

© Борук С.Д., Запотічна Н.М., Супильник Н.О., Макаров А.С.<sup>1</sup>, 2015

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

<sup>1</sup>Інститут колоїдної хімії і хімії води ім. А.В. Думанського НАН України,

## ВИЗНАЧЕННЯ СЕДИМЕНТАЦІЙНОЇ СТІЙКОСТІ КОНЦЕНТРОВАНИХ ВУГІЛЬНИХ СИСТЕМ НА ОРГАНІЧНИХ ДИСПЕРСІЙНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

*Досліджено напрями прогнозування седиментаційної стійкості концентрованих вугільних суспензій на основі бутанолу. Показано, що як вихідні параметрів можна використовувати седиментаційну стійкість або в'язкість розведених систем, створених на основі концентрованої суспензії. Для прогнозування седиментаційної стійкості концентрованих суспензій на основі органічних дисперсійних середовищ рекомендовано використовувати її функціональний зв'язок з в'язкістю.*

**Ключові слова:** концентровані дисперсні системи, органічне дисперсійне середовище, седиментаційна стійкість, в'язкість.

### Вступ

Концентровані дисперсні системи є основою ряду галузей народного господарства. Альтернативою традиційним енергоносіям, в умовах зростання їх вартості, стали висококонцентровані вугільні суспензії. Їх упровадження дозволяє розширити використання вугілля у паливному балансі країни. Згідно з літературними даними [1,2], спалювання вугілля у вигляді суспензій дозволяє скоротити питомі викиди забруднюючих речовин і підвищити ефективність процесу одержання теплової енергії за рахунок досягнення більш високих показників використання енергоресурсів (коефіцієнт вигорання паливної складової).

Це зумовлює актуальність розробки методів, що дозволяють швидко визначати та прогнозувати фізико-хімічні властивості таких систем. Одним з факторів, що обмежують широке впровадження суспензійного вугільного палива, є його недостатня седиментаційна стійкість. Суспензія при тривалому зберіганні у статичних умовах розшаровується, що робить її не придатною до спалювання. Також під час зберігання суспензійного палива у статичних умовах відбувається поступове зростання в'язкості суспензій [3]. Для впровадження паливних сумішей на основі вугілля на промисловому рівні необхідно розробити експрес-методику визначення терміну їх придатності.

Суспензійне вугільне паливо відноситься до полідисперсних систем з розміром частинок 0,5 ÷ 200 мкм. Для таких систем розроблено різні підходи до визначення їх

властивостей [4-7], але вугільні суспензії є складною системою, що містять частинки різної природи. Крім того, системи на основі відходів вуглезбагачення містять домішки різної природи (як неорганічні, так і органічні). У системах на основі органічних дисперсійних середовищ додатковим фактором є висока спорідненість органічних молекул до поверхні вугільних частинок. Тому безпосередньо переносити на них результати, отримані на модельних системах, так і на водних суспензіях створених на основі збагаченого вугілля, без попередньої перевірки неможливо [8-11].

Саме це зумовило мету нашої роботи – запропонувати методику для швидкого та надійного визначення седиментаційної стійкості паливних сумішей, створених на основі вугільних шламів та органічних дисперсійних середовищ. В основу методики повинні бути покладені значення параметрів стану вихідної вугільної системи, які можна швидко виміряти.

Такими параметрами нами обрані седиментаційна стійкість і в'язкість розведених суспензій, створених на основі вихідної системи шляхом її розведення.

Для досягнення мети було необхідно:

– установити наявність функціонального взаємозв'язку між концентрацією вугільних суспензій та їх седиментаційною стійкістю, а також між концентрацією вугільних суспензій та їх в'язкістю;

– запропонувати рівняння взаємозв'язку названих параметрів для систем, створених на основі відходів вуглезбагачення вугілля марки «Т» і бутанолу 1

**Методика експерименту.** Для встановлення функціонального взаємозв'язку між фізико-хімічними параметрами вугільних суспензій створювали дисперсні системи, використовуючи як вихідну вугільну сировину відходи вуглезбагачення вугілля марки «Г», центральної збагачувальної фабрики «Кондратьєвська», вологістю 15,0 %, зольністю 43,1 %, як дисперсійне середовище – бутанол 1 (марка х.ч.).

Для перевірки можливості застосування одержаних рівнянь використовували тверді відходи Ясиновського коксохімічного заводу вологістю 12,5 %, зольністю 23 %; відходи гідрозбагачення вугілля марки «Г», вологістю 8,6 %, зольністю 42,5 %.

Як пластифікатор застосовували лігносульфонат натрію (ЛСТНа).

Створення вихідної суспензії проводили шляхом проведення помелу в кульовому млині об'ємом 1,0 літра сталевими кулями діаметром 28 мм і 10 мм. Для помелу використовували частинки вугілля розмірами до 2,5 мм. Час помелу визначали експериментально. Критерієм закінчення помелу була відсутність частинок розміром більше 300 мкм і вміст частинок більше 250 мкм менше 0,1 % (мас). Даний ступінь досягався за 35 хвилин при 75 обертах

корпусу млина за хвилину.

В'язкість отриманих дисперсних систем визначалася безпосередньо після проведення помелу при швидкості зрушення  $9 \text{ с}^{-1}$  на приладі «Реотест-2» за стандартною методикою. В'язкість розраховували за формулами для відповідних значень швидкості зсуву.

Вихідну вугільну суспензію створювали шляхом завантаження до кульового млину 279 г вихідної вугільної сировини та розчину 3 г пластифікатора у 121 г бутанолу. Так після помелу отримували систему, що складається з вугільної сировини й пластифікатора (тверда фаза) 240 г що відповідає 60 % (мас.); 39 г води і 121 г бутанолу (дисперсійне середовище), що відповідає 40 % (мас.). Враховуючи мозаїчний характер поверхні частинок вугільних шламів, розшарування обмежено розчинних води і бутанолу не відбувалося, імовірно, внаслідок зв'язування води поверхнею гідрофільних частинок мінеральної складової.

Шляхом змішування вихідної дисперсної системи з водою створювали ряд розведених суспензій з концентрацією дисперсної фази  $25 \div 60$  % (мас.). З цією метою вихідну суспензію та бутанол брали у співвідношеннях наведених у табл. 1.

Таблиця 1

Співвідношення компонентів для створення вугільних дисперсних систем та їх фізико-хімічні характеристики.

№	Маса ВВС (60 %), г.	Маса бутанолу, г.	С, % (мас.)	Час розшарування системи, (год).	В'язкість системи, Па·с.
1	30	42,0	25	$5,0 \times 10^{-2}$	0,10
2	30	30,0	30	$9,7 \times 10^{-2}$	0,12
3	30	21,0	35	$0,2 \times 10^{-1}$	0,15
4	30	17,0	38	$7,3 \times 10^{-1}$	0,18
5	30	15,0	40	2,3	0,21
6	30	13,0	42	3,5	0,25
7	30	10,0	45	15,7	0,40
8	30	7,5	48	72,0	0,65
9	30	6,0	50	144,0	0,80
10	30	4,5	52	288,0	1,00
11	30	3,0	55	480,0	1,40
12	30	0,0	60	1008,0	1,75

**Результати й обговорення.** Як видно з наведених даних, між концентрацією (С) і седиментаційною стійкістю (СС) існує функціональний взаємозв'язок, який, з досить високою точністю, описується рівнянням другого порядку:

$$CC = 1,65 C^2 - 118,21 C + 2024.70 \quad (1)$$

Седиментаційна стійкість створених дисперсних систем на першому етапі (до 42 % (мас.)) зростає повільно, що свідчить про відсутність інтенсивної взаємодії між частинками дисперсної фази (табл. 1, рис. 1). При більших концентраціях седиментаційна стійкість починає різко зростати через зменшення відстані між частинками, що

призводить до зміни характеру їх осідання.

Паралельно зростанню седиментаційної стійкості при збільшенні концентрації дисперсної фази відбувається зростання в'язкості створених систем (рис. 2). Одержана закономірність також описується рівнянням другого порядку, але ступінь відповідності дещо вищий.

Залежність в'язкості ( $\eta$ ) від концентрації описується рівнянням:

$$\eta = 0,0023 C^2 - 0,1427 C + 2,31 \quad (2)$$

Аналогічний характер зміни седиментаційної стійкості та в'язкості від концентрації дозволив припустити існування між ними функціонального зв'язку та можливість використання в'язкості для визначення седиментаційної стійкості концентрованих дисперсних систем на основі бутанолу.

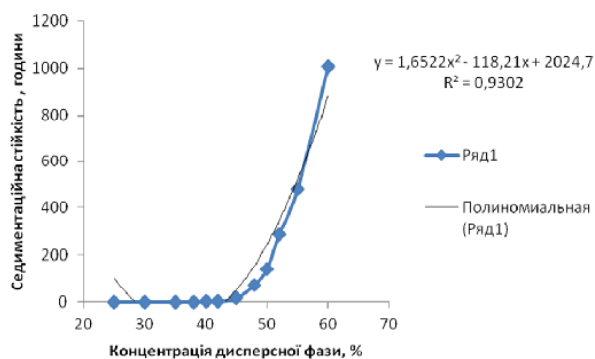


Рис. 1. Залежність седиментаційної стійкості вугільних дисперсних систем на основі бутанолу від концентрації дисперсної фази

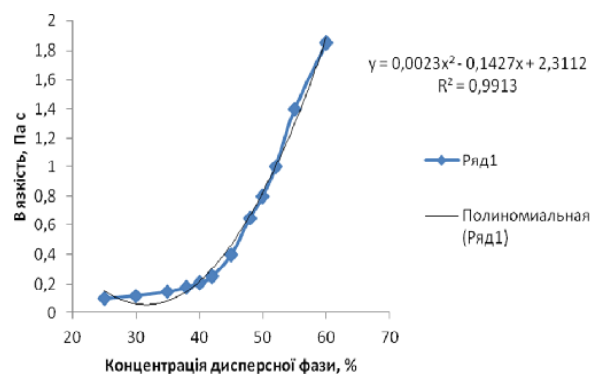


Рис. 2. Залежність в'язкості від концентрації дисперсної фази для вугільних дисперсних систем на основі бутанолу від концентрації дисперсної фази

Установлено, що існує тісний взаємозв'язок між зазначеними параметрами (рис. 3, рівняння 3.).

$$SS = 350,64 \eta^2 - 118,64 \eta + 10,53 \quad (3)$$

Одержана закономірність свідчить, що основним фактором, який визначає седиментаційну стійкість у концентрованих дисперсних системах є їх в'язкість, що підтверджено шляхом порівняння експериментально встановлених і розрахункових значень седиментаційної стійкості шламівугільних суспензій на основі бутанолу (табл. 2).

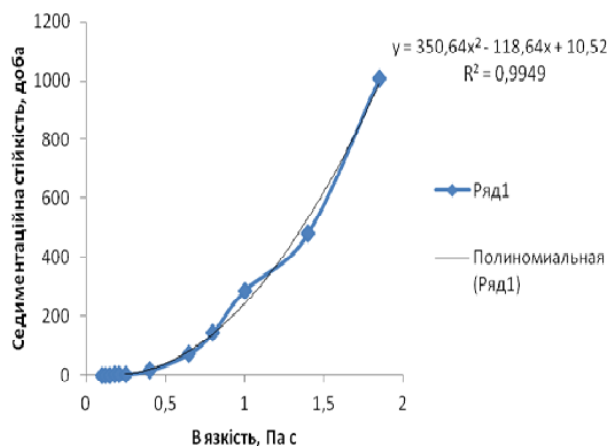


Рис. 3. Залежність седиментаційної стійкості від в'язкості для вугільних дисперсних систем на основі бутанолу від в'язкості.

Для перевірки можливості застосування одержаних залежностей для визначення седиментаційної стійкості концентрованих вугільних суспензій було проведено експериментальне визначення седиментаційної стійкості дисперсних систем, створених на основі шламу різної природи та бутанолу. Одержані результати порівняли з визначеними розрахунковим шляхом.

Як показали проведені дослідження (табл. 2), застосування залежності седиментаційної стійкості від концентрації дисперсної фази для визначення седиментаційної стійкості концентрованих вугільних суспензій на основі бутанолу недоцільно. Похибка вимірювань перевищує 50 %, причому в усіх випадках відхилення відбуваються і в бік збільшення седиментаційної стійкості, що особливо небажано при їх використанні. Імовірно, це пов'язано зі специфікою структурування вугільних концентрованих дисперсних систем у органічних середовищах. Збільшення концентрації дисперсної фази призводить до зменшення відстані між частинками.

Експериментально встановлені та розрахункові значення седиментаційної стійкості шламовугільних суспензій на основі бутанолу

Дисперсна система	Седиментаційна стійкість (доба), в'язкість (Па с); (експериментальне визначення)	Седиментаційна стійкість, (розрахунок за концентраційною залежністю)	Седиментаційна стійкість, доба. (розрахунок в'язкістю)
ВВС на основі відходів коксо-хімічного виробництва ( $C_{тв}=65\%$ )	37,5 доби	1236 годин / 51,5 доби (+ 37 %)	991 година / 41 доба (+ 9 %)
ВВС на основі відходів гідрозбагачення вугілля марки «Г» ( $C_{тв}=62\%$ )	34,0 доби	1051 годин / 44 доби (+ 29 %)	861 година / 36 діб (+ 6 %)
ВВС на основі відходів вуглезбагачення вугілля марки «Г» ( $C_{тв}=69\%$ )	46,0 діб	1739 годин / 72 доби (+ 56 %)	1053 години / 44 доби (- 4 %)

Це призводить до поступової втрати агрегативної стійкості системи та інтенсифікує процеси її руйнування. Ці процеси не враховуються залежністю, побудованою в діапазоні концентрацій до 60 % (мас). Отже методика, що досить добре дозволяла прогнозувати седиментаційну стійкість водних вугільних суспензій, у системах створених на основі органічних дисперсійних середовищ себе не виправдовує.

Нами запропоновано використовувати для визначення седиментаційної стійкості таких систем залежність седиментаційної стійкості від в'язкості дисперсних систем, створених шляхом розведення вихідної вугільної суспензії. Як показав проведений аналіз застосування рівняння (3) дозволяє визначати седиментаційну стійкість шламовугільних суспензій на основі бутанолу з похибкою менше 10 %, що за умов значення цього параметра більше 30 діб є прийнятним значенням.

### Висновки

Установлено, що між основними фізико-хімічними характеристиками концентрованих вугільних суспензій (концентрація – седиментаційна стійкість – в'язкість) існує функціональний взаємозв'язок. Таким чином седиментаційну стійкість таких систем можна прогнозувати за значеннями параметрів що задаються (седиментаційна стійкість) або легко виміряти (в'язкість). Показано, для прогнозування седиментаційної стійкості більш доцільно використовувати рівняння, що зв'язує в'язкість та седиментаційну стійкість. Точність прогнозу складає  $\pm 10\%$ . Отже седиментаційну стійкість

концентрованих дисперсних систем визначає тип структури, що в них реалізувалася. В органічних дисперсійних середовищах і у воді властивості структури будуть відрізнятися, що потребує різних підходів до прогнозування седиментаційної стійкості таких систем.

### Список літератури

1. Кузнецов Л.С. Экологические проблемы коксо-химического производства и разработки УХИНа по снижению вредных выбросов в окружающую среду / Л.С. Кузнецов, А.С. Мальш, Г.В. Долгарев // Углекислотный журнал. – 2000. – №1-2. – С. 51-53.
2. Братичак М.М. Огляд технологій спрямованих на зменшення викидів діоксидів сірки при спалюванні сірчистого та високосірчистого вугілля на ТЕС / М.М. Братичак, В.І. Гайванович, О.А. Пиш'єв // Углекислотный журнал. – 2001. – №3-4. – С. 53-57.
3. Корчевой Ю.П. Экологически чистые технологии сжигания и газификации высокозольных углей в кипящем слое / Ю.П. Корчевой, А.Ю. Майстренко // Экологические технологии и ресурсосбережение. – 2001. – №5. – С. 3-11.
4. Зубарев А.Ю., Исакова Л.Ю. К теории агрегирования полидисперсных коллоидов // Коллоид. журн., 2004. – Т.66. – №3. – С.337.
5. Еременко Б.В., Малышева Л.М., Безуглая Т.Н., Савицкая А.Н., Козлова И.С., Богодист Л.Г. Агрегативная устойчивость водных дисперсий оксида иттрия // Коллоид. журн., 2000. – Т.62. – №1. – С.58-64.
6. Zholkovskij E.K., Masliyah J.H., Shilov

- V.N., Subir Bhattacharjee. Electrokinetic phenomena in concentrated disperse systems: General problem formulation and spherical cell approach // *Advances in colloid and interface science.* – 2007. – V.134–135. – P. 279–321.
- Zembala M. Electrokinetics of heterogeneous interfaces // *Advances in colloid and interface science.* – 2004. – V.112, №1-3. – P.59–92.
  - Mingsong Zhou, Xueqing Qui, Dongjie Yang et. all. High performance dispersant of coal-water slurry synthesized from wheat straw alkali lignin // *Fuel Processing Technology.* – 2007. - V88. – P.375 – 382.
  - Mosa E.S., Saleh Abdel-Hady M., Taha T.A., Anas M.El-Molla. Effect of chemical additives on flow characteristics of coal slurries // *Physicochemical Problems of mineral Processing.* – 2008. – V.42. – P.107 – 118.
  - Kaushal K. T., Sibendra K. B., Kumares C. B. High-concentration coal–water slurry from Indian coals using newly developed additives // *Fuel processing technology.* – 2004. – V.85, №1. – P. 31 – 42.
  - Meikap B.C., Purohit N.K., Mahadevan V., Effect of microwave pretreatment of coal for improvement of rheological characteristics of coal–water slurries // *Journal of colloid and interface science.* – 2005. – V.281, №1. – P. 225 – 235.
  - Korchevoy Yu.P. Ekologichesky chystue tekhnologyy szhyganyya y gazyfykatsyy vusokozolnukh ugley v kypyashchem sloe / YU. P. Korchevoy, A.YU. Maystrenko // *Ekotekhnologyy y resursosberezenye.* – 2001. – №5. – S. 3-11.
  - Zubarev A.Yu., Yskakova L.Yu. K teoryy agregirovaniya polydispersnykh kolloydov // *Kolloyd. zhurn.,* 2004. – T.66. –№3. – S.337.
  - Eremenko B.V., Malusheva L.M., Bezuglaya T.N., Savytskaya A.N., Kozlova Y.S., Bogodyst L.G. Agregativnaya ustoychivost vodnykh dispersyy oksyda ytryya // *Kolloyd. zhurn.,* 2000. – T.62.–№1.–S.58-64.
  - Zholkovskij E.K., Masliyah J.H., Shilov V.N., Subir Bhattacharjee. Electrokinetic phenomena in concentrated disperse systems: General problem formulation and spherical cell approach // *Advances in colloid and interface science.* – 2007. – V.134–135. – P. 279–321.
  - Zembala M. Electrokinetics of heterogeneous interfaces // *Advances in colloid and interface science.* – 2004. – V.112, №1-3. – P.59–92.
  - Mingsong Zhou, Xueqing Qui, Dongjie Yang et. all. High performance dispersant of coal-water slurry synthesized from wheat straw alkali lignin // *Fuel Processing Technology.* – 2007. - V88. – P.375 – 382.
  - Mosa E.S., Saleh Abdel-Hady M., Taha T.A., Anas M.El-Molla. Effect of chemical additives on flow characteristics of coal slurries // *Physicochemical Problems of mineral Processing.* – 2008. – V.42. – P.107 – 118.
  - Kaushal K. T., Sibendra K. B., Kumares C. B. High-concentration coal–water slurry from Indian coals using newly developed additives // *Fuel processing technology.* – 2004. – V.85, №1. – P. 31 – 42.
  - Meikap B.C., Purohit N.K., Mahadevan V., Effect of microwave pretreatment of coal for improvement of rheological characteristics of coal–water slurries // *Journal of colloid and interface science.* – 2005. – V.281, №1. – P. 225 – 235.

### References

- Kuznetsov L.S. Ekologicheskiye problemu kokso-khymicheskogo proyzvodstva y razrobotky UKHYNa po snyzhenyyu vrednykh vubrosov v okruzhayushchuyu sredu / L.S. Kuznetsov, A.S. Malush, G.V. Dolgarev // *Uglekhymicheskyy zhurnal.* – 2000. – №1-2. – S. 51-53.
- Bratyshak M.M. Oglyad tekhnologyy spryamovanykh na zmeshennya vykydiv dioksydiv sirky pry spaluyvani sirchystogo ta vysokosirchystogo vugillya na TES / M.M. Bratyshak, V.I. Gayvanovych, O.A. Pysh'ev // *Uglekhymicheskyy zhurnal.* – 2001. – №3-4. – S. 53-57.
- Korchevoy Yu.P. Ekologichesky chystue tekhnologyy szhyganyya y gazyfykatsyy vusokozolnukh ugley v kypyashchem sloe / YU. P. Korchevoy, A.YU. Maystrenko // *Ekotekhnologyy y resursosberezenye.* – 2001. – №5. – S. 3-11.
- Zubarev A.Yu., Yskakova L.Yu. K teoryy agregirovaniya polydispersnykh kolloydov // *Kolloyd. zhurn.,* 2004. – T.66. –№3. – S.337.
- Eremenko B.V., Malusheva L.M., Bezuglaya T.N., Savytskaya A.N., Kozlova Y.S., Bogodyst L.G. Agregativnaya ustoychivost vodnykh dispersyy oksyda ytryya // *Kolloyd. zhurn.,* 2000. – T.62.–№1.–S.58-64.
- Zholkovskij E.K., Masliyah J.H., Shilov V.N., Subir Bhattacharjee. Electrokinetic phenomena in concentrated disperse systems: General problem formulation and spherical cell approach // *Advances in colloid and interface science.* – 2007. – V.134–135. – P. 279–321.
- Zembala M. Electrokinetics of heterogeneous interfaces // *Advances in colloid and interface science.* – 2004. – V.112, №1-3. – P.59–92.
- Mingsong Zhou, Xueqing Qui, Dongjie Yang et. all. High performance dispersant of coal-water slurry synthesized from wheat straw alkali lignin // *Fuel Processing Technology.* – 2007. - V88. – P.375 – 382.
- Mosa E.S., Saleh Abdel-Hady M., Taha T.A., Anas M.El-Molla. Effect of chemical additives on flow characteristics of coal slurries // *Physicochemical Problems of mineral Processing.* – 2008. – V.42. – P.107 – 118.
- Kaushal K. T., Sibendra K. B., Kumares C. B. High-concentration coal–water slurry from Indian coals using newly developed additives // *Fuel processing technology.* – 2004. – V.85, №1. – P. 31 – 42.
- Meikap B.C., Purohit N.K., Mahadevan V., Effect of microwave pretreatment of coal for improvement of rheological characteristics of coal–water slurries // *Journal of colloid and interface science.* – 2005. – V.281, №1. – P. 225 – 235.

### Summary

**Boruk S. D., Zapotichna N. M., Supylnyk N. O., Makarov A. S.<sup>1</sup>**

Yu. Fedkovych National University of Chernivtsi

<sup>1</sup>A V Dumansky Institute of colloid and water chemistry NAS of Ukraine

### **DETERMINATION OF SEDIMENTATION STABILITY OF THE CONCENTRATED COAL SYSTEMS WITH ORGANIC DISPERSION MEDIA**

*Possible approaches to prognosis of sedimentation stability of the concentrated coal systems based on butanol have been investigated. It was found that either sedimentation stability or viscosity of the diluted systems derived from the source concentrated suspension can be used as initial parameters.*

**Key words:** *concentrated disperse systems, organic dispersion medium, sedimentation stability, viscosity.*