УДК 541.183:622.33 +622.693

ВОДОУГОЛЬНОЕ ТОПЛИВО НА ОСНОВЕ УГЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ СТАДИИ МЕТАМОРФИЗМА

Макаров А.С.[1], Савицкий Д.П.[1], Егурнов А.И.[2]

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского, Киев, Украина
ЗАО "АНА-ТЕМС", Днепропетровск, Украина

АННОТАЦИЯ

Изучены реологические свойства водоугольного топлива (ВУТ) на основе углей различной стадии метаморфизма. Исследовано влияние гранулометрического состава, адсорбции реагентов различной химической природы и молекулярной массы, а также электрокинетического потенциала на текучесть и степень наполнения ВУТ частицами угля. Установлено, что минимальная степень наполнения водоугольного топлива наблюдается при использовании бурых углей в качестве дисперсной фазы, а максимальная при использовании антрацита, с условием достижения бимодальной упаковки частиц. Доказано, что структурно-механический барьер играет основную роль в процессах диспергирования и стабилизации ВУТ. Выяснено, что реагенты, снижающие значения электрокинетического потенциала в отрицательной области значений, сопутствуют разжижению водоугольным суспензий во время механоактивации.

ВВЕДЕНИЕ

Эффективное использование и переработка угля в энергетическое топливо напрямую связанно с экологическими проблемами, которые при этом неизбежно возникают. Повышение энергоэффективности следует рассматривать в рамках угольно-энергетического комплекса по всем звеньям технологической цепочки: добыча-переработка-производство и потребление энергии. Технологические процессы угольно-энергетического производства, дополняя друг друга, позволяют эффективно использовать природные ресурсы, создавать и применять безотходные, малоотходные и энергосберегающие технологии с учетом преимуществ оптимального производственного цикла.

Перспективным направлением, которое реализуется во многих странах, является разработка технологий получения высококонцентрированного водоугольного топлива [1-5]. Данный вид топлива безопасен на всех стадиях производства и транспортировки, а также позволяет снизить количество вредных выбросов в атмосферу при сжигании. По сравнению с исходным углем ВУТ обладает меньшей температурой воспламенения, высокой степенью выгорания горючей массы топлива и может заменять газ или мазут [4]. При горении ВУТ минеральные компоненты угля агломерируются, образуя высокопористую золу, что позволяет использовать ее более эффективно при производстве строительных материалов.

Сложность получения ВУТ заключается в упрочнении пространственной структурной сетки, образованной частицами угля, по мере возрастания концентрации твердой фазы, что препятствует реализации максимальной текучести при сохранении наименьшего значения эффективной вязкости (η=1-2 Па·с при скорости сдвига $D_r \approx 9c^{-1}$).

Естественно, что успешное решение одной из проблем неизбежно приводит к возникновению препятствий в решении остальных. Например, увеличение содержания твердой фазы в области критических значений характеризуется резким возрастанием вязкости и напряжения сдвига. С другой стороны высокое значение прочности, вязкости и особенно концентрации твердой фазы в жидкой среде способствует седиментационной устойчивости, то есть исключает опасность их расслоения, за счет создания стерического препятствия между частицами [6].

Исходя из методов регулирования реологических свойств высококонцентрированных дисперсных систем, получение ВУТ с необходимыми технологическими свойствами возможно при введении реагентов, создающих стерическое затруднение к коагуляции частиц угля и формировании электростатического барьера между частицами твердой фазы, а также достижении бимодального гранулометрического состава [1].

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВУТ РАЗЛИЧНОГО ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА

Для получения ВУТ применялись угли марок Б (A^d=20%), Г (A^d=12,5%), Т (A^d=15%), А (A^d=10%). Водоугольные суспензии готовили методом механоактивации угля в дистиллированной воде с добавлением модификаторов различной химической природы. Процесс механоактивации вели в фарфоровой планетарной мельнице рабочим объемом 2 $дм^3$. Основные реологические параметры суспензий: эффективная вязкость η (Па·с) и напряжение сдвига τ (Па) определяли на приборе “Rheotest–2”, с помощью измерительной системы S/S_2 коаксиальных гладких цилиндров при различных скоростях сдвига D_r (c^{-1}).

В процессе измельчения угля в дисперсионной среде происходит механохимическое модифицирование поверхности угольных частиц за счет адсорбции. При этом уменьшается межфазовая энергия сцепления и облегчается дезагрегация частиц. Кроме того, адсорбированный слой сглаживает микрошероховатость частиц, тем самым, уменьшая коэффициент трения между ними. И, наконец, создание одноименного электрического заряда в результате адсорбции добавок на поверхности частиц твердой фазы исключает возможность их сцепления за счет электростатических сил отталкивания. Совокупность указанных процессов дает возможность снижать вязкость угольной суспензии и существенно увеличивать концентрацию твердой фазы при получении ВУТ.

С целью определения влияния размера частиц и характера упаковки на предельное напряжение сдвига водоугольного топлива, использовали ВУТ на основе угля марки “Г”, зольностью (A^d= 12,5 %). В качестве комплексной добавки применяли лигносульфонат натрия (ЛСТNa, ОАО «Котласский ЦБК». ТУ - 2455-002-00281039-00), концентрацией 1% (мас.), в расчете на массу угля в ВУТ.

Как следует из (рис.1) ВУТ, имеющее полимодальный гранулометрический состав частиц угля 250-100 мкм – 3%; 100-50 мкм – 20%; 50-20 мкм – 35%;20-5 мкм – 30%; 5-10 мкм – 12%, характеризуются более прочной структурой при меньших концентрациях дисперсной фазы, чем ВУТ с бимодальной упаковкой частиц: 250-100 мкм – 3%; 100-50 мкм – 42%; 50-20 мкм – 15%; 20-5 мкм – 30%; 5-0 мкм – 10%. Так при концентрации твердой фазы водоугольного топлива ($C_т$=65%) и D_r=9c^{-1}, вязкость в случае полимодального грансостава равна 1,12 Па·с, а при бимодальном грансоставе 0,82 Па·с.

Эффект бимодального гранулометрического состава обусловлен тем, что мелкие частицы угля размещаются между крупными частицами. Тем самым мелкие частицы вытесняют находящуюся в агрегатах воду, вследствие чего вязкость суспензии становится меньше, а степень наполнения дисперсной фазы больше [7].

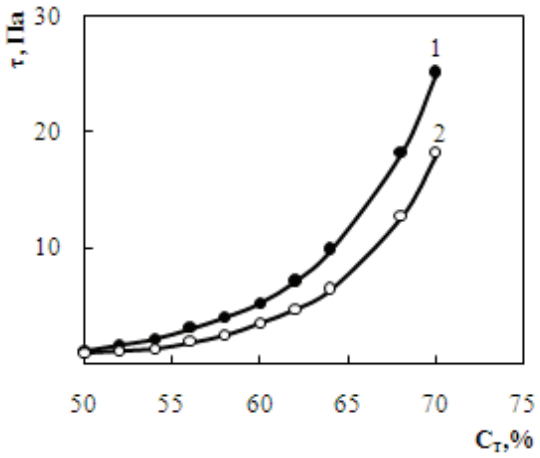

Рис.1 Зависимость сдвигового напряжения ВУТ на основе угля марки Г, зольностью 12,5%, в присутствии ЛСТNa ($C_д$=1%), от концентрации твердой фазы и грансостава: 1 – полимодальный; 2 - бимодальный

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ РЕАГЕНТОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВУТ

Важная роль в механохимических процессах получения ВУТ принадлежит среде, в которой проводится диспергирование. Как установлено П.А. Ребиндером, снижение прочности материала в поверхностно-активных средах обусловлено уменьшением необходимой для возрастания поверхности твердого тела работы, вследствие адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) и снижения свободной поверхностной энергии [8].

Поверхность угля является мозаичной, то есть имеет гидрофильные и гидрофобные участки. Поэтому, при выборе добавок для получения устойчивых и вместе с тем текучих высококонцентрированных водоугольных суспензий, необходимо учитывать эффективность их влияния на три основных физико-химических процесса: смачивание твердой поверхности, диспергирование твердой фазы во время механоактивации и стабилизацию системы. От этих факторов будет зависеть характер дисперсной структуры, ее реологические свойства, а также агрегативная и седиментационная устойчивость.

Применение ЛСТNa в качестве диспергирующего и пластифицирующего реагента для получении ВУТ на основе углей различной степени метаморфизма показало, что максимальная

адсорбция этого вещества характерна для бурых углей и составляет 70 мг/г, а минимальные величины адсорбции характерны для антрацита и составляют 20 мг/г (рис.2). Такая закономерность наблюдается потому, что бурые угли в отличие от антрацита имеют неупорядоченною структуру, уменьшенное количество конденсированных колец по сравнению с антрацитом и наибольшее количество функциональных групп (- OH, - COOH, - NH_2 , - SH), которые могут принимать участие в адсорбционных взаимодействиях.

Благодаря введению ЛСТNa во время измельчения, в отличие от водоугольных суспензий полученных без добавки ЛСТNa, значительно повышается концентрация дисперсной фазы ВУТ на основе исследованных марок угля, при сохранении вязкости до 1,5 Па·с (D_r=9c^{-1}). Так водоугольные суспензии на основе углей Б (A^d=20%), Г (A^d=12,5%), Т (A^d=15%), А (A^d=10%), полученные измельчением угля в дистиллированной воде без добавки ЛСТNa, характеризуются низкими концентрациями дисперсной фазы и плохой стабильностью. ВУТ на основе этих же углей, полученные с добавлением ЛСТNa имеют следующие характеристики (рис.3): Б ($C_т$=55%, η=1,2 Па·с), Г ($C_т$=65% η=1,23 Па·с), Т ($C_т$=68% η=1,3 Па·с), А ($C_т$ =70% η=1,5 Па·с). Высокие концентрации дисперсной фазы ВУТ на основе тощего угля и антрацита обусловлены не только влиянием ЛСТNa на работу измельчения в дисперсионной среде, но и различными плотностями угля, например бурый уголь – 1,2-1,5 г/$см^3$, антрацит – 1,7-1,9 г/$см^3$. Следует отметить, что ВУТ на основе углей низкой и средней стадии метаморфизма являются стабильными на протяжении месяца, а на основе антрацита, за счет большой плотности материала, стабильность сохраняется до 15 суток.

Решение проблемы стабильности ВУТ на основе высокометаморфизированных углей требует применения специальных полимерных реагентов, которые могут создавать структурную сетку в дисперсионной среде, тем самым, противодействуя седиментации частиц угля.

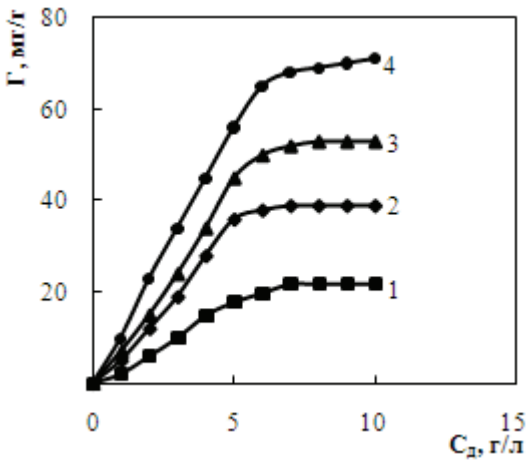

Рис.2 Адсорбция ЛСТNa при pH=7,5 на углях марки: 1 – А (A^d=10%); 2 – Т (A^d=15%); 3 – Г (A^d=12,5%); 4 – Б (A^d=20%)

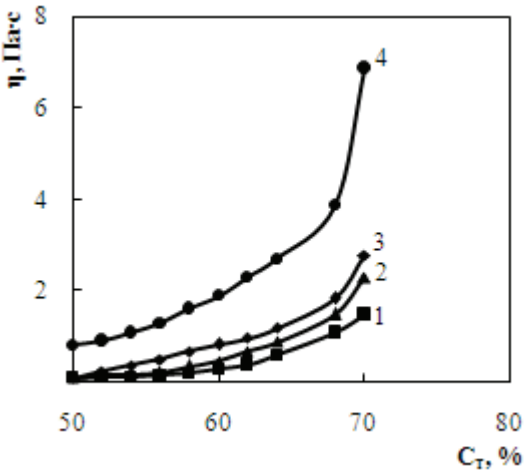

Рис.3 Зависимость вязкости ВУТ в присутствии ЛСТNa ($C_д$=1%) от концентрации твердой фазы: 1 – А (A^d=10%); 2 – Т (A^d=15%); 3 – Г (A^d=12,5%); 4 – Б (A^d=20%)

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ ВУТ

Исследование электроповерхностных свойств дисперсных систем позволяет получить необходимую информацию о вкладе электрического фактора в общий баланс энергии при контактных взаимодействиях частиц. Такая информация позволяет целенаправленно регулировать силу контактных взаимодействий между частицами, а, следовательно, управлять процессами структурообразование в дисперсных системах, к которым принадлежат ВУТ. Одним из параметров, который позволяет получить прямую информацию о состоянии двойного электрического слоя, который формируется на поверхности частиц угля, является электрокинетический потенциал (ζ).

При измерении ζ-потенциала частиц ВУТ без добавки химических реагентов, установлено, что частицы ВУТ на основе углей Б (A^d=20%), Г (A^d=12,5%), Т (A^d=15%), А (A^d=10%) имеют следующие значения потенциалов: -52, -64, -78 и -105мВ. Добавление ЛСТNa в водоугольную суспензию на основе тех же углей во время механоактивации, сопутствует снижению ζ-потенциала до: -78, -89, -97 и -120мВ соответственно (рис.4).

Полученные зависимости ζ-потенциала частиц ВУТ с добавлением ЛСТNa и без него хорошо коррелируют с реологическими кривыми (рис.4), где наблюдаеются высокие концентрации дисперсной фазы ВУТ, в отличие от водоугольного топлива без добавки ЛСТNa. Связанно это с тем, что гидратные слои, которые формируются вокруг частицы угля в воде без ЛСТNa не предотвращают их от коагуляции. Наличие же адсорбционно-сольватных слоев ЛСТNa создает энергетический барьер против сцепления и коагуляции частиц. Возникновение энергетического барьера против сцепления частиц напрямую зависит от значений ζ-потенциала. В нашем случае, при добавлении ЛСТNa в ВУТ, происходит падение ζ-потенциала в отрицательной области значений, что сопутствует формированию одноименных зарядов большей величины на поверхности частиц угля, а, следовательно, их отталкиванию при соприкосновении по мере повышения концентрации дисперсной фазы.

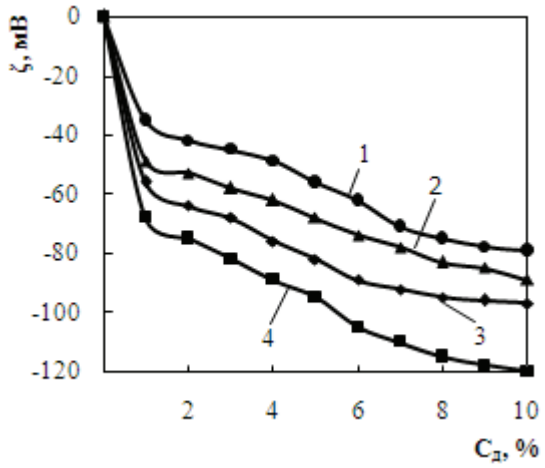

Рис.4 Зависимость ζ-потенциала частиц ВУТ от концентрации ЛСТNa: 1 – А (A^d=10%); 2 – Т (A^d=15%); 3 – Г (A^d=12,5%); 4 – Б (A^d=20%)

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ РЕАГЕНТОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВУТ

Для установления влияния молекулярной массы ЛСТNa на реологические свойства ВУТ был использован бурый уголь Б (A^d=20%). Полимолекулярный реагент ЛСТNa, имеющий распределение по молекулярной массе а.е.м: <1000-10%,1000-5000 – 15%, 5000-10000 – 30%, 10000-20000 – 20%, 20000-50000 – 17%, >50000 – 8%, фракционировали методом ультрафильтрации. После разделения ЛСТNa на четыре фракции: 1000, 10000, 50000, >50000 а.е.м, были приготовлены ВУТ с добавлением соответствующих фракций реагента.

Полученные реологические характеристики ВУТ на основе бурого угля, указывают на то, что с повышением молекулярной массы лигносульфоната натрия, сдвиговая прочность дисперсных систем возрастает (рис.5). Для разрушения систем, содержащих высокомолекулярные фракции модификатора, необходимо приложить большее сдвиговое напряжение, чем для суспензий содержащих низкомолекулярные фракции, что указывает на формирование прочной коагуляционной структуры, в образовании которой берут участие длинноцепочечные фрагменты ЛСТNa, а также мицеллообразные структуры, защитные адсорбционные слои которых обладают повышенной вязкостью и прочностью. Низкомолекулярные фракции <20000 а.е.м., обладают высокой диспергирующей способностью, но вязкость ВУС, содержащих низкомолекулярные фракции, возрастает со временем.

Суспензии, содержащие ЛСТNa молекулярной массой ≥ 50000 а.е.м., являются седиментационно и агрегативно устойчивыми, но вязкость таких дисперсных систем выше, чем в присутствии низкомолекулярных фракций. Оптимальными реологическими свойствами обладают ВУТ, содержащие 5-10% высокомолекулярных фракций модификатора.

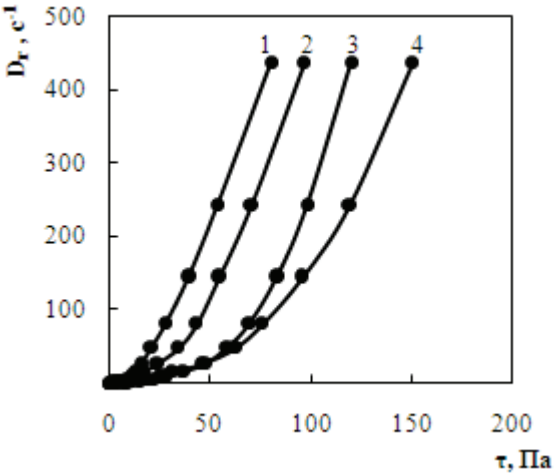

Рис.5 Зависимость напряжения от сдвиговой скорости ВУТ на основе бурого угля в присутствии ЛСТNa ($C_д$=1%): 1 – 1000; 2 – 10000; 3 – 50000; 4 – >50000 а.е.м.

Диспергирующее действие низкомолекулярных фракций связано с проникновением молекул в поры, микротрещины, капилляры угольных частиц под влиянием механоактивации. Согласно эффекту Ребиндера, молекулы ПАВ, адсорбируясь на внутренних микроповерхностях, вызывают ускоренное диспергирование и пептизацию угольных частиц при механическом воздействии, а

также способствуют образованию высокодисперсной фракции, устойчивой к седиментации.

Высокомолекулярные фракции выполняют роль стабилизаторов ВУС, преимущественно сорбируясь на поверхности угольных частиц и вытесняя короткие цепи модификатора, при этом проникновение в микротрещины угля при измельчении становится маловероятным по сравнению с низкомолекулярными реагентами.

Применение полимолекулярного лигносульфоната натрия, сопутствует фракционированию реагентов во время механоактивации, за счет короткоцепочечных молекул, что способствует диспергированию и пластифицированию ВУС, а часть высокомолекулярных фрагментов адсорбируясь на поверхности частиц бурого угля обеспечивает стабилизацию дисперсной системы. Высоко-дисперсные фракции угольных частиц с защитными адсорбционными слоями, также могут выполнять роль стабилизаторов по отношению к крупным частицам, препятствуя их коагуляции.

Следовательно, для получения требуемого количества мелкодисперсной фракции ВУС необходимо в первую очередь применять низкомолекулярные реагенты, а для повышения седиментационной устойчивости – высокомолекулярные.

ВЫВОДЫ, ЗАКЛЮЧЕНИЕ ИЛИ И ТО И ДРУГОЕ

- Исследования реологических свойств высоко-концентрированного водоугольного топлива на основе углей различной стадии метаморфизма показали прямую зависимость степени наполнения ВУТ от физико-химических характеристик, как угля, так и химического реагента, который используется в качестве добавки.
- Установлено, что минимальная степень наполнения наблюдается при использовании в качестве дисперсной фазы ВУТ бурых углей ($C_т$=55%, η=1,2 Па·с), а максимальная при использовании антрацита ($C_т$ =70%, η=1,5 Па·с), в качестве добавки применен ЛСТNa ($C_д$=1%).
- Максимальная адсорбция ЛСТNa характерна для бурых углей и составляет 70 мг/г, а минимальная величина адсорбции наблюдается у антрацита и составляет 20 мг/г.
- При измерении ζ-потенциала частиц ВУТ без добавки химических реагентов, установлено, что частицы ВУТ на основе углей Б (Ad=20%), Г (Ad=12,5%), Т (Ad=15%), А (Ad=10%) имеют следующие значения потенциалов: -52, -64, -78 и -105мВ. Добавление ЛСТNa в водоугольную суспензию на основе тех же углей во время механоактивации, сопутствует снижению ζ-потенциала до: -78, -89, -97 и -120мВ соответственно
- Доказано, что низкомолекулярные фракции ЛСТNa <20000 а.е.м., обладают высокой диспергирующей способностью, а высокомолекулярные > 50000 а.е.м., являются хорошими стабилизаторами ВУТ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макаров А.С., Кобітович О.М., Савіцький Д.П., Егурнов О.І. Колоїдно-хімічні методи отримання палива на основі відходів вуглезбагачення // Вісник НАН України. – 2009. - №1. – С.56-67.
2. Савицкий Д.П., Макаров А.С., Завгородний В.А. Реологические свойства водоугольных суспензий на основе бурых углей в присутствии натриевых лигно-сульфонатов и щелочи // Химия твердого топлива. – 2009. - №5. – С.73–77.
3. Макарова К.В., Савицкий Д.П., Макаров А.С., Егурнов А.И. Водоугольное топливо на основе антрацита // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2010. – №5. – С. 3–5.
4. Ходаков Г.С. Водоугольные суспензии в энергетике // Теплоэнергетика. – 2007. - №1. – С. 35-45.
5. Mosa E.S., Saleh A.M., Taha T.A. Effect of chemical additives on flow characteristics of coal slurries // Physicochemical Problems of mineral Processing. – 2008. – Vol. 42. – P.107–118.
6. Урьев Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. – М.: Химия., 1980. – 320с.
7. Ходаков Г.С. Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование // Российский химический журнал. – 2003. Т.47. - №2. – С.33–44.
8. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. – М.: Наука, 1979. – 384