофільних ділянках поверхні, для чого бажано використовувати реагенти, які підвищують спорідненість міжфазного шару до органічного середовища. Огляд хімічних реагентів для приготування водовугільного палива наведено в роботах [18, 19]. Питання вибору хімічних реагентів для приготування ПДС із застосуванням рідких органічних середовищ є маловивченим.

Отже, можна стверджувати, що отримання ПДС на основі природного вугілля з максимальною концентрацією дисперсної фази і необхідними реологічними властивостями можливе завдяки вибору оптимального гранулометричного складу частинок вугілля, зменшенню вмісту частинок анізаметричної форми, а також керуванню фізико-хімічними властивостями дисперсної фази та дисперсійного середовища.

Технологія приготування паливних дисперсних систем на основі природного вугілля та рідких органічних середовищ

Технологія приготування ПДС на основі вугілля складається з трьох основних стадій: а) подрібнення рядового вугілля до частинок розміром 10–20 мм, б) диспергування (перемелювання) вугілля до необхідного гранулометричного складу, в) гомогенізація. Розглядаючи кожен етап, слід зазначити, що вибір принципової схеми отримання ПДС залежатиме від структурно-механічних властивостей марки вугілля, а також природи дисперсійного середовища.

Для подрібнення вугілля на першій стадії використовують стандартні дробарки: молоткові, валкові, шоккові. Для диспергування, яке супроводжується процесами механохімічної активації за наявності хімічних реагентів, — кульові, стрижневі, вібраційні, колоїдні млини, дезінтегратори, кавітатори. При помелі можна використовувати як сухе вугілля, так і з добавками дисперсійного середовища та хімічних реагентів — «мокрий» помел, який є вигіднішим з погляду енергозатрат і реологічних характеристик отримуваних систем згідно з ефектом Ребіндера. Стадія гомогенізації слугує для змішування мікрочастинок вугілля з дисперсійним середовищем та хімічними реагентами або для перемішування вже готових систем. На цій стадії застосовують лопатеві перемішувачі, перистальтичні насоси, насоси-гомогенізатори з регуляторами тиску й температури.

Для отримання водовугільних суспензій найчастіше застосовують технологію дво-стадійного «мокрого» помелу, коли в одному млині здійснюють грубодисперсний, а в іншому — вискодисперсний помел вугілля [20]. Цю технологію було масштабно досліджено на дослідно-промисловому комплексі Белово—Новосибірськ у 1989 р. Довжина трубопроводу становила 262 км, розрахована потужність — до 4 млн т вугілля на рік. Водовугільне паливо (ВВП) мало бімодальний гранулометричний склад ($d < 63$ мкм — 30–35%, $d = 160$ –250 мкм — 65–70%). Хоча

технологія двостадійного помелу вирізняється високою надійністю і простотою регулювання гранулометричного складу, вона є затратною — на отримання тонкої фракції витрачається 150 кВт·год/т вугілля, грубої фракції — 20 кВт·год/т. Основна причина значних витрат електроенергії — низький ККД кульових млинів (<20%). Іншим недоліком цієї технології є механічна та корозійна зношуваність молотильних тіл (400–1000 г/т продукції).

Економічніші, але зі складнішими механізмами і системами управління, одностадійні схеми приготування ВВП було апробовано в НВО «Гидротрубопровод». Відомі також технології приготування ВВП у сепараційних помольних агрегатах із затратами електроенергії 24 кВт·год/т вугілля. Практика використання вібротлинів для приготування ВВП свідчить, що для досягнення проектних значень гранулометричного складу на виході має бути встановлено класифікатор для розділення продуктів, доцільно також додатково використовувати гомогенізатори. Енергозатрати на мокрий помел у вібротлинах становлять не менш як 55 кВт·год/т без врахування рециркуляції продукту. Детальний огляд світових технологій приготування ВВП наведено в роботах [21, 22].

Поряд із традиційними технологіями отримання ВВП ведуться роботи зі зниження енергозатрат на помел. Так, у Новосибірському державному технічному університеті розроблено спосіб виробництва штучного композиційного ВВП за кавітаційною технологією оброблення вугілля, яка характеризується низькими питомими енергозатратами (до 30 кВт·год/т) та низьким показником виносу металу з робочих органів кавітатора. У російському ТОВ «Амальтеа-Сервис» створено оригінальну технологію приготування ВВП на основі гідрударної установки «мокрого» помелу з відкритим циклом приготування за один прохід. Енергозатрати при цьому становлять 8–10 кВт·год/т, а рециркуляція продукту не потрібна.

Технології приготування ПДС на основі вугілля та рідких органічних відходів перебувають на стадії розроблення. Якщо дисперсійним

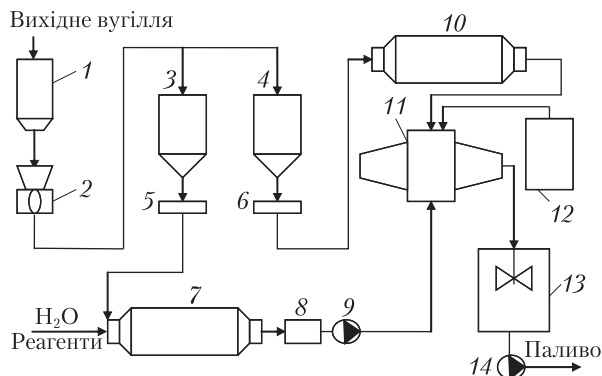


Рис. 5. Принципова технологічна схема приготування ПДС на основі вугілля та рідких органічних відходів: 1 – бункер вихідного вугілля, 2 – дробарка, 3, 4 – бункери подрібненого вугілля, 5, 6 – дозатори, 7 – млин тонкого помелу, 8 – зумпф, 9, 14 – насоси, 10 – млин надтонкого помелу, 11 – колоїдний млин, 12 – цистерна для органічних рідин, 13 – гомогенізатор

середовищем є рідини, ці технології принципово не відрізняються від технологій отримання ВВП, однак у разі застосування високов'язких органічних середовищ потрібні інші підходи. Співробітники Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України запропонували технологічну схему приготування ПДС на основі вугілля та рідких органічних відходів (рис. 5). Зрозуміло, що схему можна доповнювати технічними операціями та відповідним обладнанням.

Загалом можна виділити два підходи до приготування ПДС на основі вугілля та рідких органічних середовищ. Перший спосіб ґрунтується на приготуванні ВВП з подальшим додаванням органічних відходів, хімічних реагентів та необхідної кількості тонкомеленого вугілля. Другий спосіб полягає в отриманні тонкомеленого вугілля та безпосередньому змішуванні з органічними відходами й хімічними реагентами в потужних кавітаторах або колоїдних млинах. Оскільки ПДС можуть бути не лише суспензіями, а й емульсіями, технологія їх приготування має передбачати застосування емульгаторів. У разі використання як дисперсійного середовища високов'язких нафтопродуктів процес може ускладнюватися проблемою агрегації частинок вугілля. Для

однорідного їх розподілу в емульсії потрібні високооборотні механізми, які забезпечили б максимальний контакт поверхні частинок із середовищем.

Фізико-хімічні характеристики паливних дисперсних систем на основі природного вугілля та рідких органічних відходів

Перші фундаментальні дослідження паливних суспензій та емульсій з добавками води показали, що водяна пара в зоні горіння виконує каталітичну функцію [23, 24].

До основних технологічних властивостей ПДС належать реологічні, теплотворні та екологічні. ПДС на основі вугілля, рідких органічних середовищ і води можуть бути композиціями різного роду. Використовуючи сивушні масла ($\eta = 5,8$ мПа·с; $\rho = 0,84$ г/см³, теплотворна здатність $Q = 32$ МДж/кг) як дисперсійне середовище ПДС, ми отримали паливо з такою теплотворною здатністю: ПДС на основі вугілля марки «Б» — $Q = 24,2$ МДж/кг, марки «ДГ» — $Q = 28,5$ МДж/кг, марки «Т» — $Q = 30,0$ МДж/кг, марки «А» — $Q = 31,5$ МДж/кг (зольність вугілля $\approx 20\%$ мас., концентрація вугілля $C_{\text{вуг}} = 40\%$ мас.).

У процесі виробництва біодизелю утворюється побічний продукт — неочищений гліцерин (гліцерол). На 1 т біодизелю припадає 100 кг гліцерину. Сьогодні у світі отримують близько 15 млн т біодизелю, а потребу в гліцерині оцінюють від 1 до 1,5 млн т на рік. Тобто виробництво гліцерину тільки на біодизельних заводах уже перебиває світову потребу в цій речовині. Ціна на гліцерин на світовому ринку швидко падає, тому дозволити собі його очищення можуть лише найбільші компанії [25]. ПДС, отримані із застосуванням води та гліцерину ($\eta = 1,49$ Па·с, $\rho = 1,263$ г/см³, $Q = 16,6$ МДж/кг), мають такі характери-

сти: на основі вугілля марки «Б» — $C_{\text{вуг}} = 50\%$ мас., $C_{\text{гліц}} = 18\%$ мас., $Q = 13,1$ МДж/кг; марки «ДГ» — $C_{\text{вуг}} = 55\%$ мас., $C_{\text{гліц}} = 18\%$ мас., $Q = 16,2$ МДж/кг; марки «Т» — $C_{\text{вуг}} = 58\%$ мас., $C_{\text{гліц}} = 20\%$ мас., $Q = 19,1$ МДж/кг; марки «А» — $C_{\text{вуг}} = 60\%$ мас., $C_{\text{гліц}} = 20\%$ мас., $Q = 21,85$ МДж/кг.

Значний інтерес для використання як дисперсійного середовища ПДС становлять відходи нафти та нафтопродуктів, які характеризуються високою калорійністю. Нижче наведено характеристики палива, отриманого нами із застосуванням вугілля, води та нафтових шламів ($\eta = 1,9$ Па·с, $\rho = 0,92$ г/см³, $Q = 21,5$ МДж/кг): ПДС на основі вугілля марки «Б» — $C_{\text{вуг}} = 50\%$ мас., $C_{\text{шл}} = 15\%$ мас., $Q = 13,2$ МДж/кг; марки «ДГ» — $C_{\text{вуг}} = 55\%$ мас., $C_{\text{шл}} = 18\%$ мас., $Q = 17,3$ МДж/кг; марки «Т» — $C_{\text{вуг}} = 58\%$ мас., $C_{\text{шл}} = 18\%$ мас., $Q = 19,7$ МДж/кг; марки «А» — $C_{\text{вуг}} = 60\%$ мас., $C_{\text{шл}} = 20\%$ мас., $Q = 21,9$ МДж/кг.

Висновки

Розглянуто фізико-хімічні особливості отримання ПДС на основі природного вугілля та рідких органічних середовищ. Проведено теоретичну оцінку максимального наповнення дисперсійного середовища вугільними частинками, а також показано залежність реологічних властивостей ПДС на основі вугілля від гранулометричного складу, форми частинок та природи дисперсійного середовища. Наведено основні типи реологічних кривих, які відображують особливості процесів структуроутворення у ПДС. Запропоновано технологічну схему одержання ПДС на основі вугілля та рідких органічних відходів. Визначено технологічні характеристики ПДС на основі вугілля, отриманих із застосуванням відходів спиртових, біодизельних та нафтопереробних підприємств.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Макаров А.С., Кобітович О.М., Савіцький Д.П., Єгурнов О.І. Колоїдно-хімічні методи отримання палива на основі відходів вуглезабагачення // Вісн. НАН України. — 2009. — № 1. — С. 56–67.
2. Вольчин І.А., Дунаєвська Н.І., Гапонич Л.С. та ін. Перспективи впровадження чистих вугільних технологій в енергетику України. — К.: Гнозіс, 2013. — 308 с.
3. Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. — М.: Стройиздат, 1990. — 352 с.
4. Гольмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. — М.: Изд-во МГГУ, 2003. — 556 с.
5. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. — М.: Химия, 1988. — 255 с.
6. Бабак В.Г., Щукин Е.Д. Прочность дисперсной пористой структуры в разных напряженных состояниях // Коллоид. журн. — 1973. — Т. 35, № 5. — С. 942–945.
7. Матвеевко В.Н., Кирсанов Е.А. Вязкость и структура дисперсных систем // Вестн. Моск. ун-та. Химия. — 2011. — Т. 52, № 4. — С. 243–276.
8. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. — СПб.: Профессия, 2007. — 560 с.
9. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. — М.: Колосс, 2003. — 312 с.
10. Фройштетер Г.Б., Трилистий К.К., Ищук Ю.Л., Ступак П.М. Реологические и теплофизические свойства пластичных смазок. — М.: Химия, 1980. — 176 с.
11. Рейнер М. Десять лекций по теории реологии. — М.: Гостехиздат, 1947. — 135 с.
12. Рубиндер П.А. Избранные труды. — М.: Наука, 1978. — 371 с.
13. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. — К.: Наук. думка, 1975. — 268 с.
14. Ходаков Г.С. Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование // Рос. хим. журн. — 2003. — Т. 48, № 2. — С. 33–44.
15. Laskowski J.S. Coal flotation and fine coal utilization. — Amsterdam: Elsevier, 2001. — 352 p.
16. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. и др. Основы переработки пластмасс. — М.: Химия, 2004. — 600 с.
17. Barnes H.A. Thixotropy — a review // J. Non-Newtonian Fluid Mechanics. — 1997. — V. 70. — P. 1–33.
18. Schick M.J., Villa J.L. Surfactants in coal technology // J. Am. Oil Chem. Soc. — 1983. — V. 60, N 7. — P. 1349–1359.
19. Кучер Р.В., Титов Є.В., Туровський А.А. та ін. Хімічні стабілізатори і пластифікатори висококонцентрованих водовугільних суспензій // Вісн. АН УРСР. — 1988. — № 1. — С. 41–50.
20. Ходаков Г.С., Горлов Е.Г., Головин Г.С. Производство и трубопроводное транспортирование суспензионного водоугольного топлива // Химия твердого топлива. — 2005. — № 4. — С. 22–39.
21. Мурко В.И., Федяев В.И., Хамяляйнен В.А. Физико-технические основы водоугольного топлива. — Кемерово: Кузбассвузиздат, 2009. — 187 с.
22. Зайденварг В.Е., Трубецкой К.Н., Мурко В.И., Нехороший И.Х. Современное состояние мирового производства и использования водоугольного топлива. — М.: Недра, 2001. — 184 с.
23. Кустов В.Ф. Топливные суспензии. — М.: АН СССР, 1942. — 183 с.
24. Иванов В.М., Канторович Б.В. Топливные эмульсии и суспензии. — М.: Metallurgizdat, 1963. — 181 с.
25. Акасов Р. Куда девать глицерин? // Химия и жизнь. — 2011. — № 3. — С. 28–31.

Стаття надійшла 03.12.2014

Д.П. Савицкий, А.С. Макаров, Д.Ю. Садовский

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского Национальной академии наук Украины
бульв. Академика Вернадского, 42, Киев, 03680, Украина

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО УГЛЯ И ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

Рассмотрены основные физико-химические и технологические аспекты получения топлива на основе природного угля и жидких органических сред. Отображены особенности процессов структурообразования в топливных дисперсных системах на основе углей в зависимости от гранулометрического состава, формы частиц и природы дисперсионной среды. Предложена технологическая схема получения топливных дисперсных систем на основе угля и жидких органических отходов. Определены технологические характеристики топливных дисперсных систем, полученных с применением отходов спиртовых, биодизельных и нефтеперерабатывающих предприятий.

Ключевые слова: уголь, топливные дисперсные системы, жидкие органические отходы, реологические свойства.

D.P. Savitskiy, A.S. Makarov, D.Yu. Sadovskiy

Dumanskii Institute of Colloid and Water Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
42 Vernadskogo Pr., Kyiv, 03680, Ukraine

PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS OF MANUFACTURING FUEL DISPERSE SYSTEMS BASED ON NATURAL COAL AND LIQUID ORGANIC WASTE

In the present article we review the main physico-chemical and technological aspects of the production of fuels based on coal and liquid organic media. The features of structure formation in the fuel disperse systems based on coal depend on particle size distribution, particle shape, and nature of the dispersion medium. In this study we propose the process flow-sheet for producing fuel disperse systems based on coal and liquid organic waste. The technological characteristics of fuel disperse systems obtained using waste of alcohol, biodiesel, and oil refineries have been determined.

Keywords: coal, fuel disperse systems, liquid organic waste, rheological properties.