

Національна академія наук України  
Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського

На правах рукопису

Димитрюк Тетяна Миколаївна

УДК 544.778.3: 662.757

СТАБІЛІЗАЦІЯ ТА СЕДИМЕНТАЦІЙНА СТІЙКІСТЬ  
СПИРТОВУГЛІЛЬНИХ СУСПЕНЗІЙ

02.00.11 – колоїдна хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:  
Макаров Анатолій Семенович  
доктор технічних наук

КИЇВ – 2017

## ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	4
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1 ПРОБЛЕМИ СТІЙКОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ	
1.1 Агрегативна та седиментаційна стійкість дисперсних систем	11
1.2 Стабілізація дисперсних систем	17
1.3 Напрями використання висококонцентрованих дисперсних систем	22
Висновки до розділу	29
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ І МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ	
2.1 Особливості і доцільність вибору об'єкта досліджень	30
2.2 Визначення вологості, зольності і виходу летких речовин вугілля	36
2.3 ІЧ–спектроскопія вугілля	37
2.4 Седиментаційний аналіз суспензій	37
2.5 Визначення електрокінетичного потенціалу	39
2.6 Гранулометричний аналіз суспензій	40
2.7 Вимірювання реологічних параметрів суспензій	42
2.8 Оцінка достовірності результатів експериментів	43
РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ФАКТОРІВ НА РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНИХ СПИРТОВУГІЛЬНИХ СУСПЕНЗІЙ	
3.1 Фізико-хімічні властивості і структура вугілля	45
3.2 Вплив гранулометричного складу дисперсної фази на властивості спиртовугільних суспензій	50
3.3 Седиментаційна стійкість спиртовугільних суспензій	57

3.4 Реологічні властивості висококонцентрованих спиртовугільних суспензій	66
3.5 Вплив природи і концентрації диспергатора на динамічну в'язкість	71
3.6 Вплив механоактивації на отримання текучих висококонцентрованих спиртовугільних суспензій	77
Висновки до розділу	86

#### РОЗДІЛ 4 СТАБІЛІЗАЦІЯ СПИРТОВУГІЛЬНИХ СУСПЕНЗІЙ

4.1 Вплив ефірів целюлози на стабільність спиртовугільних суспензій	87
4.2 Стабілізація спиртовугільних суспензій за допомогою полімерів	94
4.3 Вплив молекулярної маси хімічних реагентів на стабільність і реологічні властивості висококонцентрованих спиртовугільних суспензій	97
4.4 Використання відходів спиртового виробництва в якості дисперсійного середовища для спиртовугільних суспензій	103
Висновки до розділу	108
ВИСНОВКИ	109
ДОДАТКИ	111
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	113

## СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

2-ГЕЦ	2-гідроксиетилцелюлоза
АШ	Адсорбційний шар
ВВП	Водовугільне паливо
ВВС	Висококонцентрована вугільна суспензія
ВЕС	Водо-етанольні суспензії
ВКДС	Висококонцентрована дисперсна система
ГЛБ	Гідрофільно-ліофобний баланс
ГПЦ	Гідроксипропілцелюлоза
ГШ	Граничні шари
ККМ	Критична концентрація міцелоутворення
КМЦ	Карбоксиметилцелюлоза
М-2-ГЕЦ	Метил-2-гідроксиетилцелюлоза
ОМВ	Органічна маса вугілля
ПАР	Поверхнево-активна речовина
ПВІ	Потенціалвизначаючі іони
ПДС	Паливна дисперсна система
ПЕО	Поліетиленоксид
ПЕШ	Подвійний електричний шар
СВВС	Спиртоводовугільна суспензія
СВП	Спиртовугільне паливо
СВС	Спиртовугільна суспензія
$C_d$	Концентрація диспергатора, %
$C_{ст}$	Концентрація стабілізатора, %
$C_t$	Концентрація дисперсної фази, %
$\eta$	В'язкість, Па·с
$\sigma$	Поверхневий натяг, мДж/м <sup>2</sup>
$\tau$	Напруга зсуву, Па

$A^d$	Зольність вугілля, %
$D_r$	Швидкість зсуву, $s^{-1}$
$d_d^r$	Густина вугілля, $g/cm^3$
$Q$	Калорійність, МДж/кг
$St$	Седиментаційна стійкість, доба
$T_c$	Температура спалаху, $^{\circ}C$
$T_{cz}$	Температура самозагорання, $^{\circ}C$
$V^{daf}$	Концентрація летких речовин у вугіллі, %
$W^a$	Вологість вугілля, %

## ВСТУП

**Актуальність теми.** В Україні відчувається дефіцит традиційних енергоносіїв — нафти і газу, тому вирішення даної проблеми важливою задачею є створення альтернативних паливних дисперсних систем. Використання висококонцентрованих суспензій на основі вугілля, в якості паливних дисперсних систем є одним з найбільш перспективних напрямів ефективного використання вугілля. На даний час найбільш вивченими є водовугільні суспензії. Якість паливних дисперсних систем на основі вугілля визначається їх теплотворною здатністю, реологічними властивостями і стабільністю. Підвищення теплотворної здатності суспензійного вугільного палива можливе за рахунок введення в склад дисперсійного середовища рідких органічних відходів промислових підприємств.

Найбільш складним завданням при отриманні висококонцентрованих грубодисперсних суспензій на основі вугілля і рідкого органічного середовища є проблема стабілізації та добору хімічних реагентів — диспергаторів і стабілізаторів, за допомогою яких можна регулювати колоїдно-хімічні і реологічні властивості отриманих дисперсних систем.

Дослідження колоїдно-хімічних процесів, які відбуваються в дисперсних системах на основі вугілля і нижчих аліфатичних спиртів, а також рідких органічних відходів спиртових виробництв майже не проводилося. Тому не має можливості зробити висновки про напрямки отримання седиментаційно і агрегативно стійких висококонцентрованих суспензій. При цьому вивчення висококонцентрованих суспензій на основі вугілля різного ступеня метаморфізму та нижчих аліфатичних спиртів дає цінну інформацію про вплив довжини і розгалуженості органічних молекул на реологічні властивості колоїдних систем.

Таким чином, актуальність роботи полягає у вивченні колоїдно-хімічних особливостей процесів структуроутворення і стабілізації

висококонтрований спиртовугільних суспензій за допомогою поверхнево-активних речовин, стабілізаторів та досягненні максимальної концентрації твердої фази і стійкості отриманих систем, а також визначенні впливу фізико-хімічних факторів на реологічну поведінку даних спиртовугільних суспензій.

**Зв'язок із науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана у відділі фізико-хімічної механіки дисперсних систем Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України при виконанні теми III–8–13: «Дослідження впливу фізико-хімічних факторів на реологічні властивості композиційних вуглевмісних дисперсних систем» (№ держреєстрації 0113U003108), а також при виконанні теми III–8–16: «Дослідження колоїдно-хімічних властивостей дисперсних систем на основі вугілля в середовищах різної полярності»

**Мета і задачі дослідження.** Мета дослідження – отримання і стабілізація висококонтрованих спиртовугільних суспензій за допомогою поверхнево-активних речовин і спирторозчинних полімерів, а також дослідження стійкості отриманих систем.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- дослідити колоїдно-хімічні процеси, які відбуваються в спиртовугільних суспензіях на основі вугілля різного ступеня метаморфізму і нижчих аліфатичних спиртів, а також рідких органічних відходів спиртових виробництв;
- встановити вплив поверхнево-активних речовин на реологічні властивості та стабільність спиртовугільних суспензій;
- визначити залежність процесів структуроутворення і стабільності висококонтрованих спиртовугільних суспензій від електроповерхневих і адсорбційних явищ на межі розділу фаз в присутності ПАР;

- дослідити вплив хімічної природи, молекулярної маси і концентрації реагентів на стабільність висококонцентрованих спиртовугільних суспензій вугілля;
- розробити метод отримання і стабілізації спиртовугільних систем з максимальною концентрацією твердої фази і в'язкістю до 1,5 Па·с при швидкості деформації зсуву  $9\text{с}^{-1}$ .

*Об'єкт дослідження:* колоїдно-хімічні процеси стабілізації і стійкості висококонцентрованих спиртовугільних суспензій.

*Предмет дослідження:* низькоконцентровані та висококонцентровані спиртовугільні суспензії.

*Методи дослідження.* Вологість і зольність вугілля різного ступеня метаморфізму визначали за допомогою гравіметричного аналізу. Визначення органічної складової вугілля проводили за допомогою ІЧ-спектроскопії в Інституті хімії поверхні ім. О.О. Чуйко НАН України. Реологічні характеристики суспензій отримували методом ротаційної віскозиметрії. Гранулометричний аналіз проведено на лазерному аналізаторі розміру частинок Mastersizer 2000. Седиментаційний аналіз спиртовугільних суспензій проводили за допомогою торсіонних ваг і ситового аналізу.

**Наукова новизна отриманих результатів.** Вивчено колоїдно-хімічні та реологічні властивості розбавлених та висококонцентрованих спиртовугільних суспензій за наявності диспергаторів і стабілізаторів різної хімічної природи і показано, що отримані спиртовугільні суспензії є тиксотропними і мають в'язкопластичний тип текучості. Встановлено, що найкращі стабілізуючі властивості проявляють полімери, до складу яких входять ароматичне кільце і неіоногенні групи.

Запропоновано технологічну схему приготування висококонцентрованих суспензій на основі вугілля і рідких органічних речовин. Показано, що розроблена технологія може бути ефективно використана для отримання стійких і текучих паливних дисперсних систем.



Вперше отримані текучі спиртовугільні суспензії на основі вугілля різного ступеня метаморфізму з максимальною стійкістю і концентрацією твердої фази, а також в'язкістю, яка не перевищує 1,5 Па·с.

**Практичне значення отриманих результатів.** Вперше запропонований метод отримання і стабілізації висококонцентрованих суспензій на основі вугілля різного ступеня метаморфізму і нижчих аліфатичних спиртів, а також рідких відходів спиртових підприємств з ефективною в'язкістю 1,5 Па·с при  $D_T=9\text{с}^{-1}$ . Стабільність суспензій складає 20 діб. Результати науково-дослідницької розробки, опробовані на пілотних установках ЗАТ «АНА-ТЕМС», підтверджують можливість використання висококонцентрованих спиртовугільних суспензій в якості палива.

**Особистий вклад здобувача.** Аналіз літератури за обраною темою, основний обсяг експериментальної роботи, обробку отриманих даних проведено здобувачем особисто.

Разом із науковим керівником – д.т.н. Макаровим А.С., визначено мету і завдання роботи, розроблено методику та схему досліджень, здійснено узагальнення результатів та обговорено висновки дисертації.

В обговоренні результатів приймали участь к.х.н. Савіцький Д.П., к.х.н. Макарова К.В., к.х.н. Борук С.Д., к.х.н. Кліщенко Р.Є., к.т.н. Егурнов А.І.. Дослідження з використанням лазерного аналізатору розміру частинок Mastersizer 2000 виконано разом з к. геол. н. Стадніченко С.М. у Центрі колективного користування НАН України Інституту геологічних наук.

Друковані роботи підготовані при безпосередній участі автора спільно зі співавторами.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на: Всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» (м. Київ, Україна, 2013), конференції молодих вчених «Колоїдно-хімічні проблеми та

контроль якості води» (м. Київ, Україна, 2013), XV науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2015» (м. Львів, Україна, 2015).

**Публікації.** За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 11 наукових робіт, в тому числі 7 статей, з них 6 в спеціальних наукових виданнях, 1 патент України і тези 3 докладів на наукових конференціях.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 4 розділів, висновків і списку використаних джерел (156 найменувань). Загальний обсяг дисертації становить 129 сторінок друкованого тексту, з яких основний текст складає 109 сторінок, вона містить 22 рисунки, 20 таблиць.

## РОЗДІЛ 1

### ПРОБЛЕМИ СТІЙКОСТІ І СТАБІЛІЗАЦІЇ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

#### 1.1. Агрегативна і седиментаційна стійкість дисперсних систем

Н.П. Песков запропонував [1] стійкість дисперсних систем поділяти на два типи:

– *агрегативна стійкість* – здатність системи протистояти збільшенню чи агрегації частинок дисперсної фази;

– *седиментаційна (кінетична) стійкість* – здатність системи протистояти осаджуючій дії сил тяжіння.

Агрегативна стійкість дисперсних систем різна. Одні системи можуть існувати секунди після їх утворення, а інші протягом тривалого часу. Найбільш нестійкими за своєю природою є гідрофобні колоїдні системи, для яких характерна слабка взаємодія між частинками дисперсної фази і дисперсійним середовищем [2,3].

Виділяють [3-5] наступні фактори агрегативної стійкості: термодинамічні та кінетичні.

До термодинамічних факторів належать:

1) *електростатичний* – зумовлений виникненням на поверхні частинок подвійного електричного шару (ПЕШ). Який виникає завдяки іонній адсорбції і сприяє утворенню електростатичних сил відштовхування, які зростають при збільшенні потенціалу поверхні частинок ( $\phi$ -потенціал) і, особливо, електрокінетичного потенціалу ( $\xi$ -потенціал). Сили електростатичного відштовхування між однойменно зарядженими частинками не дозволяють їм приблизитися одна до однієї і злипнутися;

2) *адсорбційно-сольватний* призводить до зменшення міжфазного натягу при взаємодії частинок дисперсної фази з середовищем (завдяки адсорбції та сольватації) і зниженню енергії Гіббса поверхні розподілу фаз;

забезпечується введенням в суспензії чи емульсії поверхнево-активних речовин (ПАР);

3) *ентропійний* – є доповненням до двох перших факторів і діє у високодисперсних системах, частинки дисперсної фази яких беруть участь у броунівському русі. Суть його полягає в «прагненні» дисперсної фази рівномірно розподілитися по всьому об'єму системи.

Кінетичні фактори стійкості знижують швидкість агрегації частинок дисперсної фази. До них відносяться наступні:

1) *структурно-механічний* – пов'язаний з утворенням на поверхні частинок захисних шарів (плівок), які мають пружність та механічну міцність, їх руйнування вимагає затрат енергії та часу; даний фактор може утворитися і при адсорбції на поверхні;

2) *гідродинамічний* – призводить до зниження швидкості агрегації внаслідок зміни в'язкості середовища, густини дисперсної фази та дисперсійною середовища.

У реальних системах агрегативна стійкість визначається одночасною дією кількох факторів. Особливо велика стійкість дисперсних систем спостерігається при сукупній дії термодинамічних і кінетичних факторів, коли поряд зі зниженням міжфазного натягу проявляються структурно–механічні властивості міжфазних прошарків.

Сучасні уявлення про агрегативну стійкість дисперсних систем зводяться до п'яти груп [6]:

1) теорія стійкості іоностабілізованих колоїдних розчинів (розглядається тільки концентраційна коагуляція у вигляді теорії Дерягіна, Ландау, Фервея і Овербека (ДЛФО));

2) уявлення, згідно з якими на поверхні частинок утворюється гелеподібний структурований шар;

3) уявлення, які враховують особливі властивості полімолекулярних граничних шарів (ГШ) рідини біля поверхні твердого тіла (колоїдні розчини, стійкість, яких забезпечується наявністю у частинок сольватного шару);

4) уявлення про термодинамічно рівноважні системи;

5) стійкі колоїдні системи можуть утворюватися в результаті формування на поверхні дисперсної фази адсорбційних шарів (АШ) стабілізатора.

Основна ідея теорії ДЛФО [7] полягає в тому, що існування у суспензії частинок визначається балансом сил, які діють між ними і є сумою сил молекулярного притягання частинок і електростатичного відштовхування їх подвійних електричних шарів, а також сил відштовхування іншої природи [8].

Формування розвиненого подвійного електричного шару поблизу неполярної поверхні вугілля пояснюється наявністю здатних до іонізації кисневмісних функціональних груп [9].

Теорію ДЛФО можна застосовувати відносно систем, які характеризуються значною взаємодією частинок дисперсної фази з дисперсійним середовищем. З цією метою Б.В. Дерягіним і Н.В. Чураєвим введено уявлення про структурну складову розклинюючого тиску, яка пов'язана з перекриттям ГШ рідини, що оточує частинки, які взаємодіють [10-13]. Велика кількість робіт демонструють відмінності у властивостях рідини, яка знаходиться поблизу поверхні від властивостей її в об'ємі. У випадку ліофільних поверхонь такі структурні зміни поширюються на значні відстані від твердої поверхні (до десятків нанометрів) [14-15].

Протяжність ГШ і ступінь їх структурування в загальному випадку повинні залежати від властивостей природи розчинника, температури і концентрації розчинених речовин. Важливо, що теорія ДЛФО припускає можливість розкладу міжчастинкових сил на адитивні складові різної природи.

Ознакою агрегативної стійкості є сталість розподілу агрегатів за числом первинних частинок в них. Агрегативна стійкість, може бути двоякої природи. По-перше, вона може бути зумовлена повільністю процесу коагуляції (або повільністю процесу розпаду агрегатів), і тоді її природа кінетична. По-друге, сталість агрегативного складу може здійснитися в тому випадку, коли процеси агрегації врівноважуються протилежними процесами дезагрегації [16].

На відміну від розчинів стан колоїдної системи можна змінювати двома різними способами: або шляхом розчинення одних частинок і росту інших, відносно більш стійкіших, або шляхом злипання, але не злиття первинних частинок і утворення агрегатів з прошарками або без прошарків дисперсійного середовища між частинками. Умовою рівноваги колоїдної системи відносно першого типу, тобто умовою стійкості дисперсного складу, служить мінімальне значення вільної енергії системи по відношенню до розподілу частинок за розмірами [16-18].

У достатньо розбавлених системах утворюються, як правило, невеликі агрегати, які складаються з декількох частинок [19-20]. У більш концентрованих системах можуть виникати крупні компактні агрегати-флокули, які складаються з десятків і сотень тисяч окремих частинок [21-22].

Загальновизнані уявлення про те, що агрегативна стійкість дисперсних систем визначається балансом сил дисперсійного притягання частинок і сил відштовхування [9,18].

Особливий інтерес представляє проблема стабілізації суспензій з малополярним вуглеводневим дисперсійним середовищем, а також проблема отримання текучих вугільних дисперсних систем на їх основі.

Суспензії з вуглеводневим дисперсійним середовищем знаходять все більш широке практичне застосування їх в якості палива для різноманітних енергетичних установок. Труднощі при розробці таких систем полягають у їх відносно низькій агрегативній стійкості: частинки дисперсної фази у

вуглеводневому середовищі самовільно злипаються з утворенням різноманітного роду агрегатів, аж до виникнення суцільної коагуляційної структури [9].

По мірі зниження агрегативної стійкості міжчастинкові взаємодії зростають, що сприяє виникненню і зміцненню структури. Зазвичай структуру в системі оцінюють за допомогою реологічних кривих – залежності швидкості деформації від напруги зсуву.

Поряд із загальними вимогами (текучість, стабільність параметрів у часі, високий вміст вугілля) Н.Б. Ур'єв відмічає декілька спеціальних вимог, спрямованих на перешкодження процесу седиментації твердої фази в трубопроводі [23]. До них належать:

1) контроль масової долі анізотричних частинок ( $i=S_{\max}/S_{\min}$ ), особливо фракції 100-200 мкм;

2) зниження в суспензії масової долі твердого (від максимального) на першому етапі експлуатації трубопроводу з метою збереження достатнього «вільного» об'єму в системі;

3) наявність в системі декількох відсотків частинок високодисперсної фракції при обов'язковій умові ліофілізації її поверхні. Ця фракція сприяє іммобілізації води в більшій мірі на поверхні, ніж в об'ємі структури. При цьому знижується імовірність розшарування суспензії внаслідок руйнування структурної сітки. При такій формі іммобілізації найбільш імовірним є характер течії, близький до ньютонівського [24].

Одержання текучих, седиментаційностійких, висококонцентрованих вугільних суспензій засновано на закономірностях фізико-хімічної механіки дисперсних систем (розроблена П.О.Рєбіндером та його учнями) [25-31]. При створенні таких систем необхідно вирішувати дві основні задачі фізико-хімічної механіки: встановлення закономірностей та механізмів процесу руйнування твердого тіла в залежності від його складу, структури, температури і середовища подрібнення та дослідження механізму

структурування в дисперсних системах (розвиток просторових структур з часом та їх зміни при збереженні та транспортуванні).

Статична і динамічна стабільність суспензій визначається співвідношенням між фракцією вугілля і золю, яка бере участь в броунівському русі. В роботі [32] було отримано вирази для мінімальних сил взаємодії між частинками і статичного граничного напруження зсуву структурованих водовугільних суспензій, що забезпечують статичну седиментаційну стійкість суспензій. Встановлено [33], що для пухких метастабільних дисперсних систем, які володіють седиментаційною стійкістю, при їх перебігу повне руйнування просторової структури призводить до рівномірного розподілу часток в обсязі і до їх виходу із зони дії поверхневих сил

В роботі [34] зроблена спроба провести кількісну оцінку седиментаційної стійкості висококонцентрованих вугільних суспензій (ВВС) і розроблена методика експериментального визначення швидкості седиментації частинок вугілля в статистичних і динамічних умовах, представлені результати експериментальних досліджень седиментаційної стійкості ВВС.

Наявність у частинок протилежного за знаком заряду призводить до того, що електричні сили їх взаємодії вже не будуть перешкоджати коагуляції суспензій, навпаки вони сприятимуть їй [35].

Стійкість суспензій залежить від багатьох факторів, таких, як дисперсність вугільних частинок, їх окислення, характер взаємодії часток дисперсної фази і дисперсійного середовища, сольватація і т. п. Поліпшити властивості висококонцентрованих суспензій і надати їм більшу стійкість можна шляхом введення в систему стабілізуючих добавок, дія яких пов'язана з утворенням адсорбційних шарів на поверхні твердої фази. Сольватні шари, що утворюються при адсорбції стабілізатора, перешкоджають злипанню і агрегації частинок, тобто сприяють їх седиментаційній стійкості [35-36].



Седиментаційна стійкість і рівень в'язкості, який припустимий для транспортування і прямого спалювання без зневоднення, досягається підбором гранулометричного складу вугілля і додавання в суспензію поверхнево-активних речовин. Неминучість коагуляції не означає, що втручання в хід цього процесу неможливий і регулювання його неможливе. Для цього використовують диспергатори і стабілізатори [17].

Незалежно від наявності і типу використаних пластифікуючих добавок седиментаційна стійкість дисперсних систем визначається в першу чергу міцністю структури суспензії [37]. Внаслідок седиментації частинок при зберіганні відбувається перерозподіл вугілля по висоті стовпа суспензії. У верхніх шарах стовпа концентрація вугілля зменшується, в нижніх збільшується. Встановлено наявність досить жорсткого зв'язку седиментаційної стійкості концентрованих водовугільних суспензій з міцністю їх структури, а зміна стійкості суспензій при застосуванні пластифікуючих добавок пов'язано в першу чергу з впливом добавок на реологічні властивості системи [38].

## 1.2. Стабілізація дисперсних систем

Стабілізація колоїдних частинок у неводних розчинах може бути досягнута за допомогою захисної дії неіонних стабілізуючих молекул, як у випадку гідрозолей [39]. Ребіндер з співробітниками [9] одним з перших показав, що використання довголанцюгових карбоксильних кислот дозволяє отримати стабільну дисперсію в бензолі. Після цього Фервей [40] провів аналіз явищ стабілізації у неводних дисперсійних середовищах. Отримані ними дисперсії з високим вмістом твердої фази (80 %) являють собою вагомий доказ дії механізму захисної стабілізації в їх експериментах. Встановлено [40], що електростатична стабілізація при високому вмісті твердої фази в дисперсійному середовищі з низьким значенням діелектричної

проникності неефективна, оскільки подвійні шари занадто розтягнуті. Тому навіть в процесі отримання дисперсій з високим вмістом твердої фази відбувається різке зниження електростатичного відштовхування між частинками, яке призводить при відсутності іншого механізму стабілізації до коагуляції.

Ван-дер-Ваарден показав [41-43], що частинки сажі у вуглеводневому середовищі можуть бути стабілізовані за допомогою заміщених ароматичних вуглеводнів, які містять довгі аліфатичні ланцюги. Стабільності не вдавалося досягти ні за допомогою ароматичних сполук, ні навіть за допомогою ароматичних речовин, що містять коротколанцюгові алкільні замісники. Виявилось, що стабільність зростала зі збільшенням довжини алкільного хвоста.

Пізніше Кольманс і Овербек [43] прийшли до висновку, що адсорбовані неіонні молекули не можуть забезпечити стабільність грубозернистих частинок до того часу, поки довжина молекули стабілізатора не стане співмірною з розміром частинок [39].

За механізмом дії П. О. Ребіндер розділив ПАР на чотири групи [44]:

- 1) речовини, активні на границі рідина-газ; вони звичайно низькомолекулярні і не утворюють у воді міцелярних структур;
- 2) диспергатори, активні на границі рідина-рідина, також не схильні до міцелоутворення;
- 3) стабілізатори, що утворюють сітчасту міцелярну структуру як в адсорбованому шарі, так і в об'ємі;
- 4) миючі речовини, що характеризуються сукупністю властивостей всіх попередніх груп [45].

Відомо, що змочування частинок дисперсійним середовищем проявляє суттєвий вплив на їх злипання [46]. Сила прилипання мікроскопічних ліофільних частинок до аналогічної твердої підкладки – зворотна функція діелектричної проникності дисперсійного середовища. Цей механізм у

більшій мірі пояснює стабілізуючу дію ПАР на ліофобні золі, але в реальних дисперсних системах він може бути складним. Адсорбовані молекули ПАР самі сольватують і таким чином сприяють розвитку молекулярно-захисних шарів.

Дослідження впливу різних алкілових ефірів поліетиленгліколя з загальною формулою  $C_mH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_n$  на іонностабілізовані дисперсні системи показали, що ці ПАР, адсорбуючись на гідрофобних колоїдних частинках, перетворює їх в гідрофільні. Зі збільшенням вмісту ПАР в розчині стійкість золів в певній області концентрацій ПАР зростає настільки різко, що коагуляція настає тільки у висококонцентрованих системах. При дії електролітів з одновалентними протиіонами дуже малі добавки ПАР викликають ефект сенсibiliзації.

При коагуляції високостійких колоїдних розчинів стабілізованих ПАР валентність протиіонів, як у всіх гідрофільних золів, не має суттєвого значення; колоїдний розчин стає чутливим до сумісної дії дегідратуючих агентів (наприклад етилового спирту) і невеликих кількостей солей, а також до положення їх аніонів у ліотропному ряду. Концентрація ПАР безпосередньо не пов'язана з критичною концентрацією міцелоутворення поверхнево-активної сполуки і викликає перетворення ліофобного золя в ліофільний, який знижується зі збільшенням довжини гідроксиетиленового ланцюга і вуглеводневого радикалу [46].

В принципі можливі два типи стабілізуючої дії полімолекулярних граничних шарів: їх взаємне відштовхування і зниження поверхневої енергії частинок за рахунок сольватації до такого рівня, що дисперсна система стає термодинамічно стійкою.

Для гідрофільних матеріалів в якості дисперсійного середовища застосовують воду, а для гідрофобних матеріалів, наприклад для вугілля або графіту, деякі органічні рідини, по можливості неполярні. Для запобігання коагуляції колоїдів і для полегшення подрібнення в дисперсійне середовище

обов'язково додають речовини, що діють як захисні колоїди. Для цієї мети найчастіше застосовують поверхнево-активні речовини. Вибір добавок диктується властивостями матеріалу, що подрібнюється і подальшим призначенням його.

Орієнтація молекул ПАР перпендикулярно поверхні твердого тіла створює в сольватній оболонці площини ковзання, по яким легко реалізується взаємний зсув. Вони утворені кінцевими групами  $\text{CN}_3$  молекул ПАР [46].

При стабілізації суспензій в вуглеводневому неполярному середовищі добавками поверхнево-активних речовин, особливо сильну дію викликають ті поверхнево-активні речовини, полярні групи яких хімічно фіксуються на поверхневих атомах кристалічної решітки твердих частинок суспензії [47].

У зв'язку з нашими дослідженнями про вплив поверхнево-активних речовин на змочування твердих поверхонь при адсорбції [47] Д. Л. Талмуд [48] вказав на ту обставину, що адсорбційні шари орієнтованих молекул, що утворюють як би «місток» між полярним твердим тілом і неполярним оточуючим середовищем, повинні викликати підвищення адгезії, сприяючи міцному прилипанню середовища до твердої поверхні.

Найбільш вивченими є висококонцентровані водовугільні суспензії, проте зростає інтерес до вугільних суспензій з органічним дисперсійним середовищем [9,38, 40-41].

Не дивлячись на дослідження, які проводилися для визначення найбільш ефективного диспергатора для висококонцентрованих дисперсних систем на основі вугілля, а також великий спектр хімічних речовин, які можна використовувати в якості диспергаторів для таких систем, майже у всіх випадках вибір реагентів був випадковим для даного виду вугілля [9].

Крім того, дослідження проводилися виключно для водовугільних суспензій, які мають ряд суттєвих недоліків: їх не можна використовувати при низьких температурах, не можна застосовувати як замітник природного

газу і мазуту в котлоагрегатах, через нижчу калорійність.

За відсутності розроблених стабілізуючих добавок, дисперсні вугільні системи з неполярним органічним дисперсійним середовищем виявляють підвищену тенденцію до агрегації частинок, у порівнянні з системами з водним дисперсійним середовищем. Внаслідок цього, системи на основі вугілля і органічного дисперсійного середовища втрачають агрегативну стійкість і стабільність. Ця тенденція яскраво проявляється, наприклад, в розбавлених суспензіях тонкодисперсного кам'яного вугілля марки Д із середнім розміром частинок  $d = 3,6$  мкм [38].

Перехід від полярного середовища до неполярного в ряду вода – етанол – ізопропанол – втор-бутанол — супроводжується агрегуванням частинок вугілля [38]. Перехід від агрегативно стійких суспензій до нестійких був досить різким і здійснювався у вузькій області зміни полярності середовища при  $\varepsilon = 18-25$ . У середовищі води і етанолу частки вугілля практично не агрегувалися. У менш полярних середовищах (бутанол, ізопропанол) частки злипалися в агрегати, причому зі зменшенням полярності середовища розміри агрегатів зростали [9].

Для отримання стійких дисперсних систем на основі вугілля і рідкого органічного дисперсійного середовища в присутності води (5-15 % за масою) необхідно використовувати поверхнево-активні речовини (диспергатори і стабілізатори). Згідно з літературними даними такі ПАР, які могли б стабілізувати вказані вище дисперсні системи не приведено.

П.О. Ребіндером досліджено закономірності стабілізації суспензій [49] у вуглеводневому середовищі поверхнево-активними речовинами. Показано, що особливо сильну стабілізуючу дію виробляють речовини, молекули яких хімічно закріплюються в поверхневому шарі частинок суспензії своїми полярними групами, утворюючи з атомами в ґратці частинок солеподібні поверхневі сполуки типу двомірних мил. Стабілізація суспензій адсорбційними шарами зводиться, до зв'язування орієнтованими

вуглеводневими ланцюгами товстих сольватних оболонок внаслідок олеофілізації частинок. Згідно з уявленнями Б. В. Дерягіна про вирішальне значення товщини сольватних оболонок в розклинюючій (диспергуючій) дії в стійкості дисперсних систем. Досліджено спочатку стабілізуючу, а при великих концентраціях – коагулюючу дію малих добавок води в наведених суспензіях.

Диспергуюча дія заснована на тому, що зі зниженням поверхневого натягу полегшується диспергування гетерогенних систем, і її оцінкою повинна бути здатність ПАР знижувати поверхневий натяг  $\Delta\sigma$ . Найбільш ефективною ПАР буде та, яка сильніше знижує поверхневий натяг при більш низькій концентрації. При певній концентрації настає межа розчинності ПАР  $C_p$  (у випадку колоїдних ПАР – це ККМ) і поверхневий натяг більше не знижується. Отже, мірою ефективності буде  $\Delta\sigma/C_p$ . В системі рідина-тверде тіло такою характеристикою є зміна косинуса кута змочування  $\Delta\cos\theta/C_p$  з внесенням певної концентрації ПАР [50].

Стабілізуюча дія ПАР має бути оцінена по тому, наскільки стійка дисперсна система, стабілізована даними ПАР, по максимальній кількості стабілізованих частинок і умов стабілізації. Показниками цих властивостей є: коефіцієнт стійкості або час «життя» гетерогенної системи; поверхня, яку може стабілізувати ПАР даної концентрації ( $S_\infty$ ); концентраційні межі, в яких ПАР є стабілізатором ( $C_e$ ) [51].

### 1.3 Напрями використання висококонцентрованих вугільних суспензій

Існують різні способи отримання рідкого палива з вугілля [52]. Впровадження паливних дисперсних систем на основі вугілля пов'язано з проблемами технології їх приготування і спалювання [53-55]. Однак уже в даний час можливе цілеспрямоване виробництво і спалювання спиртовугільних суспензій в котельних агрегатах великих і малих теплових

електричних станцій. Це пов'язано з рядом суттєвих переваг паливних дисперсних систем на основі вугілля і рідкого органічного середовища (як екологічно чистого палива) по відношенню до традиційних енергоносіїв (газ, мазут, вугілля) [54-56]:

- зниження токсичних викидів на всіх етапах виробництва, транспортування, зберігання і спалювання;
- вибухо- та пожежобезпечність у всіх технологічних операціях (транспортування, розвантаження, зберігання, підготовка палива);
- відсутність небезпеки забруднення ґрунту і водойм;
- відсутність пилу і забруднення при транспортуванні;
- зниження шкідливих викидів в атмосферу при спалюванні;
- обмеження площі паливних складів ТЕЦ;
- можливість використання трубопровідного транспорту.

Широке впровадження водовугільного палива може служити основою ефективної заміни дорогих, дефіцитних, природних енергоносіїв (природного газу) на багатьох ТЕС із мінімальними капітальними витратами і з збереженням на необхідному рівні антропогенних викидів в атмосферу. Перспективи подальшого розвитку використання висококонцентрованого вугільного палива досить великі [57].

Аналіз результатів [58] показує перспективність розвитку технологій по спалюванню і газифікації водовугільного палива, хоча в теперішній час не вирішено низку проблем використання водовугільних суспензій на теплових електричних станціях [59-60].

У загальному випадку паливна дисперсна система являє собою складну гетерогенну структуру, що складається з дрібно диспергованого вугілля і рідкого дисперсійного середовища, з додаванням різних присадок і пластифікаторів, які зберігали тверді частинки в підвішеному стані [56]. Така структура ускладнює створення і розвиток способів спалювання суспензійного палива, які повинні забезпечувати задовільні показники по

повноті згоряння і рівнем викидів оксидів азоту і сірки.

На сьогоднішній день розроблено декілька концепцій спалювання палива на основі вугілля і рідкого дисперсійного середовища в котлах різних потужностей. До них відносяться: класичне смолоскипне спалювання в камерній топці, спалювання в киплячому шарі, спільне спалювання з іншими видами палива (газ, вугілля) [61].

Одним з напрямків, які інтенсивно розробляються в технології зрідження вугілля є термічне розчинення. У США розроблені і доведені до дослідно-промислової стадії процеси EDS, SRC-II [62]. Термічне розчинення є одним з двох основних процесів, що розробляються Національним вугільним бюро Великобританії [63].

В 1975 р. Бартл і Мартін повідомили про новий спосіб "зрідження" вугілля обробкою його розчинником, який знаходиться в суперкритичному стані [63]. Спосіб швидко зайняв одне з ключових місць в розробці нових технологічних схем отримання рідкого палива і був признаний одним з найбільш перспективним [64].

Однією з головних переваг цього методу є простота відділення твердого залишку від рідкої частини шляхом скидання тиску. Недолік – низький ступінь перетворення органічної маси вугілля (ОМВ).

Россу з співавторами [65] вдалося значно збільшити ступінь перетворення ОМВ, застосувавши в якості розчинників нижчі аліфатичні спирти і використавши в якості каталізатора луг. Однак для досягнення високого ступеня перетворення ОМВ необхідно було додавати велику кількість луку – до 100% мас. на ОМВ. Луг каталізував не тільки реакції перетворення вугілля, але, що дуже важливо, і деструкцію спирту. При цьому відбувалося взаємодія між фрагментами вугілля і розчинником, тобто на відміну від методу Бартл і Мартіна цей спосіб можна розглядати як варіант процесу технічного розчинення.

В роботі [66] повідомлялося про розробку безкаталітичного способу



розчинення вугілля аліфатичними спиртами, що знаходяться в умовах процесу в суперкритичному стані. У роботі [67] приводяться дані щодо впливу будови і природи спирту на ступінь перетворення ОМВ і склад продуктів, які виникають.

Відповідно до уявлень [68], вугілля є полімером нерегулярної будови, побудованим із структурних одиниць, пов'язаних між собою зв'язками різного типу. В основі структурної одиниці лежить конденсоване ядро, що складається з ароматичних і гідроароматичних кілець, що містять різні замісники і функціональні групи. Термічний розклад такого роду структур являє собою складний процес, що складається з ряду паралельних і конкуруючих реакцій деструкції і синтезу. Загальноприйнято, що в основі цих реакцій лежить вільнорадикальний механізм [65]. При цьому розпад ОМВ починається з дисоціації слабких зв'язків і утворення активних радикальних частинок. Рекомбінація цих радикалів призводить до утворення високомолекулярних сполук, що не розчиняються в органічних розчинниках. Запобігання такого роду процесів шляхом введення в систему розчинника, здатного взаємодіяти з радикалами, підвищує ступінь розчинення ОМВ [65]. Використання розчинників у якості – донорів водню має також збільшити вміст водню в рідкому продукті зрідження вугілля і тим самим підвищити його якість.

Конверсія ОМВ [67] істотно залежить від будови спирту. За величиною конверсії ОМВ досліджені спирти можна розташувати в наступний ряд: ізопропіловий > етиловий > метиловий >> трет-бутиловий.

В роботі [66] було показано, що при розчиненні вугілля в ізопропіловому спирті йде взаємодія між вугільними фрагментами і розчинником, причому ізопропіловий спирт є донором водню. У той же час відомо [69], що при взаємодії вуглеводневих радикалів з спиртами атака йде в значній мірі по  $\alpha$ -С-Н зв'язку. При цьому радикали найлегше відривають водень від третинного, потім від вторинного і далі від первинного спирту.

Цим, мабуть, пояснюється спостережувана зміна величини конверсії ОМВ від будови спирту, тобто конверсія ОМВ при суперкритичному розчиненні в спиртах залежить від їх Н-донорній здатності. Однак, з огляду на присутність у досліджуваному вугіллі зольних елементів, не можна виключити можливість взаємодії між активними вугільними частинками і спиртом за механізмом гідридного перенесення згідно зі схемою Росса [64].

Порівняно з традиційним спаленням пилоподібного вугілля (зокрема, на ТЕС) використання висококонцентрованого вугільного палива (ВВП) в теплоенергетиці дозволяє зменшити викиди в атмосферу оксидів азоту, сірки і чадного газу, а також забезпечує повноту вигорання органічної маси до 99%, що значно поліпшує екологічну ситуацію довкілля [70].

Для оцінки екологічних наслідків спалювання висококонцентрованих вугільних суспензій (ВВС) (замість вугільного пилу) на ТЕЦ-5 в м. Новосибірську було проведено дослідження щодо впливу ВВС на різні режими роботи котлоагрегату. Можна відзначити, що збільшення концентрації твердої фази ВВС до 70 % призводить до зниження викидів оксидів азоту в 2,8 рази, пилу і бензапірену відповідно в 2 рази. Ці попередні дані свідчать про перспективність використання ВВС як котельного палива замість вугільного пилу для зниження шкідливих викидів [71-74].

Застосування ВВС підвищує економічність енергоустановок як за рахунок зниження недопалу, так і внаслідок зменшення забруднення робочих поверхонь нагріву в котлоагрегатах. Зниження недопалу обумовлено тим, що такі компоненти суспензії, як вода (або інші полярні рідини), в зоні горіння у вигляді перегрітої пари сприяють більш тонкому розпорошенню вуглецевої основи за рахунок мікробибухів суспензійних крапель. Це призводить до більш повного її вигорання і зниження в газах сажі, бензапірену і вторинних вуглеводнів. Різко скорочується утворення і викид твердих часток мікрометрових фракцій (до 80-95 %), оксидів сірки (до 70-85 %) і оксидів азоту (до 80-90 %). Займання розпорошених крапель починається не з

займання летючих парів, а з гетерогенної реакції на їх поверхні, в тому числі з водою і водяною парою. Активація частинок, розташованих в поверхневому шарі крапель палива, призводить до зниження температури займання водовугільної суспензії в порівнянні з займанням вугільного пилу: для палив з антрациту – в 2 рази, для вугілля марок «Г» і «Д» – в 1,5-1,8 рази, а для бурого вугілля вона знижується до 300-325 °С. Займання ВВС при правильній організації процесу спалювання починається відразу після її розпилення на зрізі форсунки, тобто до випаровування відчутної частки маси дисперсного середовища. Процес горіння суспензії характеризується високою повнотою вигорання палива (98-99,7 %), малими надлишками повітря (3-7 %) [75].

Таким чином, проведені комплексні дослідження дозволяють вважати, що при застосуванні висококонцентрованих дисперсних систем на основі вугілля як палива замість вугільного пилу можна вирішити ряд гострих екологічних проблем, зменшивши забруднення навколишнього середовища викидами вугільного пилу при її транспортуванні і спалюванні з одночасною утилізацією частини шахтних вод.

Вимога максимально можливої текучості таких дисперсних систем при високих ступенях наповнення дисперсної системи вугільними частинками набуває особливого значення у зв'язку з розробкою технологій їх безпосереднього спалювання в котлоагрегатах, розпиленні в топках форсунками, а також при транспортуванні трубопроводами. При цьому дисперсна система повинна володіти такими властивостями:

- 1) максимально високою концентрацією вугільних частинок в дисперсійному середовищі;
- 2) низьким рівнем ефективної в'язкості  $\eta_{\text{еф}}$  (яка коливається в залежності від марки і властивостей вугілля в межах не більше 1,5 Па·с при градієнті швидкості деформації зсуву  $D\dot{\gamma}=9 \text{ с}^{-1}$  і напрузі зсуву  $\tau$  до 20 Па);
- 3) седиментаційною стійкістю (це особливо важко реалізувати при

наявності частинок розміром до 200 - 250 мкм) [76];

4) при транспортуванні на великі відстані в'язкість не повинна перевищувати 1,2 Па·с, при стабільності не менше 1 місяця [77-82].

В якості дисперсійного середовища можуть використовуватися стічні води фармацевтичних, коксохімічних, лакофарбових, нафтопереробних підприємств, шахтні води забруднені частками вугільної породи [83-84]

Опубліковано невелике число результатів досліджень спалювання водовугільних суспензій [85-89] різними способами.

Існують різні способи нагріву крапель суспензій до займання: омічний, плазмовий, полум'яний, іскровий. Жоден з них не дозволяє в реальному масштабі часу досить просто (особливо в початковій стадії процесу) відстежити динаміку горіння в широкому діапазоні температур.

За даною методикою проведено досліди з краплями різних діаметрів ( $d = 400-2000$  мкм) в діапазоні температур  $T = 600-1400$  °С. Видно, що при однаковій температурі масова швидкість горіння краплі вище, ніж попередньо висушеної суспензії [90].

## Висновки з розділу

У зв'язку з вище викладеним, а також згідно з аналізом літератури щодо питань отримання висококонцентрованих дисперсних систем на основі вугілля та нижчих аліфатичних спиртів з максимальною концентрацією дисперсної фази, показано, що дослідження і регулювання реологічних і фізико-хімічних властивостей цих систем потребує усестороннього і глибокого вивчення. Розгляду потребує також вивчення впливу природи ПАР та їх молекулярної маси на стабільність дисперсних систем вугілля у спиртовому середовищі.

При виборі хімічних реагентів для отримання седиментаційно і агрегативно стійких висококонцентрованих спиртовугільних суспензій необхідно враховувати такі фізико-хімічні процеси, як диспергування твердої фази, структуроутворення і стабілізацію дисперсної фази.

Використання в якості рідкого дисперсійного середовища для висококонцентрованих суспензій відходів спиртового виробництва, стічних вод підприємств, які забруднені органічними сполуками є одним з перспективних напрямів для отримання текучих паливних дисперсних систем на основі вугілля різного ступеня метаморфізму.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ І МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

#### 2.1 Особливості і доцільність вибору об'єкта досліджень

У роботі досліджено колоїдно-хімічні особливості отримання висококонцентрованих текучих спиртовугільних суспензій, а також методи регулювання їх реологічних властивостей з метою застосування їх в якості палива [92-94].

Вихідним матеріалом для отримання висококонцентрованих спиртовугільних суспензій було вугілля різного ступеня метаморфізму — вугілля марки Б, ДГ, Т, А. Паливо на основі вугілля і спирту має наступні переваги в порівнянні з водовугільним:

- вищу калорійність;
- більш повне згоряння палива (до 99 %).
- можливість використання при низьких температурах.

На основі проведеного аналізу наукової літератури і враховуючи попередні дослідження співробітників Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України (Макарова А.С., Завгороднього В.А., Дегтяренко Т.Д., Савіцького Д.П., Макарової К.В., Кліщенко Р.Є.), а також великої кількості експериментального матеріалу про хімічні реагенти, які використовуються для диспергування та стабілізації суспензій вугілля використовували наступні речовини:

–диспергатори: поліетиленгліколевий ефір олеїнової кислоти (Ол), поліетиленгліколевий ефір моноетаноламідів (С-5), монооктилфеніловий ефір поліетиленгліколя (Т-Х45), гідроксиетилірований ізооктилфенол (О-10), гідроксиетилірований нонілфенол (АФ). Їх фізична характеристика наведена в таблиці 2.1, будова на рис.2.1.

Таблиця 2.1.

## Фізико-хімічні характеристики диспергаторів

ПАР	ГЛБ	ККМ, г/л	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>
Ол	5,3	0,20	45–48
С-5	15,0	0,50	30
Т-Х45	9,8	0,14	29
ОП-10	13,5	0,15	31
АФ	14,1	0,99	30

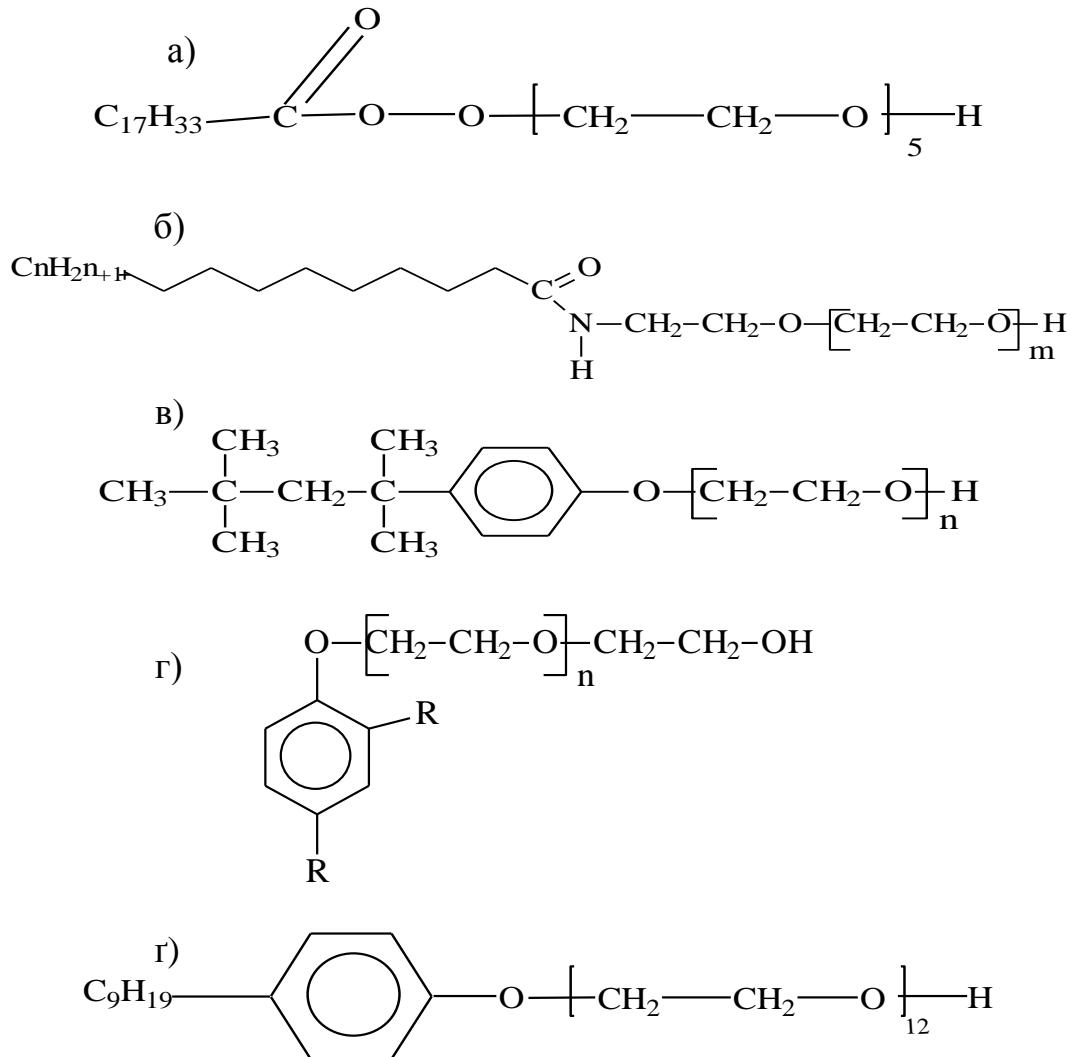


Рис. 2.1 Структурні формули диспергаторів: а) Ол; б) С-5; в) Т-45; г) ОП-10;

г) АФ

–стабілізатори: Na-КМЦ – натрій карбоксиметилцелюлоза (ЗАО ”Карбокам-Пермь”, ТУ №2231-002-50277563-2000); поліетиленоксид (ПЕО), гідроксипропілцелюлоза (ГПЦ), 2-гідроксиетилцелюлоза (2-ГЕЦ), метил-2-гідроксиетилцелюлоза (М-2-ГЕЦ) (фірма Sigma-Aldrich), стиромаль технічну, полівініловий спирт (ПВС). Структурні формули стабілізаторів наведені на рис. 2.2 і 2.3.

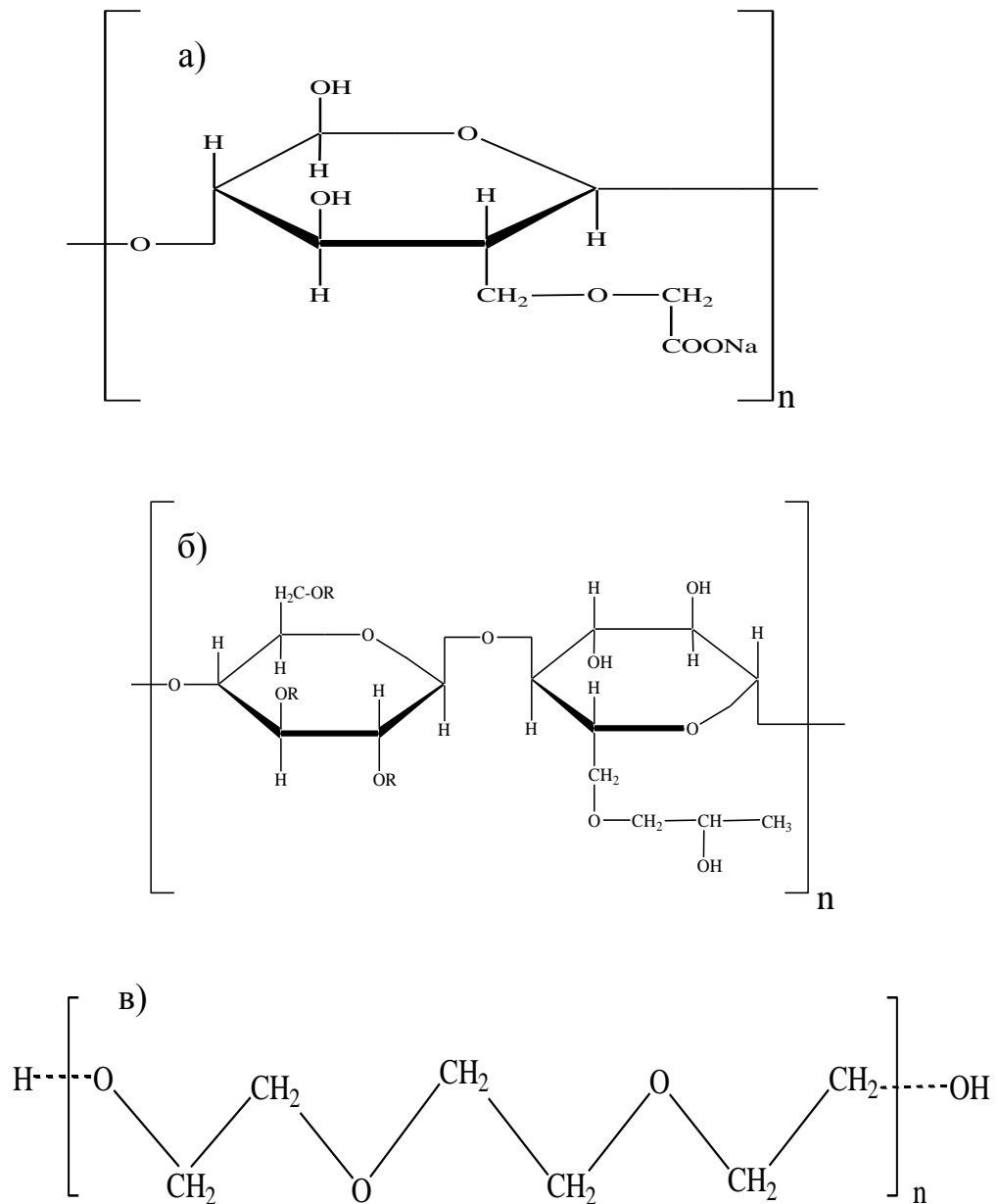


Рис. 2.2 Структурні формули стабілізаторів: а) Na-КМЦ; б) ГПЦ; в) ПЕО



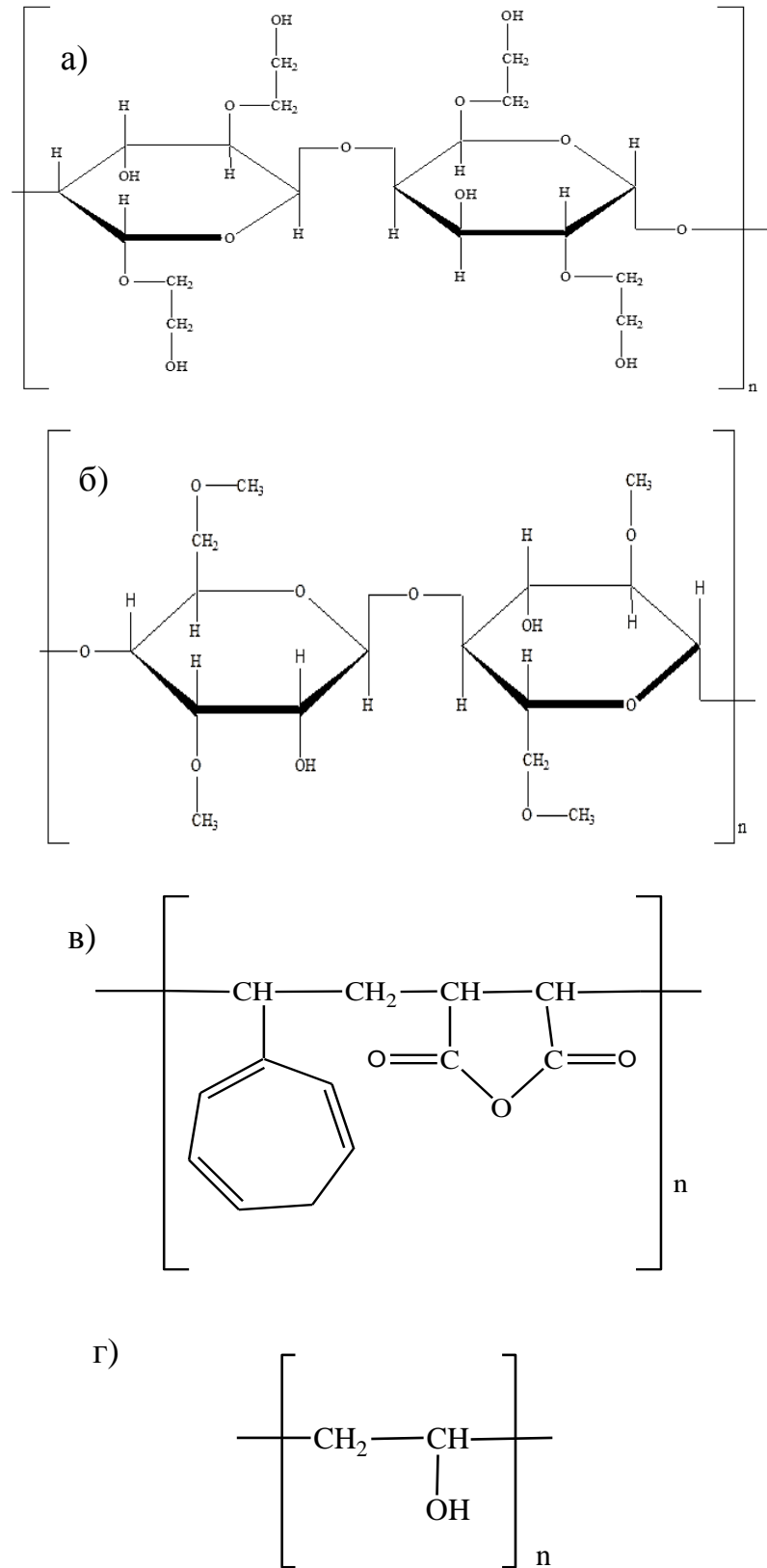


Рис. 2.3 Структурні формули стабілізаторів: а) 2-ГЕЦ; б) М-2-ГЕЦ;  
в) стиромаль; г) ПВС

В якості дисперсійного середовища використовували нормальні спирти: етанол ( $C_2H_5OH$ ), 1-пропанол ( $n-C_3H_7OH$ ), 1-бутанол ( $n-C_4H_9OH$ ), 1-пентанол ( $n-C_5H_{11}OH$ ), а також ізоспирти: 2-пропанол (ізо- $C_3H_7OH$ ), 2-метил-1-пропанол (ізо- $C_4H_9OH$ ), 3-метил-1-бутанол (ізо- $C_5H_{11}OH$ ) фірми “Хімлаборреактив”, Німеччина, марка х.ч. Фізичні характеристики використаних спиртів: густина ( $\rho$ ), динамічна в'язкість ( $\eta$ ), поверхневий натяг ( $\delta$ ), дипольний момент ( $\mu$ ) і діелектрична проникність ( $\epsilon$ ) приведені в табл. 2.2 [95-97].

Таблиця 2.2.

Фізичні характеристики нижчих спиртів ( $T = 20^\circ C$ )

Спирт	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\eta \times 10^{-3}$ , Па·с	$\delta$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\mu$ , Д	$\epsilon$
етанол	0,789	1,20	22,75	1,67	25,0
н-пропанол	0,804	2,26	23,78	1,68	20,7
ізопропанол	0,785	2,43	21,70	1,66	19,2
н-бутанол	0,809	2,95	24,60	1,68	17,7
ізобутанол	0,803	3,76	22,98	1,79	18,1
н-пентанол	0,814	4,25	25,10	1,80	14,5
ізопентанол	0,812	4,10	24,20	1,82	15,1

Також в як дисперсійне середовища використовували технічний етанол (85-90 %), а також відходи спиртового виробництва – сивушні масла (табл. 2.3 та 2.4).

Сивушні масла (ГОСТ 17071-91) за зовнішнім виглядом – прозора рідина, яка при збовтуванні не мутніє, колір від світло-жовтого до червоно-бурого, запах властивий сивушним маслам, відносна густина  $\geq 0,837$ , показник заломлення  $\geq 1,395$ . Відбір сивушної фракції зазвичай становить 2 ... 4 об. % від спирту, введеного в спиртову колону, вміст етилового спирту в ній 5 ... 40 об. % і сивушного масла 10 ... 45 %.

Таблиця 2.3

## Склад сивушного масла

Речовина	Вміст, %
ізопентанол	47,00
ізобутанол	16,40
н-бутанол	0,80
н-пропанол	18,50
етанол	8,20
метанол	0,02
гексанол та інші вищі спирти	0,35
пропіонова кислота	0,28
н-масляна кислота	0,04
н-валеріанова кислота	0,16
ефіри	0,79
альдегіди і кетони	0,42
інші органічні сполуки	2,05
вода	5,00

Таблиця. 2.4.

## Технічні характеристики сивушного масла

Параметри	Значення
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	0,84
$\eta$ , мПа·с	5,80
$T_c$ , °С	38,00
$T_{sc}$ , °С	400,00
$Q$ , МДж/кг	32,00

## 2.2 Визначення вологості, зольності та виходу летучих речовин вугілля

Волога у вугіллі буває хімічно зв'язаною, адсорбованою, капілярною, поверхневою. Адсорбована, капілярна і поверхнева волога можуть бути виведені з вугілля нагріванням без протікання деструктивних процесів і складають загальну вологу. Вміст води визначали непрямим методом.

Суть визначення вологості непрямим методом полягає у висушуванні наважки вугілля (375-378 К) до постійної маси. Розрахунок вмісту води проводили за наступною формулою, % мас.:

$$W^a = (a-b) \cdot 100/a,$$

де  $a$  – маса наважки вугілля до висушування, г;  $b$  – маса висушеного вугілля, г.

Для визначення зольності наважку вугілля спалювали в муфельній печі при температурі + 800-825 °С. Зольність аналітичної проби вугілля визначають за наступною формулою, % мас.:

$$A^a = b \cdot 100/a,$$

де  $a$  – маса наважки вугілля, г;  $b$  – маса зольного залишку, г.

Метод визначення виходу летучих речовин базується на нагріванні наважки вугілля в закритому тиглі, при температурі + 840-860 °С протягом 7 хвилин і зважуванні після охолодження тигля з утвореним коксовим залишком. Вихід летучих речовин розраховували за наступною формулою, % мас.:

$$V^a = (a-b) \cdot 100/a - W^a,$$

де  $a$  – маса наважки аналізованого вугілля;  $b$  – маса коксового залишку, г [98].

### 2.3 ІЧ–спектроскопія вугілля

Підготовку зразків для отримання ІЧ-спектрів проводилися за методом пресування таблеток з КВг при ретельному перемішуванні тонкоподрібненого зразка (подрібнення проводили розтиранням в агатовій або яшмовій ступці) з порошком КВг. Суміш твердого зразка і солі готується у співвідношенні приблизно 1:100.

Інфрачервоні спектри вугільних зразків в матриці з КВг записували на ІК–спектрометрі Vector 22 фірми Bruker в області  $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$  з розширенням  $4\text{ с}^{-1}$ . Аналіз спектрів проводили відповідно до довідкових даних [99-101].

### 2.4. Седиментаційний аналіз

Седиментаційний аналіз застосовується для визначення швидкості осідання частинок, а також для визначення їх розмірів [102].

Седиментацію частинок вугілля розбавлених спиртовугільних суспензій (масова концентрація частинок 1 %) вивчали в гравітаційному полі за допомогою торсійних ваг ВТ-500 [103]. Перед цим порошки вугілля витримували в спиртовому середовищі одну годину. Експерименти проводили за кімнатної температури.

Внутрішній діаметр скляного циліндру, призначеного для вивчення седиментації, складав 27 мм, об'єм 100 мл, діаметр чашечки  $d = 24$  мм. Відстань від чашечки до дна циліндру 20 мм. Кінетичні криві седиментації будували в координатах: маса осаду суспензії ( $Q$ , %) – час осадження ( $t$ , с). Так як  $Q$  зазвичай виражають у відсотках, а результати експериментальних спостережень отримують в одиницях маси ( $m$ , мг), розрахунок проводили за наступною формулою:

$$Q = \frac{m}{m_k} \cdot 100 \quad (1)$$

Для того, щоб виразити  $Q$  у відсотках, необхідно знати кількість порошку, який повністю осів на чашечку ( $m_k$ , мг), яку можна вирахувати так:

$$m_k = \frac{\pi r^2 h m}{V} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho}. \quad (2)$$

Величину другого множника визначали експериментально. Для цього чашечку ваг з 200 мг вугільного порошку зважували на повітрі, а потім в дисперсійному середовищі, яке застосовували для седиментації. Відношення маси в рідині до маси в повітрі дорівнює експериментальному значенню  $\frac{\rho - \rho_0}{\rho}$ .

За експериментальними даними будували седиментаційну криву — залежність маси седиментаційного осаду ( $m$ , г) від часу осідання ( $t$ , с).

Стійкість концентрованих спиртовугільних суспензій (масова концентрація частинок 40 і 50 %) вивчали методом вимірювання седиментаційного об'єму в мірних пробірках об'ємом 25 мл. Знаючи початковий обсяг стовпа суспензії в пробірці ( $V_n = 20$  мл) і седиментаційний об'єм після розшарування ( $V_s$ ), розраховували коефіцієнт стійкості ( $K_s$ ):

$$K_s = \frac{V_n - V_s}{V_n} \quad (3)$$

Для отримання концентрованих спиртовугільних суспензій до порошоків вугілля додавали нижчі спирти ряду  $C_2$ - $C_5$  і гомогенізували на лопатевій мішалці RW-11 (ІКА) протягом 20 хвилин при швидкості обертання ротора 1500 об/хв.

## 2.5. Визначення електрокінетичного потенціалу частинок вугілля

$\zeta$ -потенціал визначали методом мікроелектрофорезу в скляних комірках розміром  $30 \times 10 \times 1$  мм, в бічні стінки яких упаяно платинові електроди, з'єднані із зовнішнім джерелом струму постійного живлення Б5-50 через перемикач, що дозволяє змінювати напрямки струму в ланцюзі, і міліамперметр.

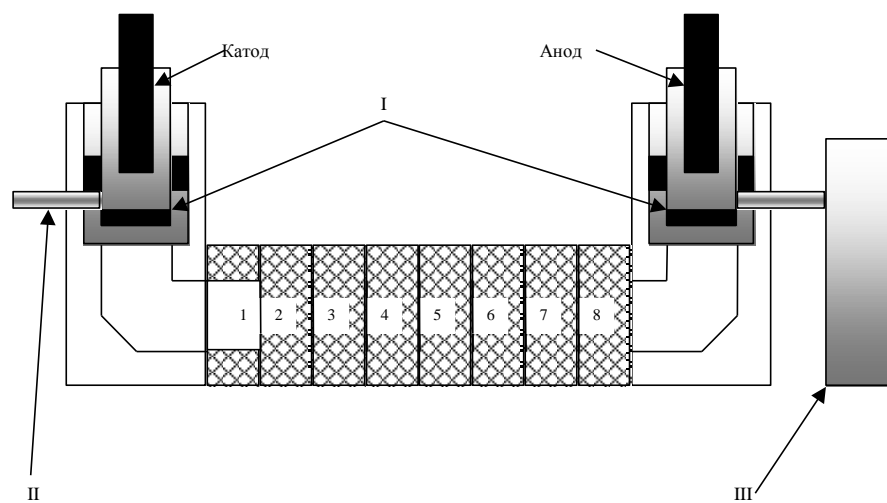


Рис. 2.4 Схема лабораторної установки для електрокінетичних досліджень

1-8 – секції з суспензіями вугілля; I – мембрани; II – капіляр для вимірювання швидкості електроосмотичного потоку; III – ємність для фонового електроліту

За переміщенням частинок спостерігали в мікроскоп МБС-9. Електрофоретичну рухливість частинок вимірювали при напрузі 30 В, значення електрокінетичного потенціалу розраховували за формулою:

де  $\eta$  – в'язкість дисперсійного середовища,  $\cdot 10^{-3}$  Па·с;

$v$  – лінійна швидкість руху частинок, м/с;  
 $\varepsilon$  – діелектрична проникність середовища;  
 $\varepsilon_0$  – електрична постійна,  $8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м;  
 $E$  – напруженість електричного поля, В/м.

Лінійну швидкість руху частинок визначали за формулою [43]:

$$v = h/\tau,$$

де  $h$  – зміщення, м;

$\tau$  – час зсуву, с.

## 2.6. Гранулометричний аналіз суспензій

Гранулометричні дослідження зразків виконані в лабораторії фізичних методів досліджень ІГН АН України (лазерний аналізатор розміру частинок Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Великобританія)).

При дослідженні тонкодисперсних речовин застосовується модуль рідинної дисперсії Hydro SM.

Пробопідготовка. Власне зразок (суспензія) готується в пробірці шляхом додавання до незначної кількості вугілля дистильованої води (чи іншого дисперсанта).

Перед вимірюванням задаються оптичні параметри дисперсанта та самого зразка (речовина, коефіцієнт заломлення світла, коефіцієнт абсорбції), в модуль додається дистилат та заміряється фон. Далі у вимірювальний модуль додається приготований препарат і доводиться до необхідної концентрації. Проводяться декілька циклів вимірювань (три вимірювання у циклі), цикли повторюються до отримання абсолютної відтворюваності результатів.



Вимірювання цим приладом відбувається наступним чином: спочатку в вимірювальну комірку заливається дисперсант (дистильована вода, спирт і т.д.) 120-150 мл; вимірюється фон і потім додається суспензія зі зразком (10-15) мл.

Оскільки концентрація зразка в осередку при вимірюванні (для отримання коректних результатів) повинна бути не менше 5-8 %, то початкова концентрація суспензії повинна бути значно більше.

#### Принцип роботи лазерного седиментографа

Робота приладу базується на явищі дифракції (заломлення й поглинання) лазерного променя частинками досліджуваних зразків. Джерелом світла є два твердотільних рубінових лазери, один працює в червоному спектрі, а другий — у синьому. Це потрібно для збільшення роздільної здатності приладу. Потрапляючи на зразок, лазер частково поглинається, а частково розсіюється. Розсіяне проміння фіксується рядом детекторів і обробляється програмним забезпеченням. В програмному забезпеченні приладу закладено дві моделі (теорії), за якими проводиться розрахунок розподілу частинок за розміром.

1. Модель Фраунгофера. Модель ілюструє один із типів дифракції – дифракцію Фраунгофера. Паралельний пучок світла потрапляє на перешкоду. За принципом Гюйгенса кожна точка хвильового фронту стає джерелом вторинного випромінювання, тобто лазерний промінь здатен огинати перешкоди, розміри яких рівні довжині його хвилі. Дана модель може передбачити розсіяння променя, коли він потрапляє на непрозорий сферичний диск відомого радіуса.

2. Широко застосовується також теорія Мія, що передбачає поведінку розсіяного світла від всіх матеріалів, а також за будь-яких розмірів. Теорія Мія була розроблена, для розрахунку розсіювання світла частинками сферичної форми.

Зразок готується й розчиняється до необхідної концентрації, а потім підноситься до оптичного елемента. Підготовка зразка є найважливішою стадією вимірювання.

Вимірювання. Детектор в оптичному елементі зроблено з багатьох індивідуальних детекторів. Кожен детектор фіксує розсіяне зразком світло. Ряд детекторів фіксують дифракційну картину, отриману при розсіянні світла лазера часточками зразка. Отримана картина аналізується програмним забезпеченням відповідно до обраної розрахункової моделі.

Ситовий аналіз застосовується для визначення гранулометричного складу подрібнених матеріалів просіюванням через набір сит з отворами різних розмірів. Ситовий аналіз застосовували для дисперсних систем з розмірами частинок 0,05-2,50 мм. Аналіз здійснювали просіюванням проб через набір стандартних сит, в основному з квадратними отворами, відповідними стандартною шкалою, розмір яких послідовно зменшується зверху вниз. Пробу засипали на верхнє сито, і весь набір сит струшують протягом 10-30 хв. Залишок на кожному ситі зважували з точністю до 0,01 г на аналітичних вагах. Беручи суму мас всіх класів за 100 %, визначали вихід кожного класу крупності розподілом маси на їх загальну масу.

## 2.7. Вимірювання реологічних параметрів суспензій

Реологічні параметри суспензій визначали на приладі "Rheotest-2" за допомогою вимірювальної системи S/S<sub>2</sub> (коаксіальні гладкі циліндри) в діапазоні швидкостей зсуву 1,0-437,4 с<sup>-1</sup> за стандартною методикою, яка додається до приладу. Перед початком вимірювання проводили калібрування приладу по рициновому маслу (ГОСТ 6757-73). Швидкість деформації зсуву визначає градієнт швидкостей в кільцевому просвіті, який залежить від геометричних розмірів циліндричної системи і пропорційний швидкості обертання циліндра.

Напругу зсуву розраховували за формулою:

$$\tau = z \cdot \alpha,$$

де  $\tau$  – напруга зсуву, Па;  $z$  – стала циліндра ( $z[S/S_2]= 0,597$ ;  $z[II]= 5,75$ );  
 $\alpha$  – значення шкали індикаторного приладу.

В'язкість розраховували за формулою:

$$\eta = \frac{\tau}{D_r},$$

де  $\eta$  – в'язкість (Па·с);  $D_r$  – швидкість зсуву,  $s^{-1}$ .

Ступінь тиксотропності вивчали за гістеризними кривими  $\tau = f(D_r)$ , які отримані при зміні швидкості деформації зсуву від мінімального значення  $1,0 s^{-1}$  до максимального  $437,4 s^{-1}$  і в зворотному напрямі, в умовах рівноважного зсуву [104-107].

## 2.8. Оцінка достовірності результатів експериментів

Для оцінки достовірності отриманих експериментальних даних застосовували статистичний метод обробки отриманих результатів [97]. Кількість визначень було не менше 5 при  $P = 0,95$ , де  $P$  – довірча імовірність. Середні вибірки визначали за формулою:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

$x_i$  – вимірювальна величина;  $n$  – кількість вимірювань.

Дисперсію розраховували за рівнянням:

$$s^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)$$

Середньоквадратичне відхилення розраховували за формулою:

$$s = \sqrt{\frac{1}{(n - 1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Стандартне відхилення визначали за залежністю:

$$s_r = s/x$$

Довірчий інтервал отримували за формулою:

$$\Delta \bar{x} = t_{p,f} s/n,$$

де  $t_{p,f}$  – квантиль розподілу Стюдента при числі ступенів свободи  $f = n-1$  и двохсторонній довірчій імовірності  $P = 0,95$ .

## РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ФАКТОРІВ НА РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНИХ СПИРТОВУГІЛЬНИХ СУСПЕНЗІЙ

## 3.1 Фізико-хімічні властивості і структура вугілля

У зв'язку з поставленою задачею об'єктами дослідження були вугілля різного ступеня метаморфізму: марка Б «Б» (Дніпровський басейн, ГХК «Александріяуголь», Протопоповський розріз), ДГ і Т (Донецький басейн, ГХК «Луганскуголь», шахта Пролетарська і шахта ім. Артема), А (Донецький басейн, ГХК «Свердловантрацит», шахта ім. Я.М. Свердлова). Технічний і елементний аналіз вугілля приведений в (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

## Технічний і елементний аналіз вугілля

Марка вугілля	Технічний аналіз, мас. %			Елементний склад, % на <i>daf</i>				
	W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	C	H	N	O	S
Б	51,0	20,0	48,5	70,1	5,0	1,2	19,7	4,0
ДГ	9,3	22,3	43,8	76,2	4,9	1,1	13,7	4,1
Т	5,1	25,0	14,9	88,5	3,8	0,7	5,3	1,7
А	3,2	5,8	7,5	95,6	2,1	0,4	1,2	0,7

Загальна модель структурної ланки органічної маси вугілля містить наступні фрагменти: Ar – ароматичні конденсовані кільця (число кілець коливається в середньому від 1 до 5); CA – циклоалканові фрагменти; X – функціональні групи (X = -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>, -SH); R – алкільні замісники (R = C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>); M – «місток» (M = -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, -O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -NH-, -S-, -CA-). В ряду метаморфізму від бурого вугілля до антрациту збільшується кількість

конденсованих кілець, а M, R, X і SA зменшується. На підставі отриманих результатів за допомогою рентгеноструктурного і спектроскопічного аналізу, а також даних [108] структурна модель фрагмента вугілля має вигляд (рис. 3.1) [109].

Як видно з рис. 3.1 в структурі вугільної ланки можна виділити дві частини: каркасну (ароматичний вуглецевий скелет, заміщений функціональними групами, з переважанням карбоксильних, гідроксильних і метоксильних) і невпорядковану периферійну, що включає полісахаридні, поліпептидні та інші фрагменти.

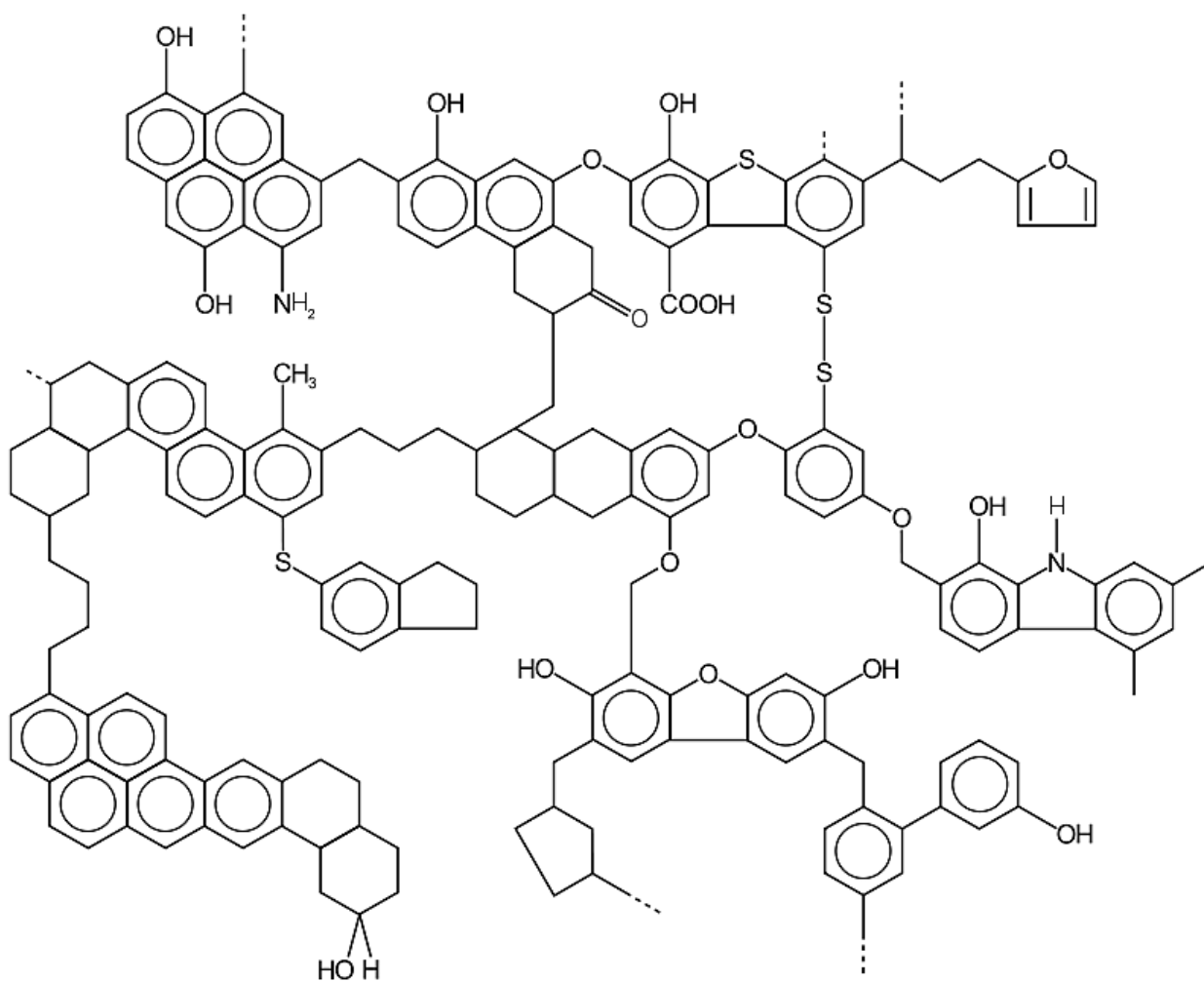


Рис. 3.1 Елементарна ланка фрагмента органічної речовини вугілля

Співвідношення Н/С, О/С і Н/О дозволяють оцінити структуру молекул, вміст ненасичених фрагментів і кисневмісних функціональних груп. Наприклад, чим менше співвідношення Н/С, тим більший внесок ароматичного каркаса в структуру гумінових кислот вугілля. Якщо індекс Н/С нижче, ніж інших фракцій, можна говорити про більший вміст у внутрішньому ядрі гумінових молекул ароматичних фрагментів, а знижений індекс О/Н свідчить про високу концентрацію -ОН і -СООН груп.

Структурно-сорбційні характеристики вугільного порошку: гранична поверхня ( $S_{гр}$ , м<sup>2</sup>/г), граничний об'єм пор ( $V_{поре}$ , см<sup>3</sup>/г) і ефективний діаметр пор ( $d_{поре}$ , нм) були визначені методом Брунауера–Емета–Телера, за даними низькотемпературної адсорбції азоту (77 К) на аналізаторі граничної поверхні Quantachrome Autosorb (табл.3.2).

Розподіл поверхневих функціональних груп за кислотністю визначали, знаючи сорбційну-обмінну ємність (СОЄ) і величину сорбції 0,1 н. водних розчинів NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>.

Таблиця 3.2.

## Структурно-сорбційні характеристики вугілля

Марка вугілля	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$S_{гр}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{поре}$ , см <sup>3</sup> /г	$d_{поре}$ , нм	Вміст функціональних груп, мг-екв/г			СОЄ, мг-екв/г
					-СООН	-ОН	>C=O	
Б	1,12	6,31	0,049	153,8	0,52	2,12	1,42	1,80
ДГ	1,30	1,39	0,053	7,7	0,09	0,32	0,21	0,15
Т	1,50	4,72	0,019	7,9	0,05	0,07	0,03	0,08
А	1,78	9,34	0,022	4,7	0,01	0,03	–	0,05

Для ідентифікації органічних сполук, що входять до складу органічної частини вугілля різного ступеня метаморфізму, застосовували ІЧ-спектроскопію, зокрема метод Бергмана, який полягає в таблетуванні вугілля з бромідами лужних металів [108]. Використовували бромід калію з вмістом вугілля 1 % від загальної маси (рис. 3.2).

Функціональні групи займають особливе місце серед структурних фрагментів вугілля, так як вони в більшій мірі відповідають за реакційну і сорбційну здатність молекул. На даний момент у вугіллі присутні близько десяти різних типів кисне-, азото- і сірковмісних функціональних груп (фенольні, карбоксильні і спиртові гідроксильні, хінони, метоксильні, карбонільні, складноефірні, енольні, аміно-, імідо- і амідогрупи, тіольні і дисульфідні та ін.) [110-112].

Зроблено спробу розробити комплексну модель структури вугілля на основі результатів різних експериментів, пов'язаних з екстракцією і набуханням вугілля у розчинниках. Вони описані в термінах електронно-донорних і електронно-акцепторних характеристик, масового спектрометричного аналізу вугільних екстрактів, імпульсного  $^1\text{H}$  ЯМР вимірювання рухливих компонентів вугілля, вимірювання пористості [113].

Структурні зміни, які утворилися внаслідок хімічної обробки оцінювали шляхом порівняння ІЧ-спектрів (метод Бергмана) зразків вугілля різного ступеня метаморфізму [114].

В ІК-спектрах вугілля (рис. 3.2) присутні смуги поглинання, характерні для гумінових речовин різної природи, їх віднесення проводили відповідно до літературних даних [99-101].



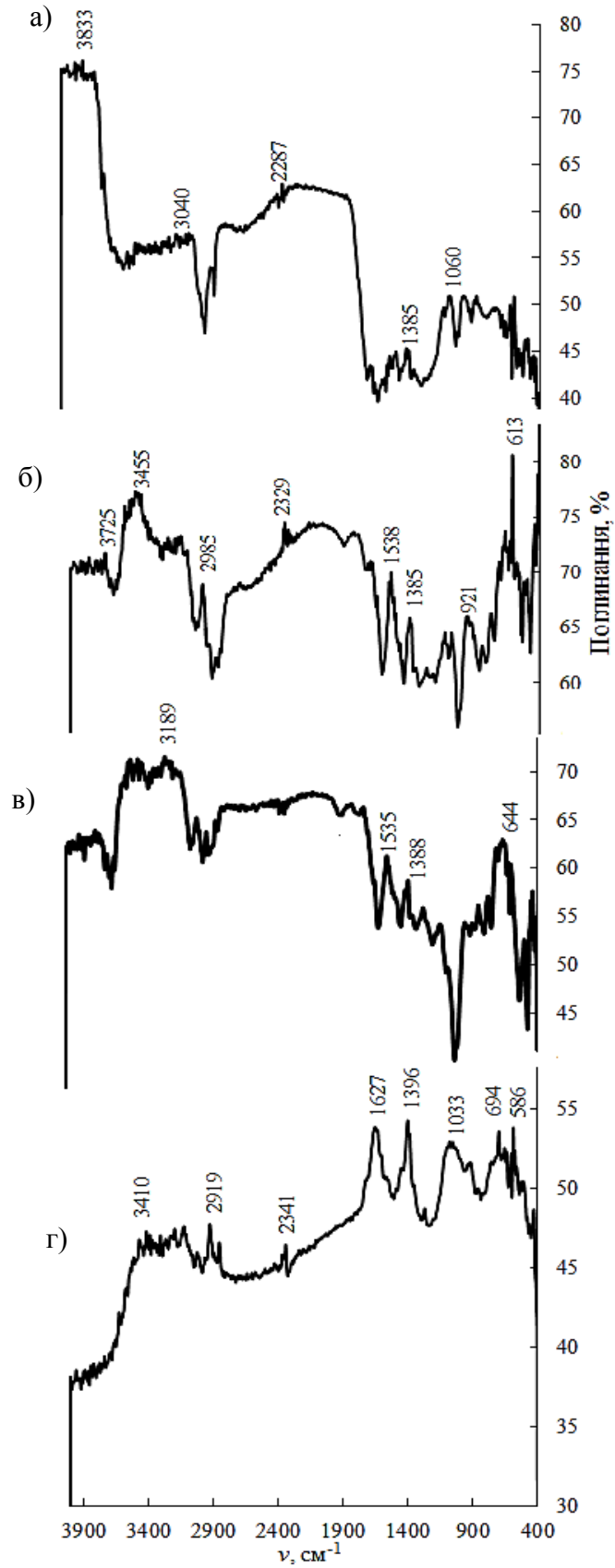


Рис. 3.2. ІЧ-спектри зразків: а) буре вугілля; б) вугілля марки «ДГ»; в) вугілля марки «Г»; г) антрацит.

За даними ІЧ-спектроскопії в ряду метаморфізму антрацит містить найменшу кількість COOH-, OH-груп, які також можуть утворювати водневі зв'язки. Слід зазначити, що глиниста поверхня є гідрофільною, а вугільна, хоча і має гідратовані ділянки, в загальному, є гідрофобною.

Гідратні шари, сформовані як на мінеральній поверхні, так частково і на органічній, в місцях їх контактів сприяють формуванню зародків коагуляційного структуроутворення, при цьому отримати седиментаційно і агрегативно стійкі суспензії з високою концентрацією дисперсної фази представляється малоімовірним.

Смуги поглинання в області  $3833\text{ см}^{-1}$  для бурого вугілля і  $3725\text{ см}^{-1}$  для вугілля марки «ДГ» характеризують наявність гідроксильних груп.  $3410\text{ см}^{-1}$  для антрациту і  $3455\text{ см}^{-1}$  для вугілля марки «ДГ» належать коливанням -ОН фенольних груп.  $2905$  і  $2985\text{ см}^{-1}$  відносяться до -CH<sub>2</sub>-аліфатичних зв'язків. Коливання в діапазоні  $2250\text{-}2350\text{ см}^{-1}$  ізоціанати. Смуги поглинання в області  $1470\text{-}1680\text{ см}^{-1}$  свідчать про наявність амінів і нітросполук та відповідають валентним коливанням C=C зв'язку в бензольному кільці. Смуги поглинання  $1380\text{-}1400\text{ см}^{-1}$  відносяться до коливань метиленової групи, пов'язаної з кетонною або карбоксильною групою. Коливання в області  $1030\text{-}1100\text{ см}^{-1}$  належать OH-групам. Наявність аліфатичних структур вказують смуги поглинання в області  $1640\text{-}1670\text{ см}^{-1}$ , характерні для коливання C=C аліфатичних систем. ІЧ-спектри з частотою  $700\text{-}900\text{ см}^{-1}$  вказують на присутність ароматичних структур. Наявність кремнійорганічних сполук вказує наявність полоси менше  $625\text{ см}^{-1}$ .

### 3.2. Вплив гранулометричного складу дисперсної фази на властивості спиртовугільних суспензій

Як відомо з літературних даних, зниження полярності дисперсійного середовища призводить до ослаблення взаємного електростатичного

відштовхування частинок вугілля, що викликає агрегування спиртовугільних суспензій [38].

Гранулометричний склад дисперсної системи, яка коагулює в будь-який момент часу в принципі може бути обчислений за допомогою фундаментальних рівнянь кінетики коагуляції Смолуховського. Однак для реалізації цієї можливості необхідно за допомогою інших рівнянь врахувати зміну в процесі коагуляції ряду параметрів, що впливають на швидкість коагуляції, в деяких випадках навіть на напрям цього процесу.

В якості самостійного методу для перевірки гранулометричного складу розбавлених спиртовугільних суспензій був використаний аналізатор лазерної дифракції. У статті [115] використовуючи седиментограф Malvern Instruments, описано аналіз попелу вугілля. У цьому методі використовують ряд диспергаторів з різними показниками заломлення при збереженні постійної маси зразка, щоб визначити затінення для кожного диспергатора.

Утворення коагуляційних структур у розбавлених суспензіях зумовлене взаємодією частинок, які знаходяться одне з одним на далекій відстані. Фіксація частинок вугілля настає в результаті адитивності дії Ван-дер-Ваальсових сил, які переважають на дуже малих і дуже великих відстанях і при наявності сил відштовхування діючих на проміжних відстанях і утворюють стійкий енергетичний бар'єр.

Лазерний дифракційний седиментограф використовується для визначення розподілу частинок за розмірами. Розподіл часток за розмірами розраховували з використанням теорії Мія, яка описана детально в пункті 2.5.

Приготування дисперсних систем на основі вугілля різного ступеня метаморфізму і нижчих аліфатичних спиртів з максимальним вмістом твердої фази залежить від гранулометричного складу системи. Для цього необхідно забезпечити найщільніше пакування частинок вугілля у суспензії.

Проаналізуємо гомологічний ряд спиртів — від етилового до амілового. Молекули цих речовин мають майже однакові значення

дипольного моменту ( $\mu=1,70-1,65$ ), але різні значення діелектричної проникності. Час настання границі набухання вугілля у бутиловому спирті становить 40 хв, в гептиловому до 2 год [37]. Процес набухання зумовлений сукупним проявом молекулярних сил взаємодій, які визначаються насамперед полярністю молекул (наявністю в них дипольного моменту), їх просторовою конфігурацією (можливо, значний вплив чинить об'ємний простір молекул).

Спирти формують довгі вуглеводневі ланцюги з вільними водневими і оксигеновими кінцями, які забезпечують легкість взаємодії з поверхнею твердої фази (рис. 3.3):

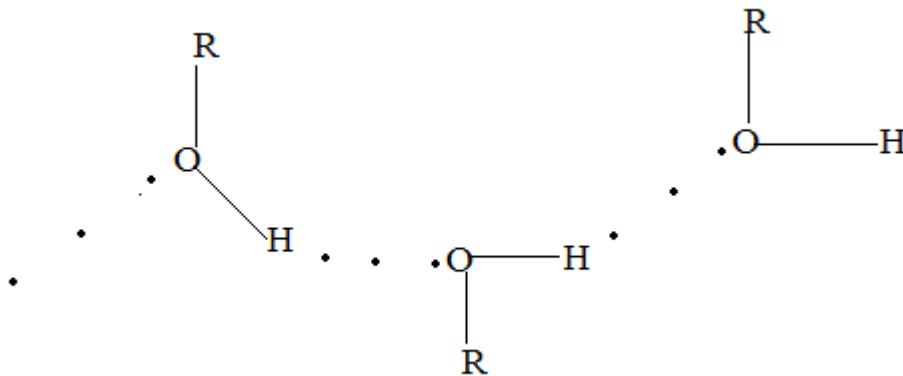


Рис.3.3 Схема водневих зв'язків у спиртах

В ізоспиртах спостерігається дещо вищий відсоток частинок, що агрегувалися, що можна пояснити розгалуженою структурою, внаслідок чого частинки утримуються в об'ємі суспензії.

При визначенні оптимального гранулометричного складу спиртових суспензій, які містять частинки розміром  $d < d_{кр}$ , виходили не тільки з геометричної оцінки досягнення максимально щільної упаковки. В таких системах щільній упаковці протидіє структуроутворення, схильність до якого різко зростає із зменшенням розміру частинок в області  $d < d_{кр}$  [116].

У грубодисперсних системах полідисперсність призводить до підвищення щільності упаковки, тобто поряд з відносно крупними

частинками (100-250 мкм) містяться частинки малих розмірів (менше 50 мкм), при чому наявність високодисперсної фракції може протидіяти досягненню високих значень концентрації твердої фази. Причиною такого явища є те, що поверхню крупної частинки можна прийняти за плоску, тоді як при наявності частинок з  $d < d_{кр}$  реалізується взаємодія не двох сфер, а площини і сфери.

Сила молекулярної взаємодії між двома сферичними частинками і між сферичною частинкою і плоскою поверхнею в умовах ближньої коагуляції визначається відповідно за рівняннями:

$$F = A \cdot d / (24 \cdot h_{k1}^2),$$

$$F = A \cdot \frac{d}{12 \cdot h_{k1}^2},$$

де  $h_{k1}$  – відстань між частинками або частинками і плоскою поверхнею.

Згідно з теорією молекулярних взаємодій [117] сила зчеплення частинок в першому випадку в два рази менша, ніж в другому, тому дрібні фракції "налипають" на поверхні крупних частинок. Хоча ефективна стабілізація дозволяє знизити до мінімуму роль наявності в системі високодисперсної фракції, проте реалізація оптимального гранулометричного складу для систем  $d < d_{кр}$  можлива лише в умовах граничного руйнування структури або ж при регулюванні сили і енергії взаємодії частинок таким чином, щоб виключити утворення з них міцних структур.

У результаті проведених досліджень гранулометричного складу спиртовугільних суспензій встановлено, що при переході від бурого вугілля до антрациту зростає відсоток агрегованих частинок в спиртах (рис. 3.4, 3.5). Суспензії готували розбавлені — 5-8 %.

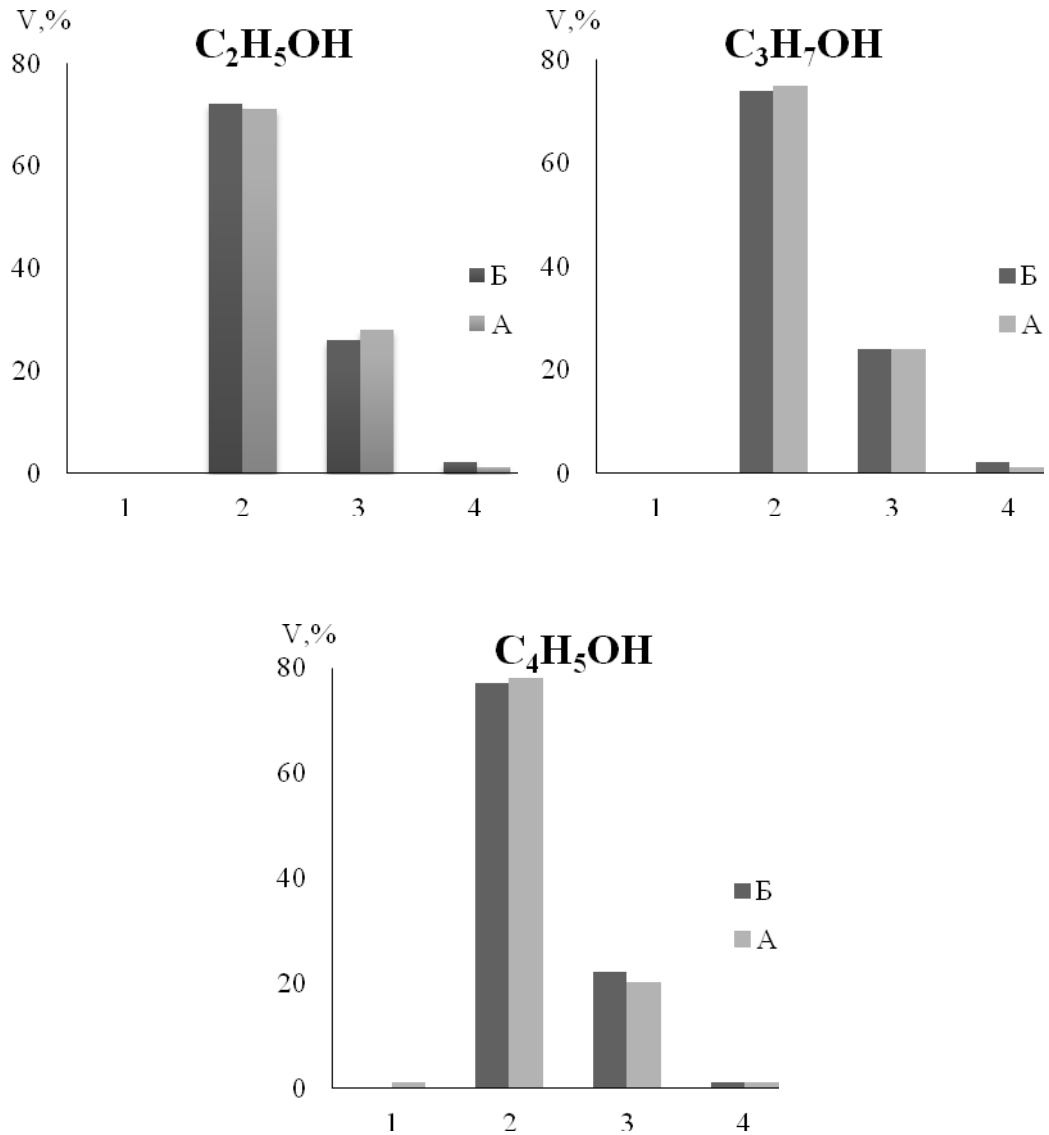


Рис. 3.4 Гранулометричний склад спиртовугільних суспензій бурого вугілля (Б) і антрациту (А) в нижчих аліфатичних спиртах (мм): 1)  $> 0,1$ ; 2)  $0,1-0,01$ ; 3)  $0,01-0,001$ ; 4)  $< 0,001$

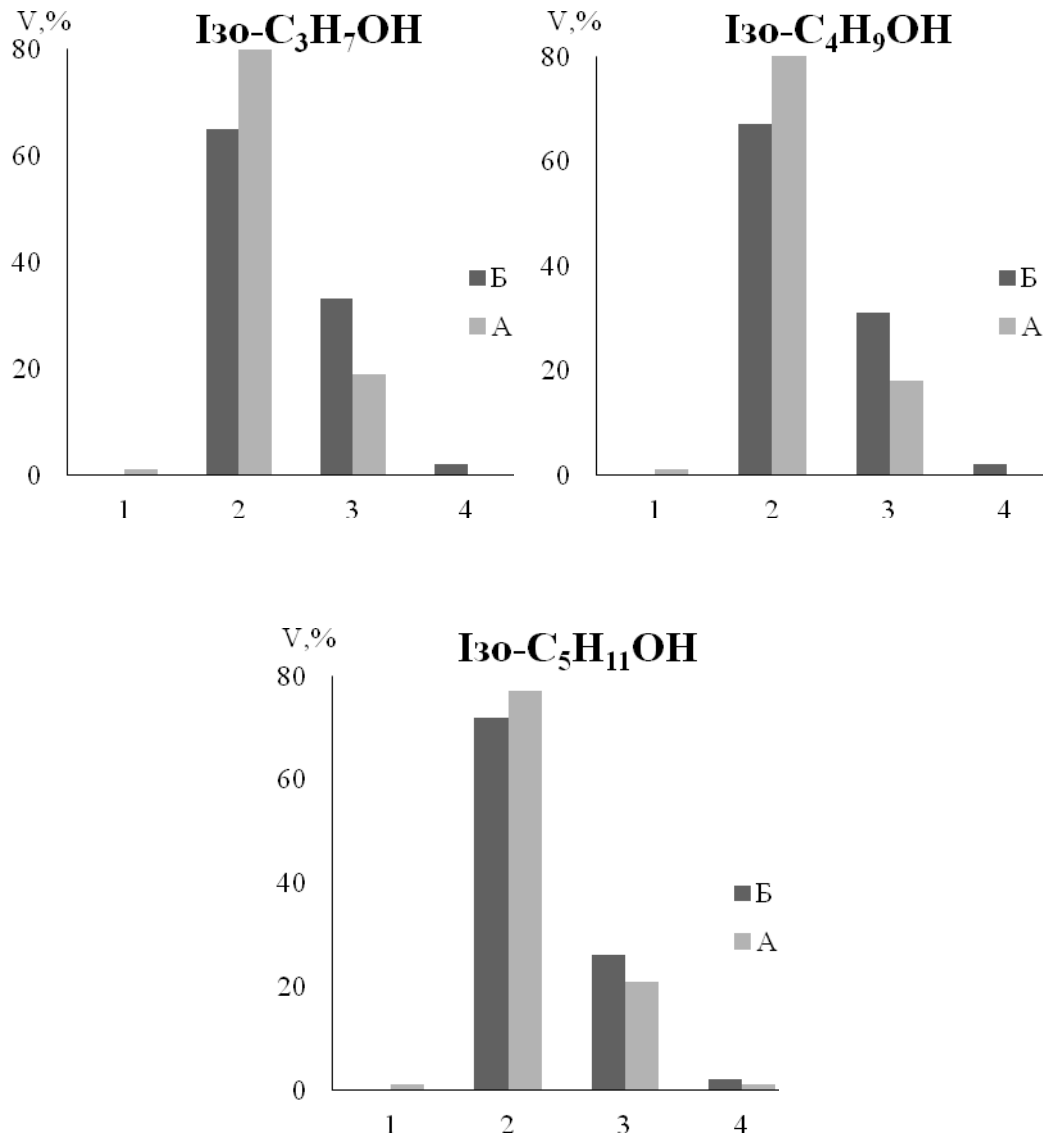


Рис. 3.5 Гранулометричний склад спиртовугільних суспензій бурого вугілля (Б) і антрациту (А) в нижчих аліфатичних спиртах (мм): 1)  $> 0,1$ ; 2)  $0,1-0,01$ ; 3)  $0,01-0,001$ ; 4)  $< 0,001$

Результати досліджень гранулометричного аналізу отримані лазерним седиментографом Mastersizer 2000 представлені у вигляді диференціальних кривих частинок бурого вугілля в нижчих аліфатичних спиртах на рис. 3.6 і 3.7. Дані наведені відповідно до об'єму, максимально відповідають реальному розподілу часток за фракціями.

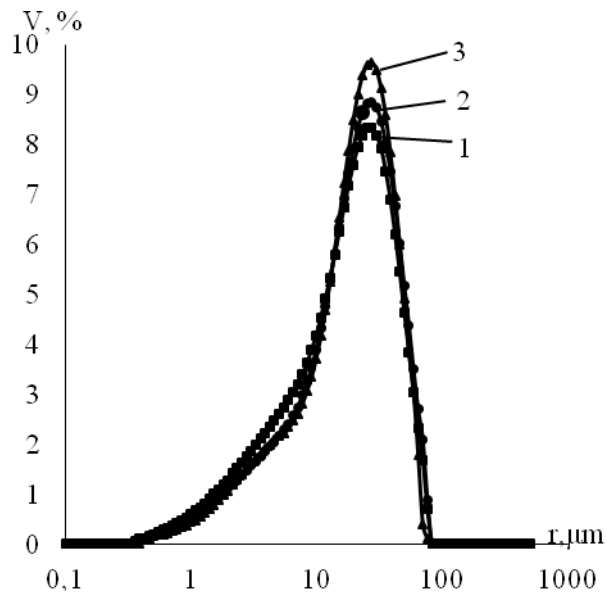


Рис. 3.6 Диференціальна крива розподілу частинок бурого вугілля в нижчих аліфатичних спиртах:

1–  $C_2H_5OH$ ; 2–  $n-C_3H_7OH$ ; 3–  $n-C_4H_9OH$

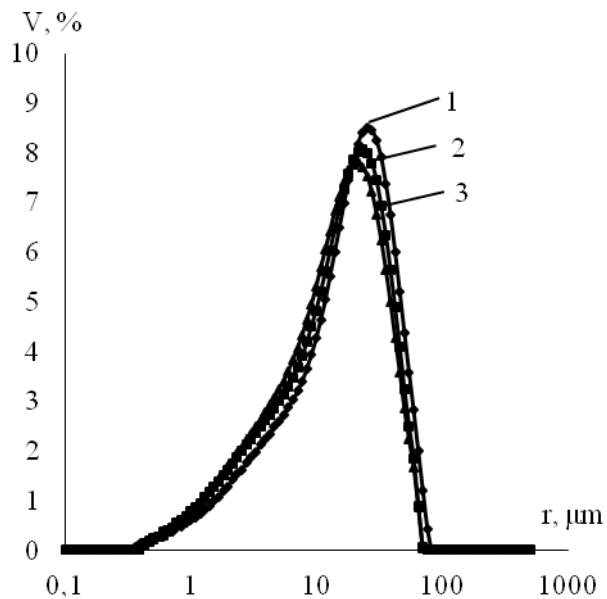


Рис. 3.7 Диференціальна крива розподілу частинок бурого вугілля в нижчих аліфатичних спиртах:

1–  $ізо-C_5H_{11}OH$ ; 2 –  $ізо-C_4H_9OH$ ; 3 –  $ізо-C_3H_7OH$



На рисунках 3.6 і 3.7 відображено криві розподілу часток за розміром. Вісь  $x$  – розмір часток, мкм, вісь  $y$  – відсотковий вміст (відповідно до кількості частинок). Диференційна крива ілюструє загальну картину і переважні у цьому зразку фракції. Зокрема, максимальна кількість часток на діапазон розмірностей (фракцій) 0,05-0,002 мм (50-2 мкм) та становить 84, 88 і 96 % для антрациту у етанолі, пропанолі, бутанолі відповідно, для бурого вугілля – 73, 75, 78 %.

### 3.3 Седиментаційна стійкість спиртовугільних суспензій

Швидкість седиментації частинок вугілля в спиртах буде визначатися відношенням різниці густин до в'язкості дисперсійного середовища, при інших постійних величинах. Тобто чим більша різниця густин частинок дисперсної фази (вугілля) і дисперсійного середовища (спирт), а також менша в'язкість, тим швидше буде відбуватися процес осадження. Слід відзначити, що розраховані значення швидкості седиментації частинок вугілля в спиртах за рівнянням Стокса, хоч і підтверджують схильність до осадження більш щільного вугілля, все ж відрізняються від експериментальних. Ці відмінності в загальному пов'язані зі структурними характеристиками вугілля. Наприклад пористість бурого вугілля в ряду метаморфізму найбільша, а густина найменша, крім того буре вугілля набухає в спиртах сильніше за інші.

Седиментація розбавлених суспензій, відповідно до закону Стокса, залежить від сили тяжіння, розміру і щільності частинок, в'язкості і щільності дисперсійного середовища. Крім перерахованих вище факторів седиментаційна стійкість концентрованих суспензій залежить від наявності просторової об'ємної структури. Така структура виникає в результаті утворення коагуляційних контактів між частинками через прошарок рідкого середовища. Коагуляційні структури відрізняються рухливістю частинок

одна щодо одної під дією невеликих навантажень. Більш глибокий процес коагуляції призводить до деформації прошарків середовища і безпосередньому контакту частинок [117]. У підсумку утворюються жорсткі агрегати з твердих частинок. Так як рушійною силою коагуляції є надлишкова поверхнева енергія, то основними факторами, що забезпечують стійкість суспензій, будуть ті, які знижують міжфазний поверхневий натяг. Ці фактори відносять до термодинамічних, вони зменшують ймовірність ефективних зіткнень між частинками, створюють потенційні бар'єри, що уповільнюють або навіть виключають процеси коагуляції. Чим менший міжфазний поверхневий натяг, тим ближче система до термодинамічної стійкості. Проте, це зовсім не означає, що в агрегативно нестійкою системі зі зменшенням міжфазного поверхневого натягу обов'язково знижується швидкість коагуляції, так як остання залежить, крім того, і від кінетичних факторів.

Коагуляційні структури виникають в результаті зчеплення частинок дисперсної фази через тонкі залишкові прошарки рідкого дисперсійного середовища. Частинки твердої фази, зважені в рідкому середовищі, взаємодіють Ван-дер-Ваальсовими силами зчеплення на найбільш ліофобній ділянці поверхні, найменш захищені сольватними оболонками середовища. Якщо ці ліофобні ділянки займають значну частину всієї поверхні частинки, то в результаті коагуляції виникають порівняно компактні агрегати – пластівці, які швидко осідають в звичайних умовах і утворюють рихлі осадки. Останні містять достатньо багато твердої фази по об'єму. Якщо ж ліофобні ділянки зосереджені тільки в окремих місцях, то зчеплення за такими центрами коагуляції сприяє утворенню суцільного досить рихлого каркасу – просторової сітки, яка і являє собою коагуляційну структуру. Утворення такої просторової сітки, яка займає собою весь об'єм системи, сприяє анізотричній, витягнутій формі частинок, а головне їх дисперсність, тобто велика кількість окремих первинних частинок в одиниці об'єму дисперсії, які

беруть участь в інтенсивному броунівському русі. Ділянки найбільшої кривизни на поверхні, є місцями, в яких дисперсійне середовище легше за все витісняється із проміжків між частинками, які зближуються, і сили притягання виявляються найбільшими.

Набухання глинистих мінералів та інших речовин в органічних середовищах досліджена в роботі [37], в якій автори намагалися встановити взаємозв'язок між величинами набухання і діелектричної проникності, проте не завжди спостерігається прямий взаємозв'язок між двома цими параметрами. Це свідчить про те, що набухання таких твердих фаз в органічних середовищах визначається не тільки їх діелектричної проникністю, але і залежить від інших факторів: полярності молекул, їх просторової конфігурації, будови, геометричного і енергетичного відповідності між молекулами органічних речовин і твердою поверхнею мінералу. Це як раз і підтверджується нашими експериментальними даними.

Слід зазначити, що розрахункові значення швидкості седиментації частинок вугілля в спиртах за рівнянням Стокса, хоча і підтверджують схильність до осадження більш щільного вугілля, все ж відрізняються від експериментальних. Ці відмінності в основному пов'язані зі структурними характеристиками вугілля. Наприклад, пористість бурого вугілля в ряду метаморфізму найбільш висока, а щільність найменша (табл. 3.2), крім того, буре вугілля набухає в спиртах сильніше за інші [118].

Зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала молекул спирту седиментація частинок вугілля сповільнюється, що характерно для вугілля всієї стадії метаморфізму.

У спиртах нормальної будови масовий відсоток осідання частинок трохи вище (рис. 3.8), ніж в ізоспиртах (рис. 3.9), за винятком н-пентанолу і ізопентанолу, у яких він слабо відрізняється. Залежно від здатності частинок вугілля осідати в спиртових середовищах, можна побудувати наступний ряд:

етанол, ізопропанол > н-пропанол, ізобутанол > н-бутанол, ізопентанол > н- пентанол.

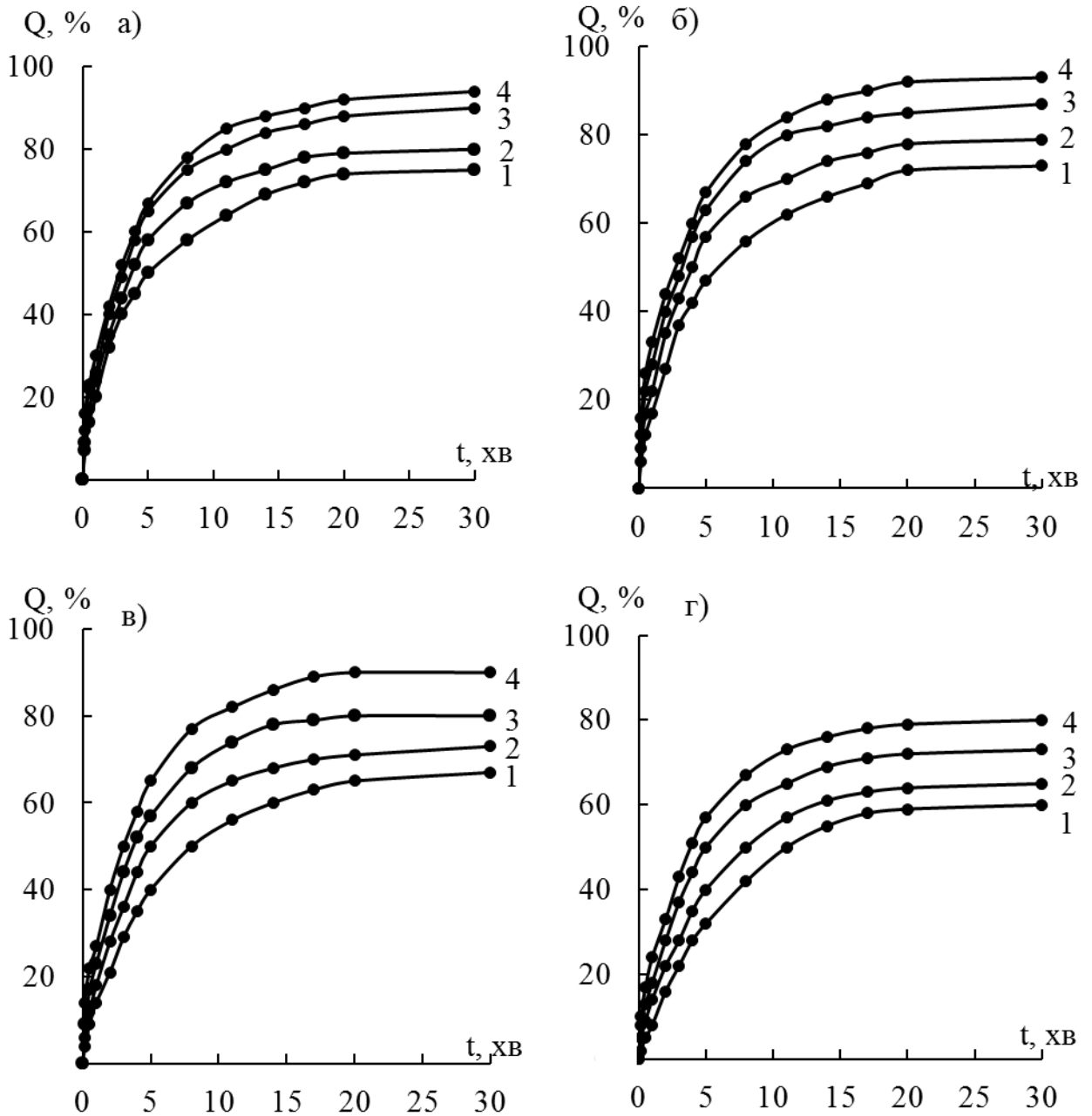


Рис. 3.8 Кінетичні криві седиментації частинок вугілля Б (1), ДГ (2), Т (3), А (4), в нижчих аліфатичних спиртах:

а)  $C_2H_5OH$ , б)  $n-C_3H_7OH$ , в)  $n-C_4H_9OH$ , г)  $n-C_5H_{11}OH$

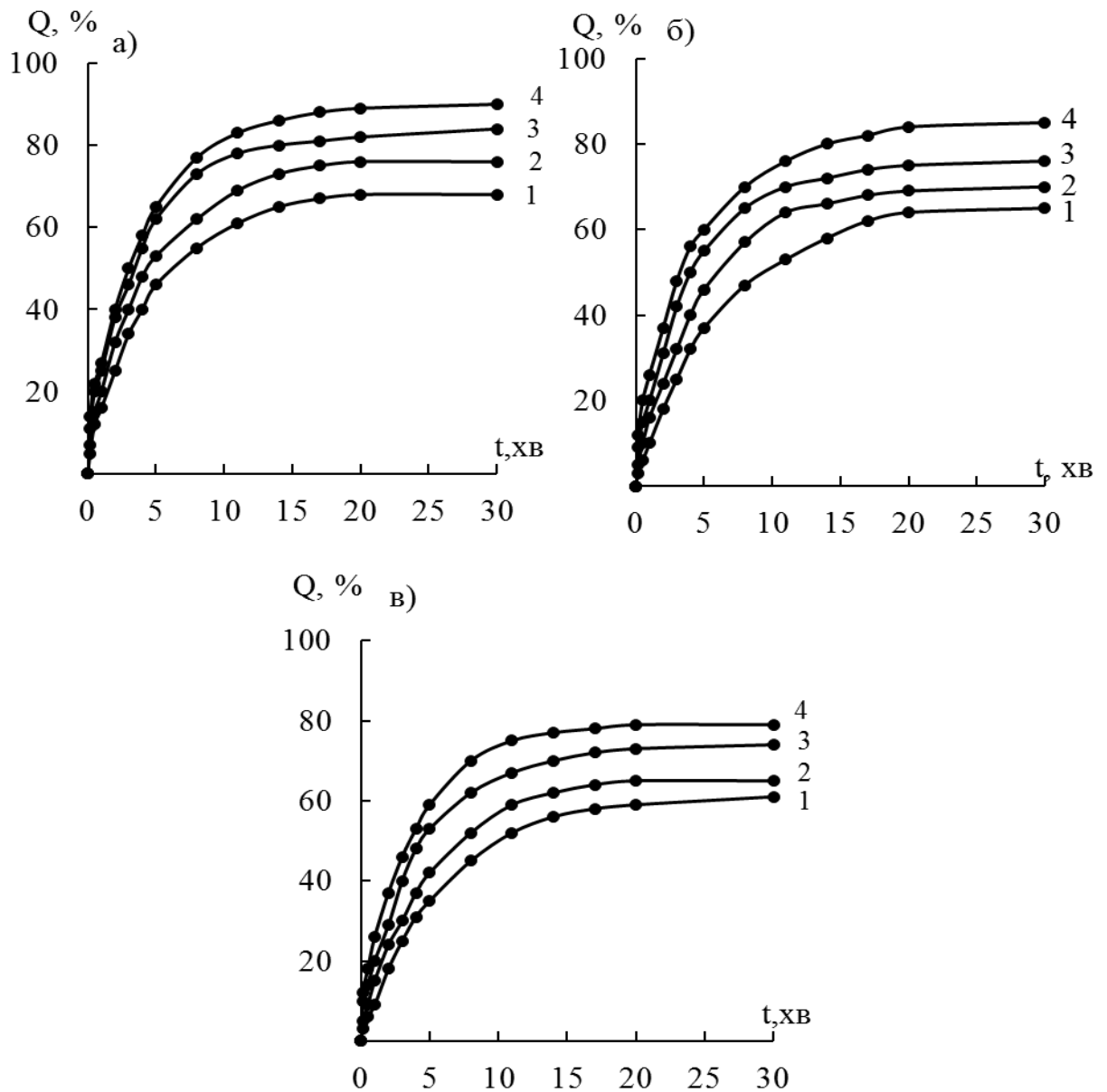


Рис. 3.9 Кінетичні криві седиментації частинок вугілля Б (1), ДГ (2), Т (3), А (4), в нижчих аліфатичних спиртах:

а)  $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , б)  $\text{iso-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , в)  $\text{iso-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ .

Розрахунок швидкості седиментації частинок вугілля за рівнянням (2.4) призводить до подібних результатів. Однак, крім суто фізичних параметрів, що входять в рівняння Стокса, на процес седиментації, мабуть, впливає характер взаємодії молекул спирту з частинками вугілля. У роботах [119-120] встановлено, що спирти розгалуженої будови адсорбуються на вугіллі

повільніше і в менших кількостях, при цьому ступінь набухання вугілля в ізоспиртах менше, ніж в спиртах нормального будови. Відбувається це тому, що розгалужені молекули ізоспиртів стикаються зі стеричними труднощами при проникненні в пори вугілля.

Седиментаційна стійкість концентрованих суспензій, на відміну від розбавлених, сильно залежить від взаємодії між частинками через прошарок рідкого середовища. Такі взаємодії в основному визначаються електростатичними силами і силами Ван-дер-Ваальса. Особливий вплив на Ван-дер-Ваальсові взаємодії мають поверхневий натяг твердих тіл, і поверхневий (міжфазний) натяг на межі поділу фаз тверде тіло-рідина. Виходячи з термодинамічних міркувань, за однакової величини поверхневого натягу твердого тіла і рідкого середовища, сили тяжіння між частинками прагнуть до нуля, при цьому в седиментаційному об'ємі концентрованих суспензій повинен спостерігатися екстремум. Необхідно сказати, що поверхня вугілля не є гомогенною, тобто на ній є як гідрофільні, так і гідрофобні ділянки. При чому гідрофільно-гідрофобні властивості поверхні вугілля залежать не тільки від його мінералогічного складу, але і від ступеня окислення. Отже, седиментаційний об'єм концентрованих спиртовугільних суспензій в значній мірі буде визначатися властивостями поверхні частинок вугілля. Дані, отримані в роботі [121-122] вказують на те, що в органічних рідинах поверхневий натяг частинок вугілля змінюється в межах 30-45 мДж/м<sup>2</sup>, а в водному середовищі 68-70 мДж/м<sup>2</sup>. При цьому вугілля проявляє подвійну природу: в органічних рідинах він поводить себе як гідрофобне тіло, а в воді як гідрофільне. Речовини з гомогенною поверхнею, наприклад порошки деяких полімерів, на відміну від вугілля, характеризуються тільки одним значенням поверхневого натягу, незалежно від полярності дисперсійного середовища [123].

У результаті визначення седиментаційного об'єму концентрованих спиртовугільних суспензій в залежності від природи спирту було

встановлено, що стійкість суспензій зростає зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала молекул спирту. Значення коефіцієнта стійкості виявляють однакову тенденцію, у суспензій, приготовлених з використанням ізоспиртів вони вище, ніж у систем отриманих із застосуванням спиртів нормальної будови. Така залежність спостерігається як при  $St=40\%$  (табл. 3.3), так і при  $St=50\%$  (табл. 3.4).

Таблиця 3.3

Коефіцієнт стійкості концентрованих спиртовугільних суспензій при  $St=40\%$

Спирт	Б	ДГ	Г	А
	$K_s$			
$C_2H_5OH$	0,208	0,380	0,500	0,568
$n-C_3H_7OH$	0,200	0,333	0,468	0,520
$izo-C_3H_7OH$	0,213	0,368	0,480	0,547
$n-C_4H_9OH$	0,173	0,233	0,387	0,453
$izo-C_4H_9OH$	0,188	0,313	0,433	0,480
$n-C_5H_{11}OH$	0,133	0,200	0,333	0,427
$izo-C_5H_{11}OH$	0,160	0,213	0,367	0,440

Проте, з підвищенням концентрації дисперсної фази спиртовугільних суспензій їх стійкість підвищується за рахунок утворення просторового каркасу з частинок в дисперсійному середовищі. Як зазначалося, у розведених спиртовугільних суспензій, отриманих із застосуванням спиртів розгалуженої будови, швидкість седиментації частинок нижча ніж в разі застосування спиртів нормальної будови. Для концентрованих

спиртовугільних суспензій характерна зворотна залежність, більш стійкими є системи, приготовлені в спиртах нормальної будови. Така відмінність пов'язана з тим, що в розбавлених суспензіях реалізується тільки взаємодія між окремими частинками і дисперсійним середовищем (відповідно до закону Стокса), а в концентрованих — частки взаємодіють не тільки з дисперсійним середовищем, а й між собою.

Таблиця 3.4

Коефіцієнт стійкості концентрованих спиртовугільних суспензій при  
Ст=50 %

Спирт	Б	ДГ	Т	А
	$K_s$			
$C_2H_5OH$	0,167	0,180	0,353	0,467
н- $C_3H_7OH$	0,133	0,168	0,333	0,420
ізо- $C_3H_7OH$	0,160	0,180	0,347	0,453
н- $C_4H_9OH$	0,107	0,133	0,280	0,347
ізо- $C_4H_9OH$	0,120	0,147	0,320	0,393
н- $C_5H_{11}OH$	0,053	0,100	0,233	0,320
ізо- $C_5H_{11}OH$	0,080	0,120	0,267	0,333

При використанні води для приготування концентрованих суспензій вугілля, седиментаційний об'єм осаду відділений чіткою межею від верхнього шару абсолютно прозорим дисперсійним середовищем. У середовищі етанолу та ізопропанолу спостерігаються подібні процеси, однак тенденція до агрегації частинок виражена слабше, оскільки утворені осадки ущільнюються до меншого об'єму. Це пов'язано з тим, що вже в процесі



осідання утворюється коагуляційна структура і більш дрібні агрегати частинок захоплюються більшими, так що суспензія осідає у вигляді суцільної просторової сітки (так звана структурна седиментація). При переході від н-пропанолу до н-пентанолу спостерігається розмита межа з зваженими частинками, що вказує на неструктурний механізм седиментації. Частинки таких суспензій осідають незалежно один від одного без утворення просторової структури до тих пір, поки не досягнуть межі осаду, що піднімається в міру накопичення частинок. Необхідно також відзначити, що седиментаційний об'єм осадів, що утворюється у концентрованих спиртовугільних суспензій значно більш рихлий, ніж у водовугільних суспензій, що може бути пов'язано з набуханням вугілля [124-125]. Одним з важливих чинників стійкості суспензій вважається електростатичний фактор, який полягає в зменшенні міжфазного натягу внаслідок виникнення подвійного електричного шару на поверхні частинок відповідно до рівнянням Ліпмана. При цьому формування однойменних зарядів на поверхні частинок дисперсної фази має запобігати їх агрегуванню в дисперсійному середовищі. З іншого боку роль електростатичного фактору в стійкості спиртовугільних суспензій знижується при переході від етанолу до пентанолу, оскільки електрокінетичні явища майже не спостерігаються в середовищах з малою діелектричною проникністю. Більш вираженим є вплив фізико-хімічних властивостей спиртів на стійкість концентрованих спиртовугільних суспензій, а саме поверхневого натягу і діелектричної проникності. Як було встановлено, найбільш стійкими є такі суспензії, у яких поверхневий натяг дисперсійного середовища прагне до поверхневому натягу вугілля, а різниця полярностей між дисперсною фазою і дисперсійним середовищем зменшується.

Доведено, що седиментація частинок вугілля в спиртових середовищах у розбавлених суспензій підкоряється закону Стокса, в разі концентрованих

спиртовугільних суспензій седиментація відбувається за рахунок взаємодії між частинками через прошарок рідкого середовища [126].

### 3.4 Реологічні властивості висококонцентрованих спиртовугільних суспензій

Реологічні характеристики суспензій в основному визначаються концентрацією твердої фази, її гранулометричним складом і формою частинок, а також характером міжчастинкових взаємодій.

Істотні відмінності в структурі і природі поверхні вугілля різної стадії метаморфізму призводять до різного роду взаємодій між дисперсною фазою і дисперсійним середовищем в паливних дисперсних системах. Взаємодія дисперсійного середовища з гетерогенної поверхнею вугілля буде по-різному відображатися на процесах структуроутворення.

Зі збільшенням концентрації твердої фази в системі відбувається зміна властивостей високодисперсних систем аж до досягнення певної критичної концентрації, при якій різко збільшуються характеристики міцності систем. У міру підвищення концентрації дисперсної фази зростає структурна в'язкість суспензії внаслідок збільшується число контактів і зростають сили зчеплення. Це призводить до утворення більш щільної просторової структурної сітки в системі і закономірно, що чим більша концентрація твердої фази в суспензії, тим інтенсивнішими стають взаємодії між частинками.

Враховуючи дещо меншу здатність спиртів до асоціації, порівняно з молекулами води, а також кластерну адсорбцію молекул води на поверхні графіту (на відміну від спиртів), варто відзначити, що міжмолекулярні взаємодії також впливатимуть на реологічні властивості суспензій вугілля. В спиртовому середовищі при збільшенні алкільного радикалу зменшується ступінь молекулярної асоціації, оскільки вуглеводнева частина молекули

спирту, зазвичай, знижує реакційну здатність гідроксильної групи. Відповідно енергія зв'язку молекул спирту з поверхнею вугілля повинна бути менша, ніж між собою, що призводить до менш однорідного розподілу частинок вугілля в порівнянні з водним середовищем і до росту в'язкості спиртовугільних суспензій.

Для дослідження реологічних властивостей спиртовугільних суспензій, були приготовлені системи наступного складу:

$$C_T (\text{вугілля}) \% + C_{\text{дисп. середовище}} \%$$

При розгляді реологічних характеристик спиртовугільних суспензій на основі низькозольного антрациту і нижчих аліфатичних спиртів (табл. 3.5) можна зробити висновок, що відмінності в параметрах незначні. Тому подальші дослідження проводили на вугіллі зольністю 5,8 %.

Таблиця 3.5.

Реологічні характеристики спиртовугільних суспензій антрациту  
(55 % А+ 45 %  $C_{\text{дисп. середовище}}$ ) різної зольності

Зольність,	$\eta$ , Па·с	$\Delta \bar{\eta}$ , Па·с	$\tau$ , Па
$C_2H_5OH$			
1,5 %	0,36	$0,36 \pm 0,01_{0,95}$	5,43
5,8%	0,39	$0,39 \pm 0,01_{0,95}$	5,88
10,4%	0,42	$0,42 \pm 0,01_{0,95}$	6,33
н- $C_3H_7OH$			
1,5 %	0,42	$0,42 \pm 0,01_{0,95}$	6,33
5, 8%	0,45	$0,45 \pm 0,01_{0,95}$	6,78
10,4%	0,48	$0,48 \pm 0,01_{0,95}$	7,24

Вивчення впливу нижчих спиртів ряду  $C_2-C_5$  на ефективну в'язкість суспензій вугілля при різних концентраціях дисперсної фази ( $C_T$ , мас. %)

показало, що в ряду метаморфізму, при переході від бурого вугілля до антрациту, відбувається зниження в'язкості у всьому дослідженому діапазоні швидкостей зсуву, тобто можна отримувати більш концентровані спиртовугільні суспензії на основі антрациту в порівнянні з іншими марками вугілля при збереженні допустимих значень ефективної в'язкості 1,0-2,0 Па·с.

Ще однією важливою особливістю, характерною для вугілля всього ряду метаморфізму, є те, що суспензії, отримані із застосуванням ізоспиртів, характеризуються меншою в'язкістю, ніж суспензії, отримані із застосуванням нормальних спиртів. У деяких роботах таку залежність пов'язують зі ступенем набухання вугілля в спиртах [123-124]. Наприклад, в [120] встановлено, що ступінь набухання вугілля в ізоспиртах вище, ніж в нормальних спиртах. Дані роботи [118] вказують на зменшення набухання вугілля в органічних розчинниках з підвищенням стадії метаморфізму. Дійсно, знаючи ефективний діаметр молекул води і етанолу, який дорівнює 0,26 і 0,58 нм, і з огляду на дані табл. 3.2, можна побачити, що діаметр пор вугілля марки Б набагато вище, ніж вугілля марки А, отже набухання бурого вугілля в спиртах буде більше. Розглядаючи залежність напруги зсуву і в'язкості спиртовугільних суспензій від фізичних властивостей нижчих спиртів, можна зробити висновок про те, що підвищення динамічної в'язкості і дипольного моменту, а також зниження діелектричної проникності при збільшенні довжини вуглеводневого радикала спиртів призводить до підвищення значень зазначених реологічних параметрів.

Причому така залежність характерна для всіх спиртовугільних суспензій, отриманих як на основі нормальних, так і ізоспиртів (табл. 3.6 - 3.7), тобто на основі вугілля марки А (в порівнянні з іншими видами вугілля) можна отримувати більш концентровані суспензії при збереженні допустимих значень ефективної в'язкості 1,0-1,5 Па·с [127-130].

Таблиця 3.6.

В'язкість спиртовугільних суспензій при застосуванні спиртів нормальної будови

Спирт	Марка вугілля	C <sub>T</sub> , %				
		30	35	40	45	55
		η, Па·с				
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Б	0,19	0,48	1,27	–	–
	ДГ	–	0,40	0,60	1,53	–
	Т	–	0,20	0,30	0,86	2,50
	А	–	0,17	0,19	0,26	0,39
н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	Б	0,31	0,57	1,92	–	–
	ДГ	–	0,43	0,66	1,73	–
	Т	–	0,30	0,43	1,00	–
	А	–	0,21	0,26	0,30	0,45
н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	Б	0,51	0,65	2,13	–	–
	ДГ	–	0,56	0,79	2,12	–
	Т	–	0,46	0,63	1,39	–
	А	–	0,27	0,35	0,45	1,67
н-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	Б	0,61	0,82	2,35	–	–
	ДГ	–	0,73	1,86	2,39	–
	Т	–	0,66	1,33	1,59	–
	А	–	0,71	0,84	0,97	2,25

Необхідно вказати, що суспензії, приготовлені в середовищі етанолу і ізопропанолу – мало відрізняються по в'язкості у всьому діапазоні досліджених концентрацій.

Залежність між в'язкістю суспензій і набуханням вугілля у воді і метанолі, з'ясована в [131], також доводить, що спиртовугільні суспензії мають більші значення в'язкості, ніж водовугільні. Встановлена залежність впливу ізоспиртів на в'язкість суспензій вугілля добре корелює зі зміною поверхневого натягу, яке у ізоспиртів менше, ніж у спиртів нормальної будови (табл. 2.2).

Таблиця 3.7.

## В'язкість спиртовугільних суспензій при застосуванні ізоспиртів

Спирт	Марка вугілля	C <sub>r</sub> , %				
		30	35	40	45	55
		η, Па·с				
ізо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	Б	0,22	0,50	1,74	–	–
	ДГ	–	0,37	0,56	1,55	–
	Т	–	0,23	0,34	0,93	
	А	–	0,19	0,23	0,28	0,40
ізо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	Б	0,43	0,63	1,99	–	–
	ДГ	–	0,52	0,69	2,00	–
	Т	–	0,39	0,53	1,27	–
	А	–	0,23	0,29	0,39	0,51
ізо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	Б	0,56	0,72	2,26	–	–
	ДГ	–	0,66	1,66	2,26	–
	Т	–	0,56	0,99	1,49	–
	А	–	0,58	0,64	0,76	1,93

За впливом нижчих спиртів на зростання ефективної в'язкості спиртовугільних суспензій на основі вугілля різної стадії метаморфізму можна побудувати наступний ряд: н-пентанол > ізопропанол > н-бутанол > ізобутанол > н-пропанол > етанол.

Отже, менші значення в'язкості спиртовугільних суспензій, приготовлених на основі ізоспиртів (в порівнянні з нормальними спиртами), можуть бути пов'язані з процесами кращого змочування поверхні вугілля, а відповідно більш рівномірного розподілу частинок за обсягом. Загалом же в'язкість спиртовугільних суспензій, приготованих на основі вугілля різної стадії метаморфізму, зростає в міру збільшення довжини вуглеводневої радикала спиртів [90].

### 3.5 Вплив диспергатора на динамічну в'язкість спиртовугільних суспензій

Отримання висококонцентрованих дисперсних систем спиртовугільних суспензій з необхідними фізико-хімічними властивостями можливе при досягненні бімодального гранулометричного складу частинок, а також зі застосуванням ПАР в якості диспергаторів і стабілізаторів [79,90,119-120].

В наш час в колоїдній хімії переважають такі види структуроутворення: коагуляційний і кристалізаційний. При першому відбувається взаємодія частинок тільки завдяки дальнодіючим Ван-дер-Ваальсовим силам притягання при обов'язковому збереженні рідкого прошарку між частинками, тобто без безпосереднього контакту частинок. При другому – структуроутворення відбувається або за рахунок утворення просторових сіток, або внаслідок утворення відокремлених частинок (глобул) із молекул полімеру, які називають надмолекулярними структурами. При цьому зовсім не розглядають слабкі сили зчеплення і закономірності взаємодій частинок. Вважається, що в концентрованих розчинах довгі молекули полімеру розгортаються і упаковуються в форми фібрилярного типу. При цьому як величина в'язкості, так і енергія активації в'язкої течії концентрованих розчинів залежить тільки від розмірів і взаємодій ланок полімеру.

Відомо, що формування однойменних зарядів на поверхні частинок

запобігає їх агрегування в дисперсійному середовищі, що виражається в зміні значень електрокінетичного потенціалу ( $\zeta$ ) [132]. Природно, що електрокінетичні явища, поряд з процесами адсорбції і змочування, є однією із складових, яка впливає на поведінку реології дисперсних систем. Однак якщо в водних середовищах значення  $\zeta$ -потенціалу частинок вугілля коливаються в межах - (30-50) мВ [133], то в органічних середовищах, зокрема спиртах вони значно менше і складають - (9-16) мВ [134]. Електрокінетичні явища майже не спостерігаються в рідких середовищах з дуже малою діелектричної проникності, в яких не відбувається помітної дисоціації функціональних груп [135]. Мабуть, в середовищі спиртів відбувається блокування здатних до іонізації поверхневих функціональних груп за рахунок адсорбції молекул спирту на поверхні частинок вугілля. Отже, зниження полярності дисперсійного середовища призводить до ослаблення взаємного електростатичного відштовхування частинок вугілля, що викликає агрегування і підвищення міцності спиртовугільних суспензій.

Дисоціація функціональних груп залежить від рН дисперсійного середовища, тому основними потенціалвизначальними іонами для вугілля при рН <3,5 є  $H^+$ -іони. Зростання рН веде до збільшення дисоціації карбоксильних груп, частково властивих вугіллю внаслідок його походження з органічних залишків, а також утворених при поверхневому окисненні під впливом атмосферного  $O_2$ . Депротонування поверхні зі зростанням рН дисперсійного середовища викликає перезарядження поверхні вугілля та зсув  $\zeta$ -потенціалу в негативну область.

Наведені криві зміни  $\zeta$ -потенціалу (рис. 3.10-3.11) для вихідних зразків антрациту і бурого вугілля показують, що ізоелектрична точка для бурого вугілля лежить у більш кислій області (рН  $\approx$ 3,5), ніж для антрациту (рН  $\approx$ 4,5).



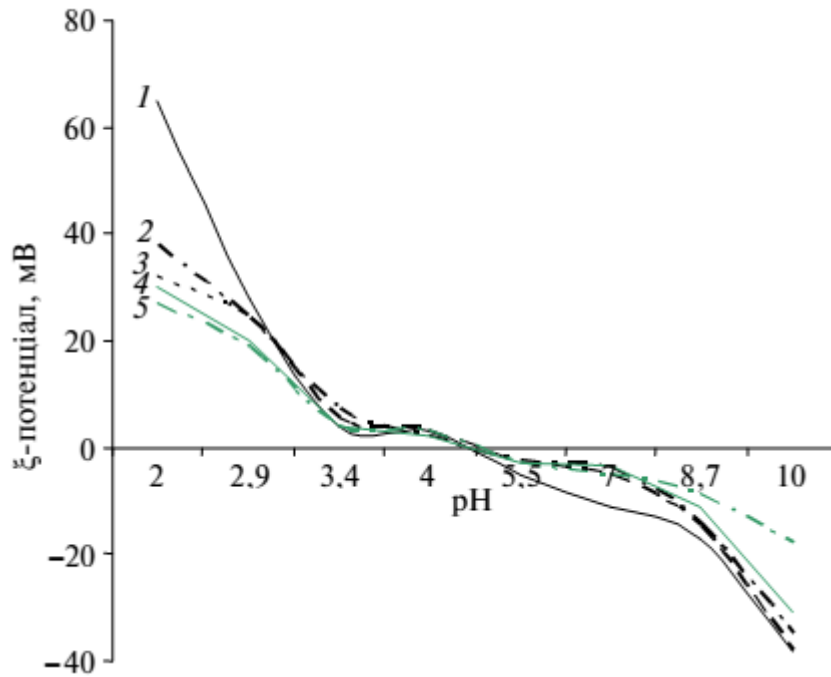


Рис. 3.10 Зміна  $\xi$ -потенціалу частинок антрациту залежно від складу дисперсійного середовища як функція рН дисперсійного середовища: 1 – вода, 2 – етанол, 3 – ізопропанол, 4 – ізобутанол, 5 – н-пропанол

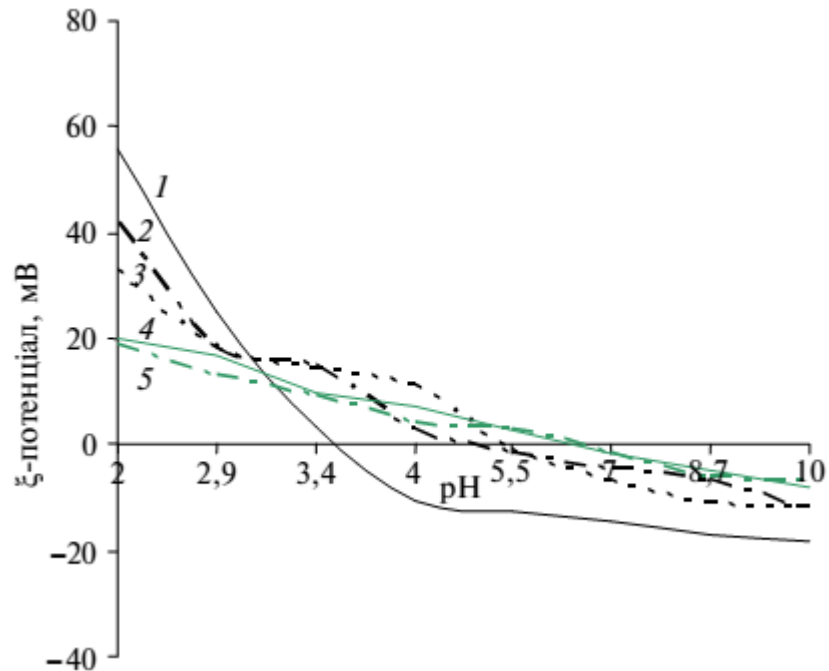


Рис. 3.11 Зміна  $\xi$ -потенціалу частинок бурого вугілля залежно від складу дисперсійного середовища як функція рН дисперсійного середовища: 1 – вода, 2 – етанол, 3 – ізопропанол, 4 – ізобутанол, 5 – н-пропанол

Це пояснюється тим, що в сильнокислому середовищі зростає дисоціація мінеральної складової вугілля, а зольність бурого вугілля на порядок вища (30-40 %), ніж в антрациту (3-20 %).

У бінарних водно-спиртових сумішах величина  $\epsilon$ , що визначає дисоціацію, знижується, як і вплив гідратації та сольватації. Відповідно, зменшується й негативний заряд поверхні (рис. 3.10-3.11). Значною мірою цей ефект може маскуватися наявними у вугіллях неорганічними компонентами.

Поверхня бурого вугілля містить більше кислотних груп [136]. Додавання спиртів у дисперсійну фазу істотно знижує абсолютну величину  $\xi$ -потенціалу як у сильнокислій, так і в сильнолужній областях, причому це зниження тим істотніше, чим більша довжина вуглецевого радикалу спирту. Така дія зумовлена тим, що діелектрична проникність ( $\epsilon$ ) досліджених спиртів становить величини від 25,1 для етанолу до 16,3 для ізобутанолу, тобто істотно нижча, ніж для води (78,3). Зниження діелектричної проникності дисперсійного середовища веде до зменшення дисоціації поверхневих активних груп, що знижує поверхневий заряд [137].

Реологічні характеристики суспензій в основному визначаються концентрацією твердої фази, її гранулометричним складом і формою частинок, а також характером міжчастинкових взаємодій. Інтенсивність взаємодій між частинками залежить також від природи дисперсної фази і дисперсійного середовища. Тому на першому етапі роботи визначали найбільш ефективний реагент-диспергатор, який сприяв отриманню спиртовугільних суспензій (СВС) з максимальною концентрацією дисперсної фази ( $C_T$ , % мас.) і мінімальною в'язкістю. Були приготовлені спиртовугільні суспензії наступного складу:

$$\% C_T (\text{вугілля}) + 0,5 \% C_{\text{дисп.}} + \% C_{\text{дисп. середовище}} (85 \% C_2H_5OH + 15 \% H_2O).$$

Згідно з даними табл. 3.8, найменшою ефективною в'язкістю характеризуються суспензії при використанні реагенту-диспергатора з концентрацією 0,5 % мас., незалежно від його хімічної природи і молекулярної маси. При менших концентраціях реагенту захисний адсорбційний шар ПАР навколо частинок вугілля в дисперсійному середовищі не запобігає утворенню агрегатів. Підвищення ж концентрації реагенту сприяє зв'язуванню молекул дисперсійного середовища. Оскільки спиртовугільні суспензії, отримані з додаванням диспергаторів Ол і С-5, характеризуються найменшою в'язкістю в порівнянні з іншими реагентами, подальші дослідження проводилися саме з його застосуванням.

Таблиця 3.8

Вплив концентрації диспергатора на динамічну в'язкість водо-етанолових суспензій вугілля

Марка вугілля	C <sub>дисп</sub> %,	Марка диспергатора				
		Т-45	ОП-10	АФ	С-5	Ол
		η <sub>ef</sub> , Па·с				
Б (C <sub>T</sub> = 45 %)	0,1	1,34	1,46	2,60	1,20	1,36
	0,5	0,95	1,20	1,80	0,67	0,76
	1,0	2,10	2,25	3,40	1,80	1,66
А (C <sub>T</sub> = 62 %)	0,1	1,25	1,32	1,70	1,10	1,46
	0,5	0,92	0,94	2,60	0,90	0,96
	1,0	1,70	2,20	3,80	1,22	1,87

Криві текучості водо-етанолових суспензій на основі антрациту і бурого вугілля (рис. 3.12) мають вигляд, характерний для псевдопластичних рідин.

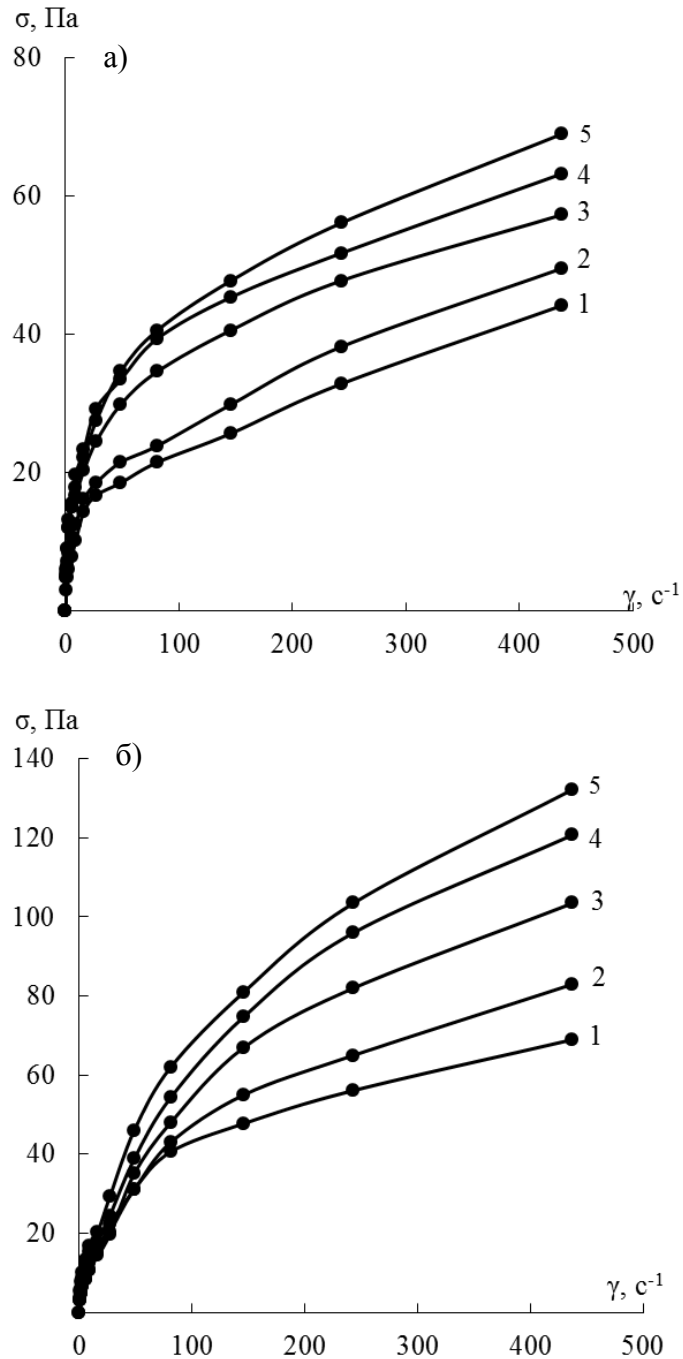


Рис. 3.12 Криві текучості спиртовугільних суспензій антрациту (а) та бурого вугілля (б) з різними диспергаторами: 1– Ол; 2 – С-5; 3 – ОП-10; 4 – Т-45; 5 – АФ.

При цьому СВС, отримані із застосуванням диспергаторів Ол і С-5, також характеризуються меншими значеннями напруги зсуву і в'язкості, у всьому досліджуваному діапазоні швидкостей зсуву в порівнянні з іншими реагентами. Така залежність вказує на зниження міцності структури суспензій в ряду реагентів: Ол < С-5 < ОП-10 < Т-Х45 < АФ. Слід зазначити, що застосування диспергаторів Ол і С-5 хоча і дозволяє отримувати водо-етанолових суспензій (ВЕС) з достатньо високою концентрацією дисперсної фази і прийнятною в'язкістю, однак не дає можливості довго зберігати таке паливо – розшарування відбувається протягом доби [138].

### 3.6 Вплив механоактивації на отримання текучих висококонцентрованих спиртовугільних суспензій

При механохімічній обробці вугілля під час помелу необхідно застосувати реагенти (диспергатори), що дозволяють в досить широких межах впливати на будову поверхневих шарів і хімічні властивості поверхні твердої фази, такими реагентами є диспергатори. Введення реагентів забезпечує формування електростатичного бар'єру, а також утворення адсорбційних шарів ПАР, що створюють стеричні перешкоди коагуляції частинок твердої фази в суспензії [139-140].

Для отримання висококонцентрованих суспензій вугілля найчастіше застосовують технологію двостадійного «мокрого» помелу, коли в одному млині здійснюють грубодисперсний, а в іншому — високодисперсний помел вугілля. Цю технологію було масштабно досліджено на дослідно–промисловому комплексі Белово-Новосибірськ у 1989 р. [23].

Технології приготування ПДС на основі вугілля та рідких органічних відходів перебувають на стадії розробки. Якщо дисперсійним середовищем є спирти, ці технології принципово не відрізняються від технологій отримання висококонцентрованого палива на основі вугілля, однак у разі застосування

високов'язких органічних середовищ потрібні інші підходи. Загалом можна виділити два підходи до приготування ПДС на основі вугілля та рідких органічних середовищ. Перший спосіб ґрунтується на приготуванні висококонцентрованого вугільного палива з подальшим додаванням органічних відходів, хімічних реагентів та необхідної кількості тонкомеленого вугілля. Другий спосіб полягає в отриманні тонкомеленого вугілля та безпосереднього змішування з органічними відходами й хімічними реагентами в потужних кавітаторах або колоїдних млинах.

Ми запропонували наступну технологічну схему приготування ПДС на основі вугілля та рідких органічних відходів (рис. 3.13).



Рис. 3.13 Технологічна схема приготування висококонцентрованої суспензії на основі вугілля і рідких органічних речовин

Колоїдний млин використовують для мокрого надтонкого подрібнення. Він складається зі статора і ротора, що обертається з окружною швидкістю до 100 м/с. Агрегування частинок не відбувається, тому що подрібнення в колоїдному млині проводять завжди в рідкому середовищі [141].

Внаслідок використання колоїдного млина спостерігається зростання в'язкості та напруги зсуву для усіх дисперсних систем на основі вугілля і нижчих аліфатичних спиртів (табл.3.9). Проте значення цих показників не перевищує необхідні для технологічного застосування – 1,5 Па·с.

Таблиця 3.9

Реологічні характеристики вугільних дисперсних систем на основі нижчих аліфатичних спиртів (52 % ДГ +0,5 % Ол+ 47,5 %  $C_nH_{2n+1}OH$ ) до і після гомогенізації

Дисперсійне середовище	До колоїдного млина		Після колоїдного млина	
	$\tau$ , Па	$\eta$ , Па·с	$\tau$ , Па	$\eta$ , Па·с
$C_2H_5OH$	5,37	0,59	7,76	0,86
н- $C_3H_7OH$	7,76	0,86	10,75	1,19
н- $C_4H_9OH$	8,36	0,93	10,75	1,19

Після використання колоїдного млина спостерігається зміна гранулометричного складу суспензії (рис. 3.14). Як відомо для отримання стійких дисперсних систем необхідний бімодальний характер розподілу частинок за розмірами. Вміст частинок діаметром менше 60 мкм в суспензії прямого спалення повинен складати не менше 30-40 % згідно Н.Б. Ур'єву [23]. При використанні тільки шарового млина спостерігається, що вище вказаних частинок менше 10 %. Після використання колоїдного млина кількість даних частинок зростає до 30 %.

Коагуляційні структури висококонцентрованих суспензій вугілля

володіють здатністю після механічного руйнування знову відновлювати свою міцність. Умовою відновлення коагуляційних структур СВС є не надто висока міцність структури і її здатність до значних залишкових деформацій і наявності колоїдно-дисперсної фракції частинок, які інтенсивно беруть участь у тепловому русі.

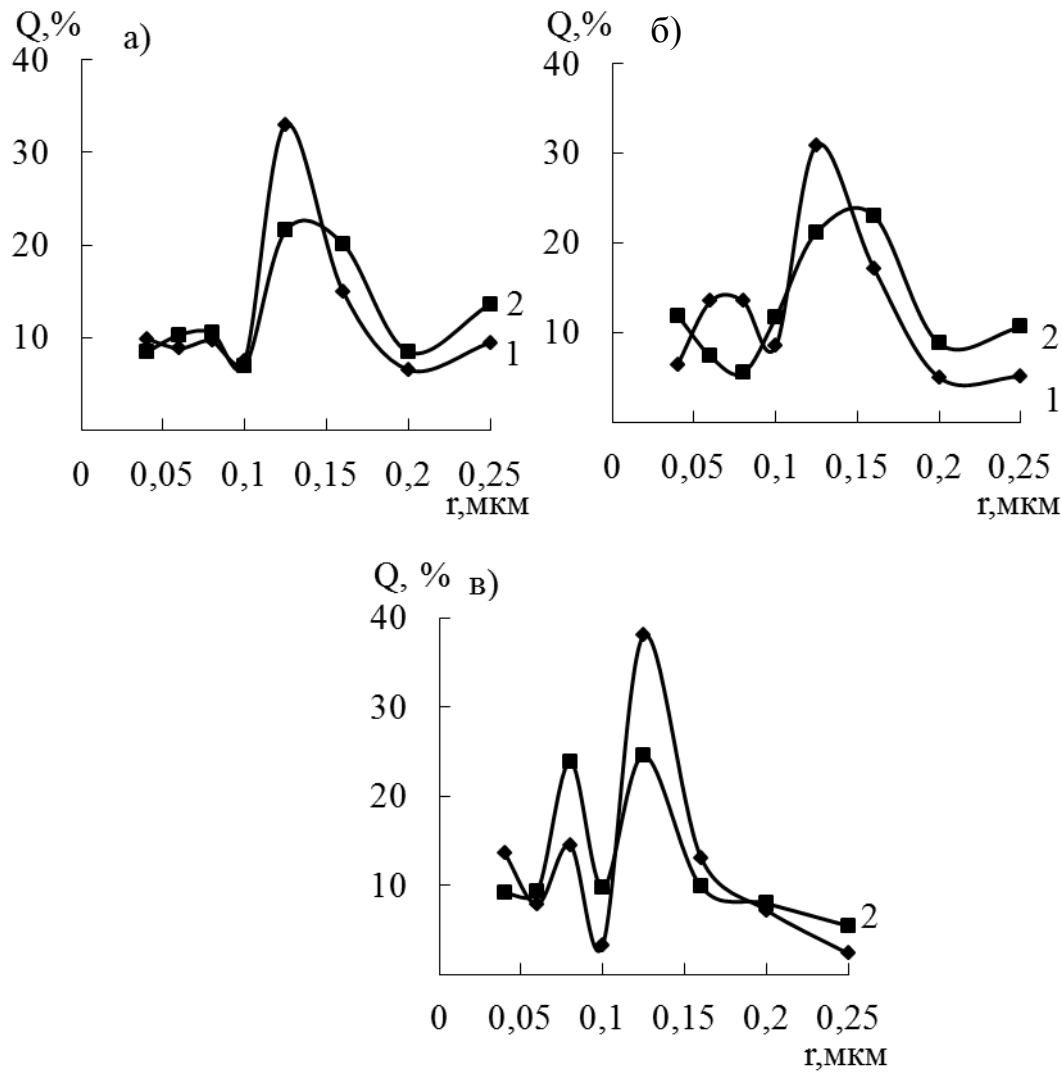


Рис.3.14 Розподіл частинок залежно від розмірів до (1) і після (2) колоїдного млина в нижчих аліфатичних спиртах:

а) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; б) n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH; в) n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH.

При проведенні досліджень, встановлено, що структура спиртовугільних суспензій може з часом відновлюватися після їх руйнування в результаті



механічної дії. Під час цього відбувається розривання контактів між частинками дисперсної фази, а після зняття навантаження завдяки рухливості дисперсійного середовища і броунівського руху частинок твердої фази ці контакти відновлюються.

Тиксотропію досліджуваних систем виявляли при зменшенні в'язкості з часом при накладанні механічної дії і поступовому зростанні в'язкості після зняття навантаження. Як показали проведені дослідження залежності напруги зсуву від швидкості деформації зсуву для суспензій на основі вугілля і нижчих аліфатичних спиртів спостерігається відновлення коагуляційної структури після зняття навантаження.

На гістерезисних кривих текучості (рис. 3.15-3.17) після використання колоїдного млина спостерігається зменшення площі петлі, що свідчить про досить високий ступінь тиксотропності структури СВС при використанні в якості дисперсійного середовища – нижчих аліфатичних спиртів (етанол, пропанол, бутанол).

Структура спиртовугільних суспензій після зняття навантаження відновлюються повільніше, крива 2 на (рис. 3.15 (а), 3.16 (а) і 3.17 (а)) значно відхиляється від початкової траєкторії.

Після використання колоїдного млина структура відновлюється набагато швидше, ніж без його використання. Площа гістерезисної петлі на (рис. 3.15 (б), 3.16 (б) і 3.17 (б)) значно менша ніж на (рис. 3.15 (а), 3.16 (а) і 3.17 (а)) — структура відновлюється швидше, при цьому системи володіють більшою стабільністю.

При накладанні на систему деформації зсуву відбувається її руйнування на окремі фрагменти, а при відсутності навантаження вона знову відновлюється, при цьому утворюється петля гістерезису, що свідчить про структурованість системи та її тиксотропність. Площа петлі гістерезису в цьому випадку характеризує ступінь тиксотропності системи.

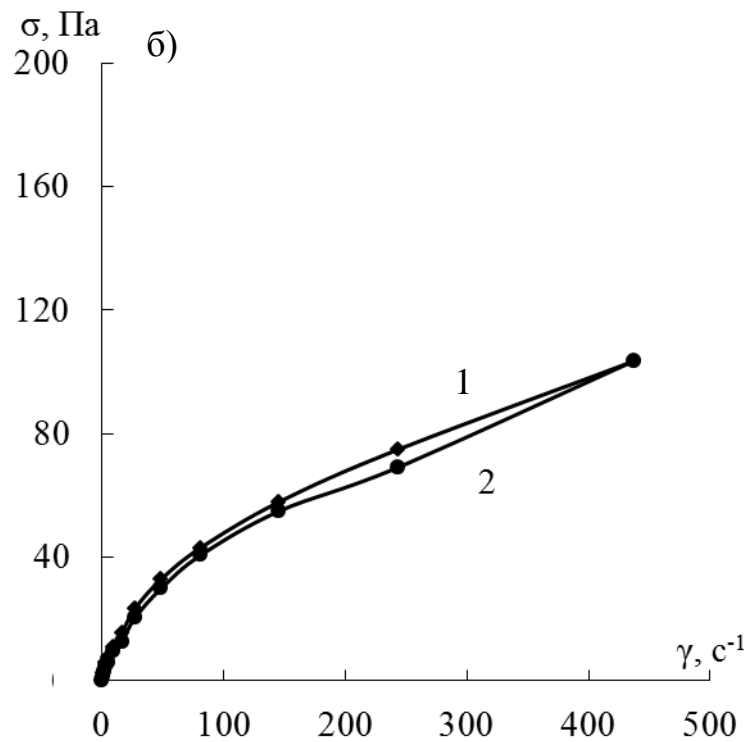
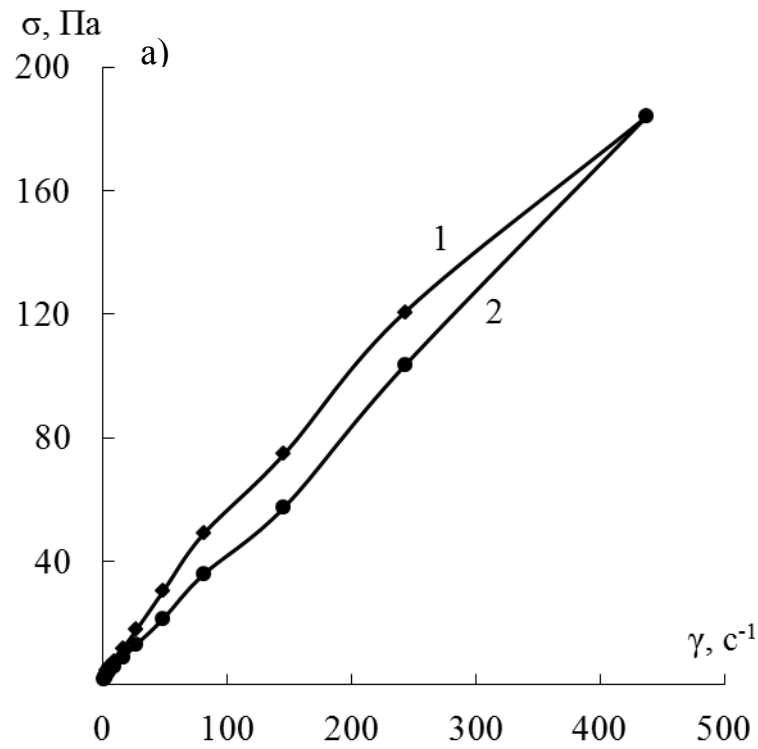


Рис. 3.15 Гістерезисні криві СВС (52 % ДГ + 0,5 % Ол + 47,5 %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ):

а) до колоїдного млина: 1 – прямий хід; 2 – зворотній хід;

б) після колоїдного млина: 1 – прямий хід; 2 – зворотній хід.

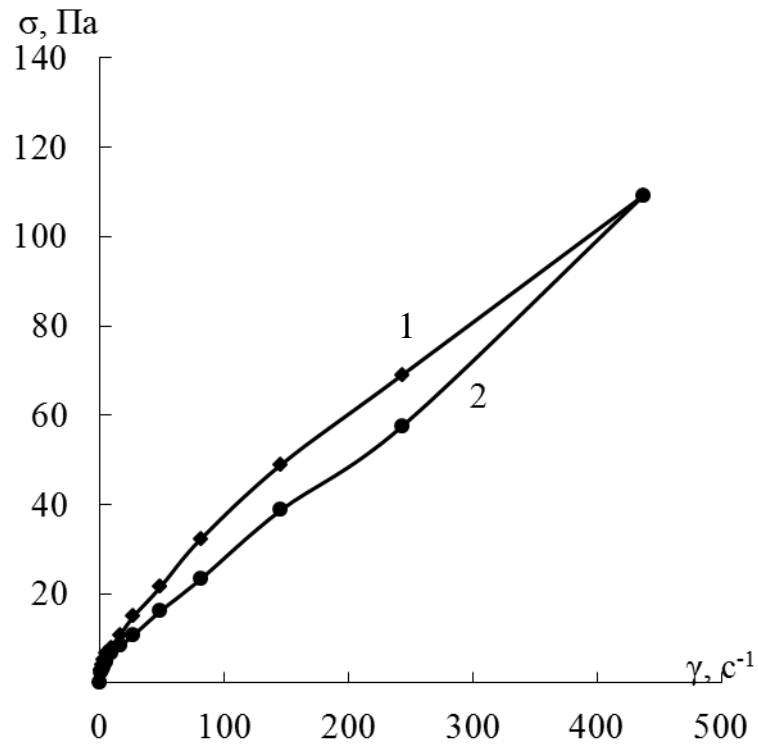
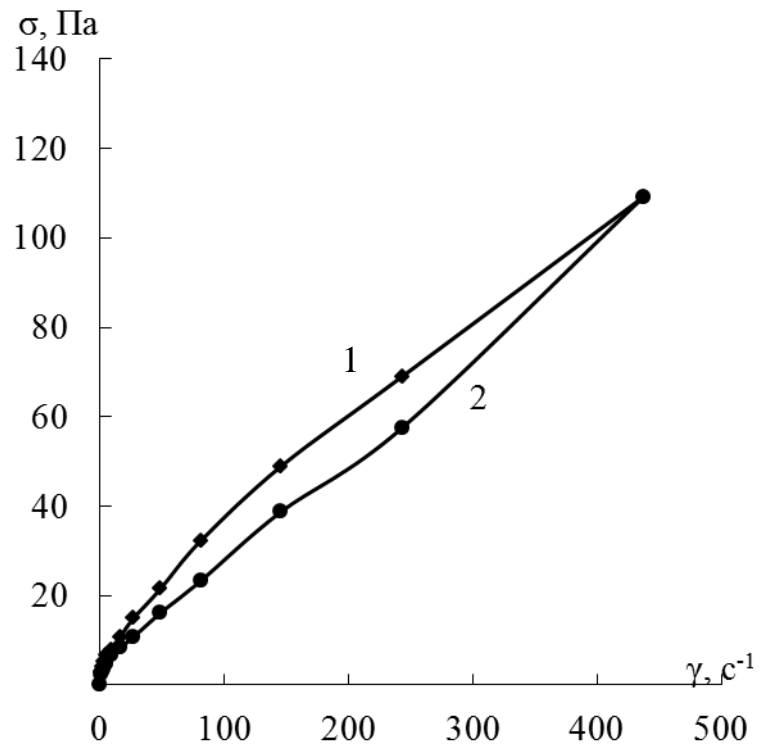


Рис. 3.16 Гістерезисні криві СВС (52 % ДГ + 0,5 % Ол + 47,5 %  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ):

а) до колоїдного млина: 1– прямий хід; 2 – зворотній хід;

б) після колоїдного млина: 1– прямий хід; 2 – зворотній хід.

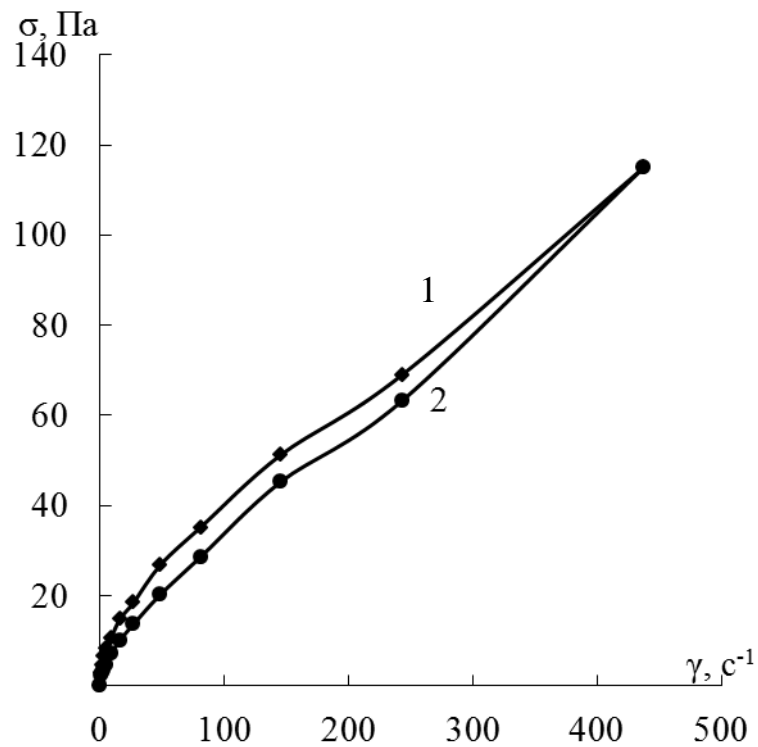
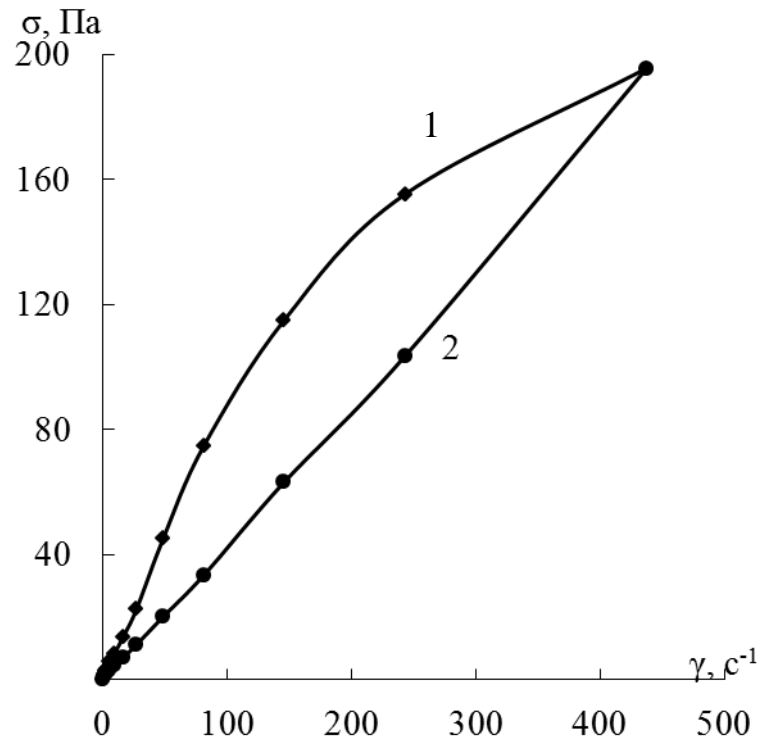


Рис. 3.17 Гістерезисні криві СВС (52 % ДГ+ 0,5 % Ол + 47,5 %  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ )

а) до колоїдного млина: 1– прямий хід; 2 – зворотній хід;

б) після колоїдного млина: 1– прямий хід; 2 – зворотній хід.

Встановлено, що для висококонцентрованих спиртовугільних суспензій, які мають виражену тиксотропію, крива текучості, яка одержана при поступовому збільшенні напруги зсуву не співпадає з кривою текучості, що одержана при поступовому знятті навантаження. При зростанні довжини вуглеводневого ланцюга спиртів спостерігається збільшення ступеня тиксотропності, що свідчить про руйнування структури, але при цьому стійкість системи зростає.

На основі експериментів можна стверджувати, що висококонцентровані спиртовугільні суспензії після тривалого зберігання та гомогенізації зберігають високу текучість та стійкість. Це дає змогу транспортувати їх цистернами або трубопроводом і використовувати їх як паливо.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ

У результаті проведених досліджень гранулометричного складу спиртовугільних суспензій встановлено, що при зростанні довжини вуглецевого ланцюга в молекулах спиртів, відбувається збільшення агрегації частинок вугілля.

Зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала молекул спирту седиментація частинок вугілля сповільнюється, що характерно для вугілля всієї стадії метаморфізму. У спиртах нормальної будови масовий відсоток осідання частинок трохи вищий ніж в ізоспиртах.

Встановлено, що при переході від бурого вугілля до антрациту відбувається зниження в'язкості за однакової концентрації твердої фази у всьому дослідженому діапазоні швидкостей зсуву. Причому така залежність є характерною для всіх спиртовугільних суспензій, отриманих як на основі нормальних, так і ізоспиртів. Структура спиртовугільних суспензій здатна відновлюватися з часом після їх руйнування в результаті механічної дії, тобто отримані системи є тиксотропними.

Визначено найбільш ефективні реагенти–диспергатори висококонцентрованих спиртовугільних суспензій, які сприяють отриманню СВС з максимальною концентрацією дисперсної фази і мінімальною в'язкістю, ними є Ол і С-5.

Запропоновано технологічну схему приготування ПДС на основі вугілля та рідкого органічного середовища (нижчі аліфатичні спирти). Внаслідок використання колоїдного млина в якості додаткового подрібнювача, стабільність висококонцентрованих спиртовугільних суспензій зростає.

## РОЗДІЛ 4

### СТАБІЛІЗАЦІЯ СПИРТОВУГІЛЬНИХ СУСПЕНЗІЙ

#### 4.1 Вплив ефірів целюлози на стабільність спиртовугільних суспензій

Для в'ясування найбільш ефективного стабілізатора для висококонцентрованих суспензій на основі вугілля та нижчих аліфатичних спиртів необхідно дослідити вплив поверхнево-активних речовин на реологічні властивості і стабільність цих систем. Огляд стабілізаторів та пластифікаторів для приготування висококонцентрованих вугільних суспензій наведено в роботах [45, 142]. Питання вибору хімічних реагентів для отримання дисперсних систем із застосуванням рідких органічних середовищ є маловивченим.

Для одержання стабільних висококонцентрованих вугільних суспензій, які можуть використовуватися в якості палива, вводять ПАР, гідрофобна частина яких представлена вуглеводневим радикалом лінійної будови або ароматичними сполуками (похідні бензолу, нафталіну), а гідрофільна – кількома функціональними групами (-ОН, -COOH, -NH<sub>2</sub>). Такими речовинами можуть бути солі органічної сульфокислоти, алкілбензолсульфонат, алкілнафталінсульфонат, сульфонати амідів жирних кислот, солі нижчих амінів, алкіларилсульфонат, який містить переважно алкільний ланцюг з  $\geq 12$  атомів вуглецю, а також ПАР формули  $[R-O-(CH_2CH_2O)_mSO_3]_n M$ , де R – насичений або ненасичений залишок аліфатичного вуглеводню C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> (краще C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>) або арил, заміщений алкілом C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> (краще C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>), M – одно-тривалентний катіон.

Речовини кислотного і нейтрального характеру адсорбуються на гідрофобній частині вугільної поверхні, а речовини основного характеру – на гідрофобних і гідрофільних ділянках, при чому чим більше таких ділянок тим сильніше відбувається взаємодія.

Для придання вугільній поверхні більшої гідрофобності необхідно застосовувати речовини нейтрального або кислого характеру з великим вуглеводневим радикалом, але переважніше основного характеру (аміни), тому, що в цьому випадку поряд з гідрофобною взаємодією ароматичного ядра адсорбату з вуглеводневим скелетом вугілля екрануються також і гідрофільні ділянки (групи -ОН і -СООН) в результаті їх кислотно-основної взаємодії з  $\text{NH}_2$  - групами адсорбату. Окиснення вугільної поверхні в цьому випадку посилює гідрофобний ефект.

Для спиртовугільних суспензій на відміну від водовугільних не проводилися дослідження стабілізаторів, тобто після аналізу літературних даних не можна однозначно вибрати ефективну ПАР. Тому для отримання стабільних висококонцентрованих вугільних суспензій на основі нижчих аліфатичних спиртів ми використовували спирторозчинні полімери.

Стабілізуюча здатність полімеру в складі висококонцентрованих спиртовугільних суспензій пояснюється формуванням визначеної структури дисперсної системи, яка сприяє втриманню молекул дисперсійного середовища в об'ємі суспензії, а також запобігає седиментації частинок вугілля [39,143-145]

Нами були досліджено вплив ефірів целюлози на стабільність спиртовугільних дисперсних систем на основі вугілля різного ступеня метаморфізму і нижчих аліфатичних спиртів. Були приготовлені суспензії наступного складу:

$$\% C_T (\text{вугілля}) + 0,5 \% \text{ Ол} + \% 0,005-0,01 C_{\text{ст}} + \% C_{\text{дисп.с-ще}},$$

до яких вводилися наступні полімери: гідроксипропілцелюлоза (ГПЦ), 2-гідроксиетилцелюлоза (2-ГЕЦ), метил-2-гідроксиетилцелюлоза (М-2-ГЕЦ), натрій карбоксиметилцелюлоза (Na-КМЦ). Молекулярна маса полімерів становила 1 млн. а.о.м.

Досліджувані ефіри целюлози за ефективністю стабілізувати спиртовугільні суспензії незалежно від ступеня метаморфізму вугілля



можна розташувати в наступний ряд: 2-ГЕЦ > ГПЦ > М-2-ГЕЦ > Na-КМЦ (табл. 4.1). Така закономірність, мабуть, пов'язана зі структурою реагентів – стабілізаторів. Спільною рисою ефективною стабілізації ВЕС за допомогою ефірів целюлози є наявність оксиетильованих груп в їх структурі [146].

Таблиця 4.1.

Вплив концентрації стабілізатора ( $C_{ст}$ ) на в'язкість і стабільність водо-етанолових суспензій вугілля

Концентрація вугілля	$C_{ст} \cdot 10^{-3}$ г/100 г,	ГПЦ		2-ГЕЦ		М-2-ГЕЦ		Na-КМЦ	
		$\eta_{ef}$ , Па·с	St, доба	$\eta_{ef}$ , Па·с	St, доба	$\eta_{ef}$ , Па·с	St, доба	$\eta_{ef}$ , Па·с	St, доба
Б ( $C_T=45\%$ )	1	1,20	1,0	0,67	1,0	0,86	–	1,26	0,2
	5	1,50	3,0	0,70	4,0	1,19	3,0	1,46	0,5
	10	2,50	–	1,76	5,0	3,82	–	1,85	–
ДГ ( $C_T=50\%$ )	1	1,06	1,0	0,67	1,0	0,92	1,0	1,46	0,2
	5	1,19	4,0	0,92	5,0	1,45	3,0	1,68	–
	10	1,92	–	1,82	–	2,10	–	1,99	–
Т ( $C_T=57\%$ )	1	0,99	1,0	0,39	1,0	1,19	1,0	1,46	0,2
	5	1,32	5,0	0,67	3,0	1,92	–	1,87	0,5
	10	1,82	–	1,65	4,0	2,12	–	2,02	–
А ( $C_T=62\%$ )	1	1,20	2,0	0,92	1,0	3,20	–	1,65	–
	5	1,46	3,0	0,99	3,0	2,99	–	1,92	–
	10	2,20	–	1,82	4,0	3,80	–	2,12	–

Велике значення при використанні спирторозчинних поверхнево-активних речовин в якості стабілізаторів має концентраційний фактор,

оскільки функція полімеру може змінюватися в залежності від його вмісту в дисперсній системі. Тобто при різних концентраціях ВМС може виступати як в ролі стабілізатора, так і коагулянту або флокулянту. Згідно технологічним вимогам висококонцентровані дисперсні системи на основі вугілля повинні володіти в'язкістю, яка не перевищує  $1,5 \text{ Па}\cdot\text{с}$  [78-80]. Тому необхідно встановити, яким чином концентрація стабілізатора впливає на в'язкість спиртовугільних суспензій. На основі даних табл. 4.1 мінімальна в'язкість спостерігається у спиртовугільних суспензіях стабілізованих 2-гідроксиетилцелюлозою при концентрації стабілізатора  $0,005 \text{ г}/100 \text{ г}$  вугілля. При підвищенні концентрації 2-ГЕЦ у СВС більше  $0,005 \text{ г}/100 \text{ г}$  вугілля в'язкість дисперсної системи різко зростає.

У промисловості паливні дисперсні системи піддаються різним видам механічних впливів в досить широкому діапазоні швидкостей зсуву, що може привести до загущення або втрати текучості, тому нами були побудовані криві текучості (рис. 4.1) водо-етанолових суспензій (ВЕС), що дозволяють простежити зміну зазначених параметрів у залежності від прикладеного навантаження.

Залежність напруги зсуву від швидкості зсуву відхиляється від лінійної, а криві текучості мають вигляд увігнутих ліній, це вказує на руйнування структури СВС, стабілізованої 2-ГЕЦ (рис 4.1(а), крива 1) відбувається при більш менших значеннях напруги зсуву ніж суспензій, стабілізованих М-2ГЕЦ і ГПЦ (рис 4.1(а), крива 2 і 3). Такі ж залежності спостерігаються при дослідженні вугілля різного ступеня метаморфізму. Як вже було встановлено при переході від антрациту до бурого вугілля спостерігається підвищення напруги зсуву.

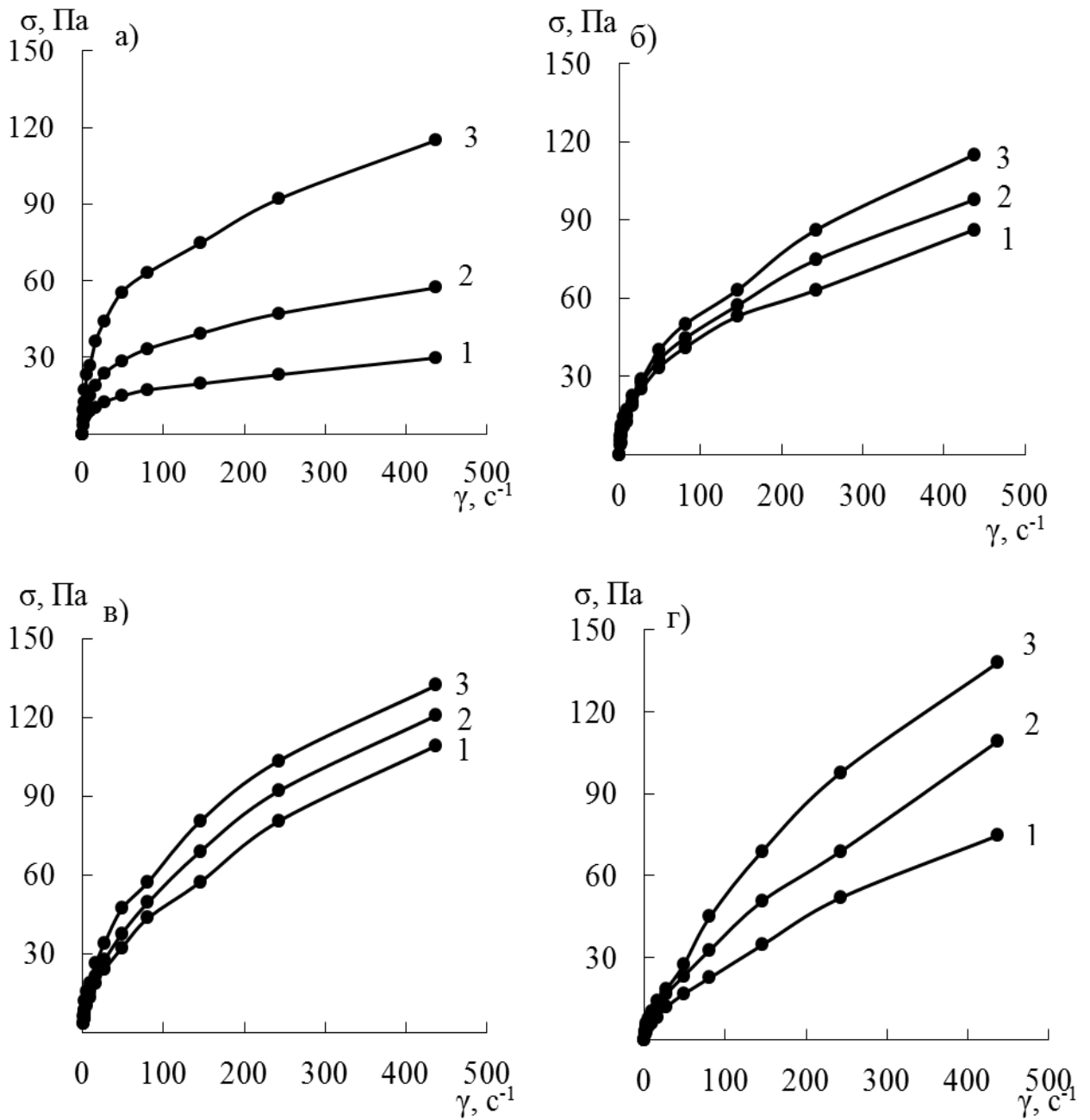


Рис.4.1. Криві текучості суспензій на основі вугілля різного ступеня метаморфізму при концентрації полімеру 0,005 г/100 г вугілля: 1 – 2-ГЕЦ; 2 – ГПЦ; 3 – М-2-ГЕЦ;

а) антрацит; б) вугілля марки "Т"; в) вугілля марки "ДГ"; г) буре вугілля

Криві текучості мають вигляд, характерний для псевдопластичних неньютонівських систем. Найбільш інтенсивне руйнування структури ВЕС і

падіння в'язкості відбувається в діапазоні швидкостей зсуву  $\gamma=1,0-16,2 \text{ c}^{-1}$ . При перевищенні швидкості зсуву  $\gamma > 100 \text{ c}^{-1}$  незалежно від природи вугілля, водо-етанольні суспензії характеризуються виходом на ділянки ньютонівської течії, коли система має лінійний характер залежність в'язкості від швидкості зсуву. Така поведінка підтверджує можливість застосування ВЕС для факельного спалювання в енергетичних установках.

Подібні результати були отримані в роботах [41,42], в яких показано, що стабільності дисперсних систем можна досягти, використовуючи вуглеводні, які містять достатньо довгі аліфатичні ланцюги. Оскільки електростатична стабілізація при високих вмістах твердої фази в дисперсійному середовищі з низьким значенням діелектричної проникності неефективна, так як подвійні шари настільки розтягнуті, що навіть в ході процесу отримання дисперсії з високим вмістом твердої фази відбувається різке зниження електростатичного відштовхування між частинками, яке призводить при відсутності іншого механізму стабілізації до коагуляції. Тому можна припустити, що частинки твердої фази оточені орієнтованим шаром молекул поверхнево-активної речовини таким чином, що їх полярні карбоксильні групи адсорбовані на поверхні частинок, а неполярні "хвости" орієнтовані в глибину неводного дисперсійного середовища [42], що являє собою явище, так званої стеричної стабілізації [147].

Зміна ефективної в'язкості систем від напруги зсуву (рис. 4.2) відбувається у всьому інтервалі напруги зсуву. Структура руйнується повільно, не досягаючи ньютонівського характеру течії, проявляючи псевдопластичний тип течії. Це пов'язано з утворенням досить міцної коагуляційної структури, яка не піддається швидкому руйнуванню в умовах зсувного деформування.

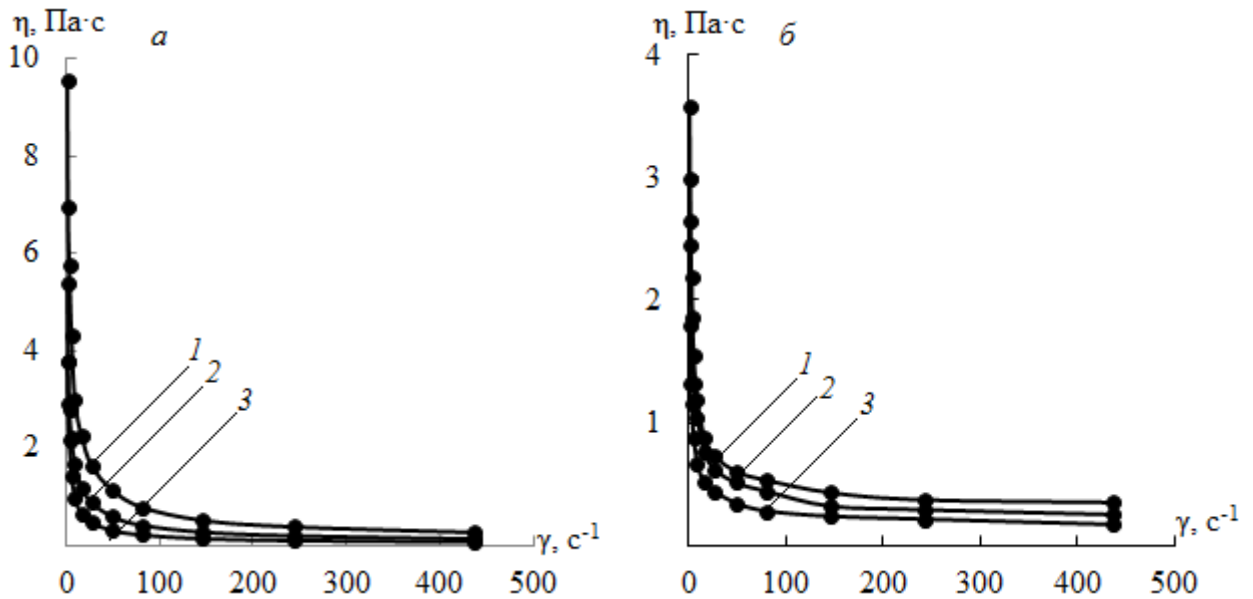


Рис.4.2. Криві в'язкості спиртовугільних суспензій на основі вугілля різного ступеня метаморфізму при концентрації полімеру 0,005 г/100 г вугілля: 1 – 2-ГЕЦ; 2 – ГПЦ; 3 – М-2-ГЕЦ: а) антрацит; б) буре вугілля

При розгляді графіка залежності в'язкості від напруги зсуву ВВУС (рис. 3.22) ділянку різкого падіння в'язкості (крива 2), який вказує на руйнування структури суспензій, і ділянку незначного падіння в'язкості, характерний для перебігу суспензій з істотно зруйнованої структурою. Крім руйнування структури, додатковим чинником, що знижує в'язкість суспензій з ростом напруги зсуву, може бути орієнтація анізотричних частинок вугілля в потоці. Структуроутворення в суспензії слід розуміти як встановлення коагуляційних контактів між частинками і їх агрегатами. Таким чином, виявляється тиксотропний характер структури.

За перевищення навантаження  $\gamma > 100 \text{ c}^{-1}$  ВЕС незалежно від природи вугілля характеризуються виходом на ділянки ньютонівської течії, коли має лінійний характер залежність в'язкості від швидкості зсуву, така поведінка підтверджує можливість застосування ВЕС для факельного спалювання в енергетичних установках.

#### 4.5 Стабілізація спиртовугільних суспензій за допомогою полімерів

Проблеми агрегативної і седиментаційної стійкості, як в експериментальному, так і в теоретичному плані вирішені в основному для розбавлених систем. Повної теорії стійкості висококонцентрованих грубодисперсних систем, особливо в динамічних умовах, до теперішнього часу немає. Однак відомо, що найбільш потужним фактором стабілізації дисперсних систем є структурно-механічний бар'єр. Уявлення П.А. Ребиндера вказують на те, що агрегативна стійкість дисперсних систем, стабілізованих ПАР і полімерами, в статичних умовах забезпечується високою в'язкістю і механічною міцністю адсорбційного шару на поверхні частинок, а також Ліюфільні його зовнішньої частини [40]. Вирішальний вплив на стабілізуючу дію полімерів надають співвідношення між кількістю полімеру і дисперсною фазою [142], а також фізико-хімічні властивості полімеру структура утворюються на поверхні адсорбційних шарів, яка залежить від різного типу взаємодій в системі: полімер - поверхня, полімер - розчинник, полімер - полімер і поверхня - розчинник [143].

Для того, щоб дослідити колоїдно-хімічні особливості стабілізації висококонцентрованих спиртовугільних суспензій, крім приведених вище ефірів целюлози було використано наступні ВМС: поліетилен оксид (ПЕО), стиромаль і полівініловий спирт (ПВС). Вибір даних полімерів пояснюється тим, що вони є розчинними у нижчих аліфатичних спиртах.

Істотна роль кінцевих груп макромолекули з коротким ланцюгом пояснюється тим, що такі макромолекули здатні взаємодіяти не тільки між собою, але і з молекулами розчинника. Природно очікувати вплив цих властивостей на форму, розміри клубка полімеру, його проникність. При взаємодії між кінцевими ОН-групами макромолекули і дисперсійного середовища відбувається збільшення розміру макромолекул полімеру.

У водних розчинах ПЕО відзначається наявність внутрішньомолекулярних гідрофобних зв'язків [148], що може свідчити про непогану розчинність у нижчих аліфатичних спиртах. Спирт руйнує гідрофобні внутрішньомолекулярні взаємодії в полімерах [149], що повинно призвести до розгортання молекулярного клубку і збільшенню в'язкості.

Не дивлячись на велику кількість контактів полімерного ланцюга з активними центрами поверхні твердої фази адсорбований шар ПЕО характеризується значною товщиною, підтверджуючи, таким чином відомі, але не отримавши достатнього висвітлення теоретичні уявлення [150] про будову адсорбційних шарів полімерів на поверхні твердих тіл [151].

На відміну від ефірів целюлози стиромаль крім ароматичного кільця містить ангідридну групу малеїнової кислоти [152-153]. Блоковий характер будови стиромалю дозволяє отримувати полімерні аналоги з певним рівномірним розподілом низькомолекулярного реагенту в полімерному ланцюзі, при високих ступенях заміщення, що, очевидно, може мати суттєвий вплив на властивості отриманих полімерних похідних. Важливим є і те, що сополімери малеїнового ангідриду добре розчиняються в багатьох органічних розчинниках. При взаємодії з одноатомними спиртами утворює моно- і диефіри. Крім того, сополімери на основі малеїнового ангідриду використовуються для отримання іонообмінних смол. Відомі флокулянти аніонного типу з карбоксильними групами на основі сополімерів малеїнової і фумарової кислот [152-154]. У концентрованих дисперсних системах ідеальна просторова сітка може ущільнюватися за рахунок утворення нових зв'язків з іншими макромолекулами [155].

Велике значення при використанні водорозчинних полімерів в якості стабілізаторів має концентраційний фактор, оскільки функція полімеру може змінюватися в залежності від його змісту в дисперсній системі. Тобто при різних концентраціях полімер може виступати як в ролі стабілізатора, так і

коагулянту або флокулянта. Згідно з технологічними вимогами, ВУС повинні володіти в'язкістю не більше  $1,5 \text{ Па} \cdot \text{с}$

Таблиця 4.2

Вплив природи і концентрації стабілізатора на стабільність спиртовугільних суспензій

Концентрація вугілля	$C_{ст} \cdot 10^{-3}$ , г/100г	Mr, а.е.м					
		ПЕО		ПВС		стиромаль	
		$\eta_{ef}$ , Па·с	St, доба	$\eta_{ef}$ , Па·с	St, доба	$\eta_{ef}$ , Па·с	St, доба
Б ( $C_T=45\%$ )	1	1,13	1,0	1,69	0,5	1,33	5,0
	5	0,86	2,0	1,56	0,5	1,23	8,0
	10	1,33	2,0	1,48	–	1,13	20,0
ДГ ( $C_T=50\%$ )	1	1,23	2,0	1,66	–	1,45	6,0
	5	1,06	3,0	1,73	–	1,33	7,0
	10	1,46	2,0	1,56	–	1,23	8,0
Т ( $C_T=57\%$ )	1	1,26	2,0	1,69	0,5	1,46	7,0
	5	1,13	2,0	1,53	–	1,33	9,0
	10	1,56	–	1,36	–	1,16	8,0
А ( $C_T=62\%$ )	1	1,33	2,0	1,56	0,5	1,33	8,0
	5	1,06	2,0	1,46	0,8	1,26	9,0
	10	1,46	3,0	1,33	–	1,12	10,0

Досліджувані полімери за ефективністю стабілізувати спиртовугільні суспензії незалежно від ступеня метаморфізму вугілля можна розташувати в наступний ряд: стиромаль > ПЕО > ПВС (табл. 4.2).



Використання в якості стабілізатора стиромалю концентрацією  $10^{-2}$  г/100 г дозволяє отримувати текучі висококонцентровані спиртовугільні суспензії ефективна в'язкість яких не перевищує 1,5 Па·с при стабільності 20 діб для бурого вугілля і 10 діб для антрациту. Концентрації більше  $10^{-2}$  г/100 г призводить до того, що різко зростає в'язкість дисперсних систем (більше 2 Па·с). Що в свою чергу призводить до того, що ланцюги полімеру повністю сплітаються і зчіплюються. В процесі руху макромолекули переміщуються відносно одна одної подібно зміям в зміїному гнізді (модель рептації). Молекули ковзають одна відносно одної, формуючи і розриваючи індивідуальні зчеплення в ході свого руху.

Відомо, що вирішальний внесок в структурно-реологічні характеристики дисперсних систем з високою концентрацією дисперсної фази вносять контактні взаємодії. Підвищення концентрації стабілізатора призводить до зростання в'язкості вище значень, допустимих в технології ПДС [156]. Стабілізуюча здатність полімеру в складі ВЕС пояснюється формуванням певної структури дисперсної системи, яка сприяє утриманню молекул дисперсійного середовища в об'ємі суспензії, а також запобігає седиментації частинок вугілля [15].

#### 4.3 Вплив молекулярної маси хімічних реагентів на стабільність і реологічні властивості висококонцентрованих спиртовугільних суспензій

Для вивчення впливу молекулярної маси та концентрації полімерів на стабільність та реологічні властивості висококонцентрованих спиртовугільних суспензій нами були розглянуті наступні полімери ГПЦ і ПЕО.

Спільне введення до складу водо-етанольних суспензій диспергатора С-5 (0,5 %) і стабілізатора дозволило отримати суспензії з наступними характеристиками (табл. 4.3 і 4.4).

Таблиця 4.3

Вплив молекулярної маси і концентрації стабілізатора  
гідроксипропілцелюлози ( $C_{ст}$ ) на в'язкість і стабільність суспензій вугілля

Марка вугілля	Дисперсійне середовище	$C_{ст} \cdot 10^{-3}$ , г/100г	Mr, а.е.м					
			100 тис.		370 тис.		1 млн.	
			$\eta_{ef}$ , Па·с	St, доба	$\eta_{ef}$ , Па·с	St, доба	$\eta_{ef}$ , Па·с	St, доба
Б ( $C_T=45\%$ )	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1	0,92	1,0	0,98	2,0	1,20	3,0
		5	1,10	2,0	1,25	3,0	1,50	5,0
		10	1,70	2,0	1,93	–	2,50	–
	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	1	1,13	1,0	1,32	2,0	1,66	–
		5	1,46	2,0	1,57	–	1,68	–
		10	1,68	–	1,72	–	1,86	–
	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	1	1,23	1,0	1,52	2,0	1,66	–
		5	1,46	2,0	1,66	–	1,75	–
		10	1,66	–	1,72	–	1,86	–
ДГ ( $C_T=50\%$ )	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1	0,79	1,0	0,99	1,0	1,06	3,0
		5	1,06	1,0	1,13	2,0	1,19	5,0
		10	1,66	1,0	1,89	–	1,92	–
	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	1	1,33	1,0	1,46	1,0	1,57	–
		5	1,56	1,0	1,67	2,0	1,78	–
		10	1,86	–	1,93	–	1,99	–
	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	1	1,33	1,0	1,46	1,0	1,58	–
		5	1,56	–	1,68	2,0	1,88	–
		10	1,89	–	1,98	–	2,06	–

Продовження табл.4.3

Т (C <sub>T</sub> =57 %)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1	0,66	1,0	0,86	1,0	0,99	2,0
		5	0,93	1,0	1,20	2,0	1,32	4,0
		10	1,45	1,0	1,66	–	1,82	–
	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	1	1,13	1,0	1,33	1,0	1,46	1,0
		5	1,33	2,0	1,52	2,0	1,72	–
		10	1,56	–	1,86	–	2,06	–
	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	1	1,23	1,0	1,33	1,0	1,52	–
		5	1,46	2,0	1,56	2,0	1,66	–
		10	1,56	–	1,66	–	1,78	–
А (C <sub>T</sub> =62% )	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1	0,87	0,8	0,92	1,0	1,20	2,0
		5	0,98	1,0	1,20	2,0	1,70	3,0
		10	1,30	1,0	1,60	2,0	3,20	3,0
	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	1	1,19	1,0	1,22	1,0	1,33	2,0
		5	1,26	2,0	1,39	2,0	1,57	–
		10	1,46	2,0	1,57	–	1,66	–
	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	1	1,19		1,29	1,0	1,38	2,0
		5	1,33	1,0	1,46	2,0	1,54	–
		10	1,48	1,0	1,66	–	1,78	–

Отримані дані вказують на підвищення стабільності ВЕС зі збільшенням молекулярної маси полімеру. Концентрація стабілізатора, при якій СВС характеризуються найвищою стабільністю становить  $5 \cdot 10^{-3}$  % для ГПЦ і  $10^{-2}$  % для ПЕО.

Таблиця 4.4

Вплив молекулярної маси і концентрації стабілізатора поліетилен оксиду  
( $C_{ст}$ ) на в'язкість і стабільність спиртовугільних суспензій

Марка вугілля	Дисперсійне середовище	$C_{ст},$ $\cdot 10^{-3}\%$	Mr, а.е.м					
			600 тис.		1 млн		3 млн	
			$\eta_{ef},$ Па·с	St, доба	$\eta_{ef},$ Па·с	St, доба	$\eta_{ef},$ Па·с	St, доба
Б ( $C_T=45\%$ )	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1	1,70	–	1,98	2,0	2,50	–
		5	1,10	2,0	1,25	3,0	1,50	3,0
		10	0,92	2,0	0,98	3,0	1,20	5,0
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	1	1,68	–	1,72	–	1,86	–
		5	1,46	1,0	1,57	–	1,68	–
		10	1,13	2,0	1,32	2,0	1,56	–
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	1	1,66	–	1,72	–	1,86	–
		5	1,46	1,0	1,66	–	1,75	–
		10	1,23	2,0	1,52	1,0	1,66	–
ДГ ( $C_T=50\%$ )	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1	1,52	1,0	1,59	–	1,66	–
		5	1,06	1,0	1,13	2,0	1,19	2,0
		10	0,86	1,0	0,92	3,0	0,98	3,0
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	1	1,56	1,0	1,63	–	1,66	–
		5	1,42	1,0	1,48	2,0	1,52	1,0
		10	0,92	2,0	0,98	2,0	1,05	2,0
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	1	1,66	–	1,72	–	1,86	–
		5	1,26	2,0	1,29	2,0	1,36	1,0
		10	0,96	3,0	1,02	3,0	1,06	2,0

Продовження табл.4.4

Т (C <sub>T</sub> =57 %)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1	1,36	1,0	1,39	1,0	1,46	1,0
		5	0,93	1,0	1,20	2,0	1,32	2,0
		10	0,66	2,0	0,86	3,0	0,92	4,0
	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	1	1,43	1,0	1,46	1,0	1,52	1,0
		5	1,23	2,0	1,26	2,0	1,33	2,0
		10	0,86	2,0	0,96	2,0	1,02	2,0
	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	1	1,52	–	1,56	–	1,66	–
		5	1,46	2,0	1,36	2,0	1,26	1,0
		10	1,02	2,0	1,06	2,0	1,13	2,0
А (C <sub>T</sub> =62 %)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1	1,30	0,8	1,36	1,0	1,42	2,0
		5	0,98	1,0	1,20	2,0	1,33	2,0
		10	0,87	2,0	0,92	2,0	1,20	3,0
	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	1	1,42	1,0	1,46	1,0	1,56	–
		5	1,26	2,0	1,39	2,0	1,46	1,0
		10	1,06	2,0	1,10	3,0	1,16	2,0
	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	1	1,48	0,8	1,66	–	1,78	–
		5	1,33	1,0	1,46	2,0	1,54	–
		10	1,19	1,0	1,29	2,0	1,38	2,0

Для вивчення впливу молекулярної маси на реологічні властивості спиртовугільних суспензій, отриманих із застосуванням ГПЦ в якості стабілізатора, були побудовані криві текучості (рис. 4.2), на яких спостерігається збільшення напруги зсуву в залежності від швидкості зсуву. Вид кривих вказує на зміцнення структури суспензій і посилення неньютонівського характеру текучості при переході від вугілля високої стадії до вугілля низької стадії метаморфізму. Тобто, руйнування структури суспензій на основі вугілля марки «А» відбувається при менших значеннях

зсувних напружень, ніж на основі вугілля марки «Б» в діапазоні швидкостей зсуву  $\gamma=1,0-437,4 \text{ c}^{-1}$ .

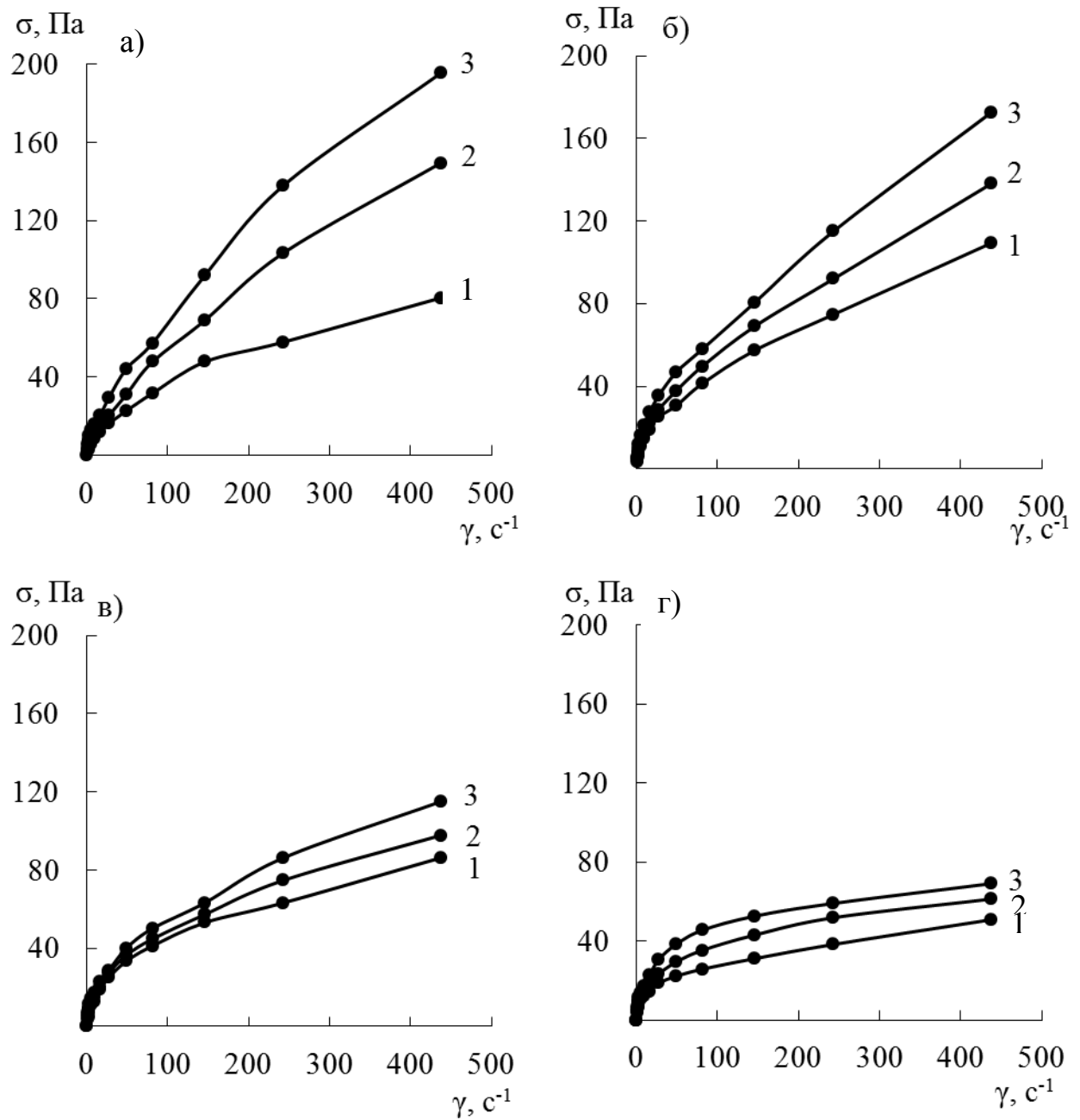


Рис. 4.3 Криві текучості спиртовугільних суспензій вугілля різного ступеня метаморфізму при застосуванні гідроксипропілцелюлози різної молекулярної маси: 1– 100 тис.; 2 – 370 тис.; 3 – 1 млн.:

а) буре вугілля; б) вугілля марки «ДГ»; в) вугілля марки «Т»; г) антрацит

Ньютонівська поведінка агрегованої системи на кінцевій ділянці швидкостей зсувах можна пояснити тим, що розміри агрегатів недостатньо великі для їх руйнування гідродинамічними силами при низьких швидкостях. Тому розміри агрегатів не змінюються на певній кінцевій ділянці низьких швидкостей зсуву.

#### 4.4 Використання відходів спиртового виробництва в якості дисперсійного середовища для спиртовугільних суспензій

Аналіз існуючих методів утилізації сивушного масла показав, що сивушні масла в незначних кількостях використовуються для отримання технічних спиртів, як розчинник у лакофарбовій промисловості, як каталізатор в мікробіологічній промисловості при виробництві кормових дріжджів, в деяких хімічних технологіях (при флотації графіту, для отримання пластифікаторів і т.п.). Сивушні масла використовують в основному як сировину для отримання чистих вищих спиртів (амілового, бутилового і пропілового), які застосовують в органічному синтезі, при виготовленні медичних препаратів і запашних речовин, як розчинники в лакофарбовій промисловості, як екстрагентів, флотареагенти і поверхнево-активні речовини.

З метою економії нафтових палив сивушні масла стали застосовувати в якості добавки до дизельного палива і мазуту для опалювальних систем і дизельних двигунів [141-142]. Переваги використання сивушного масла в якості добавки до палив, це: низька собівартість сивушного масла, а також вирішення питань утилізації його як небезпечного відходу спиртової промисловості. Розроблено рекомендації щодо використання сивушного масла в якості добавки до котельного палива (95% – мазут і 5% – сивушні масла).

Сивушний спирт як товарний продукт в даний час не використовують

через багатоконпонентність і наявність значної кількості води. Однак відбір його доцільний, оскільки це позитивно позначається на якості спирту. Він може бути застосований для технічних цілей, при виготовленні денатурованого спирту або піддаватися розгонці для виділення харчового спирту та інших окремих компонентів.

Встановлено, що сивушні масла мають практично рівну теплоту згоряння з мазутом, нижчі показники температури спалаху і в'язкості, що спрощує і здешевлює технологію підготовки і процесу спалювання палива, крім того, знижуються витрати на паливо, так як сивушні масла в 80 разів дешевше мазуту. При спалюванні сивушного масла поліпшується екологічний стан навколишнього середовища за рахунок того, що газ, який викидається в атмосферу складається тільки з  $\text{CO}_2$ , та окисленого азоту повітря.

При переході від вугілля високої стадії до вугілля низької стадії метаморфізму спостерігається зміцнення структури суспензій і посилення неньютонівської характеру течії, тобто руйнування структури суспензій на основі вугілля марки «А» відбувається при менших значеннях зсувних напружень, ніж на основі вугілля марки «Б» (табл. 4.5). З ростом концентрації вугілля і зменшенням концентрації сивушних масел спостерігається така ж тенденція, при цьому збільшуються значення напруг зсуву.

Перебіг суспензій вугілля, отриманих із застосуванням сивушних масел, описується рівнянням Оствальда-Вейля ( $\sigma = k \cdot \gamma^n$ ), де  $k$  – показник консистентності,  $n$  – індекс потоку, що характеризують поведінку псевдопластичні рідини рідин. Параметри кривих, які апроксимуються: коефіцієнт кореляції ( $R^2$ ), мінімальні і максимальні значення напруги зсуву та динамічної в'язкості  $\sigma_{\min}$ ,  $\eta_{\max}$  ( $\gamma = 1.0 \text{ c}^{-1}$ ),  $\sigma_{\max}$ ,  $\eta_{\min}$  ( $\gamma = 437.4 \text{ c}^{-1}$ ), наведені в (табл. 4.5).

Дані щодо зміни значень напруги зсуву і в'язкості суспензій вугілля,



отриманих із застосуванням сивушних масел, дозволяють побудувати ряд, який характеризує зменшення зазначених реологічних параметрів при однаковому вмісті вугілля в суспензії: «А» < «Т» < «ДГ» < «Б». Формування різної по міцності і в'язкості структури суспензій вугілля різної стадії метаморфізму, в основному пов'язано зі зміною їх щільності і пористості (табл. 2.2), що сприяє досягненню більш високих концентрацій дисперсної фази суспензій.

Таблиця 4.5

Реологічні параметри суспензій вугілля, отриманих із застосуванням сивушних масел

Марка вугілля	$C_T$ , %	K	N	$R^2$	$\sigma_{min}$ , Па	$\sigma_{max}$ , Па	$\eta_{min}$ , Па·с	$\eta_{max}$ , Па·с
Б	35	0,108	1,968	0,994	2,99	69,00	0,16	2,99
	40	0,057	2,073	0,992	4,18	74,75	0,17	4,18
	45	0,017	1,953	0,997	7,16	172,50	0,39	7,16
ДГ	35	0,054	2,647	0,993	2,69	29,25	0,07	2,69
	40	0,041	2,314	0,986	4,90	57,50	0,13	4,90
	45	0,030	1,922	0,998	5,97	138,00	0,32	5,97
Т	35	0,094	2,567	0,988	2,39	25,07	0,06	2,39
	40	0,056	2,357	0,995	3,58	42,98	0,09	3,58
	45	0,014	2,561	0,995	5,49	62,10	0,14	5,49
А	35	0,008	3,890	0,995	2,00	17,37	0,04	2,00
	40	0,085	2,358	0,991	2,50	37,64	0,09	2,50
	45	0,064	2,290	0,995	2,90	46,32	0,11	2,90

Наприклад, ефективна в'язкість суспензій вугілля досліджених марок в області  $C_T=30-40$  % мало відрізняється. При збільшенні вмісту вугілля в суспензії  $C_T > 40\%$ , в'язкість різко зростає. З огляду на технологічні вимоги до паливних дисперсних систем такого роду, при максимальному наповненні

суспензій вугіллям ефективна в'язкість не повинна перевищувати 1,5 Па·с [115,136-138]. Результати виконаної роботи показують, що максимальні концентрації вугілля і ефективна в'язкість суспензій, отриманих із застосуванням сивушних масел, вживаються у такому значенні: «Б» – ( $C_T=40\%$ ,  $\eta_{\text{еф}}=1,13$  Па·с), «ДГ» – ( $C_T=40\%$ ,  $\eta_{\text{еф}}=0,96$  Па·с), «Т» – ( $C_T=45\%$ ,  $\eta_{\text{еф}}=1,39$  Па·с), «А» – ( $C_T=50\%$ ,  $\eta_{\text{еф}}=1,54$  Па·с).

Технологічні властивості суспензій вугілля, які застосовуються в якості паливних дисперсних систем, визначаються не тільки оптимальними реологічними параметрами, але і високою теплотворною здатністю ( $Q$ , МДж/кг), а також повнотою згорання ( $F$ , мас. %). У зв'язку з цим, нами були встановлені енергетичні характеристики суспензій вугілля, отриманих із застосуванням сивушних масел згідно ГОСТ 147-95. Як впливає з даних (табл. 4.6), введення до складу суспензій вугілля сивушних масел сприяє підвищенню теплотворної здатності та повноти згорання палива.

Таблиця 4.6

Теплота згорання суспензій на основі сивушного масла та вугілля різного ступеня метаморфізму

Марка вугілля	Б	ДГ	Т	А
Характеристики палива				
Зольність, $A^d$ , %	20,0	9,3	17,0	5,8
Концентрація твердої фази, $C_T$ , %	42,00	50,00	55,00	62,00
В'язкість, Па·с	1,46	1,52	1,46	1,33
Калорійність вугілля, МДж/кг	18,00	22,00	24,00	27,00
Калорійність водовугільного палива, МДж/кг	7,56	11,00	12,48	16,20
Калорійність спиртовугільної суспензії, МДж/кг	26,10	27,40	28,20	29,30
Стабільність, доба	10	8	9	10

Теплотворна здатність водовугільних суспензій при  $C_T=60-70$  %, під час спалювання в середньому знижується на 5-8 МДж/кг [129,156]. Таким чином, додавання відходів сивушних масел в суспензії вугілля дозволяє ефективно використовувати навіть низькосортне вугілля в якості палива.

Паливні дисперсні системи на основі вугілля різного ступеня метаморфізму і сивушних масел, приготовлені за запропонованою технологією пройшли успішно випробування на пілотних установках ЗАТ «АНА-ТЕМС», що підтверджує можливість використання висококонцентрованих спиртових суспензій на основі вугілля різного ступеня метаморфізму в якості палива.

Якщо у водних середовищах значення електрокінетичного потенціалу частинок вугілля коливається в межах -30 -50 мВ, то в органічних -9-16 мВ [133]. Слід зазначити, що висококонцентровані водовугільного суспензії характеризуються дещо меншими значеннями в'язкості і міцності, ніж досліджені нами суспензії вугілля, отримані із застосуванням сивушних масел. Така відмінність може бути пов'язане з електроповерхневими явищами, що відбуваються на межі поділу фаз вугілля – дисперсійне середовище. Відомо, що формування однойменних зарядів на поверхні частинок у довільних суспензіях запобігає їх агрегуванню в дисперсійному середовищі [147].

Не менш важливим залишається залучення в цикл приготування суспензійного палива не тільки сивушних масел, а й інших рідких органічних відходів, а також стічних вод.

## ВИСНОВКИ 4 З РОЗДІЛУ

Для стабілізації висококонцентрованих спиртовугільних суспензій на основі вугілля різного ступеня метаморфізму доцільно використовувати речовини, гідрофобна частина яких представлена радикалом лінійної будови або ароматичними сполуками, а гідрофільна – кількома функціональними групами (-ОН, -СООН, -NH<sub>2</sub>).

Встановлено, що найкращими стабілізаторами для отримання спиртовугільних суспензій вугілля різного ступеня метаморфізму є 2-ГЕЦ і стиромаль. Системи володіють найбільшою стабільністю при максимальній концентрації твердої фази і найменшою в'язкістю.

Досліджено вплив молекулярної маси і концентрації стабілізаторів, які використовувалися при приготуванні спиртовугільних суспензій на їх стабільність. Отримані дані вказують, що зі збільшенням молекулярної маси полімеру не тільки підвищуються стабільність, але і зростає ефективна в'язкість досліджуваних систем.

Додавання відходів сивушних масел в суспензії вугілля дозволяє ефективно використовувати навіть низькосортне вугілля в якості палива. При цьому калорійність висококонцентрованих спиртовугільних суспензій зростає в 1,5 рази в порівнянні зі звичайним вугіллям.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі виконано комплекс досліджень колоїдно-хімічних процесів структуроутворення розбавлених та висококонцентрованих спиртовугільних систем на основі вугілля різного ступеня метаморфізму та нижчих аліфатичних спиртів, а також відходів спиртового виробництва. Проведені дослідження дозволяють зробити наступні висновки:

1. У дисертації вперше встановлено закономірності колоїдно-хімічних процесів, що відбуваються у розбавлених і концентрованих спиртовугільних суспензіях на основі вугілля різного ступеня метаморфізму та нижчих аліфатичних спиртів.

2. Встановлено, що у неводних органічних середовищах (нижчі аліфатичні спирти) найкращі стабілізуючі властивості проявляють полімери, до складу яких входять ароматичне кільце і неіоногенні групи. Стабілізація відбувається не тільки за рахунок адсорбції полімерів на поверхні частинок вугілля, але і в результаті формування просторової сітки між частинками вугілля і дисперсійним середовищем.

3. Показано особливості структуроутворення в спиртовугільних суспензіях під впливом стабілізаторів різної хімічної природи, молекулярної маси і концентрації реагентів. Отримані системи є тиксотропними та мають в'язкопластичний тип текучості.

4. Отримано стійкі паливні дисперсні суспензії із застосуванням відходів спиртових підприємств з наступними технологічними характеристиками: вугілля марки Б  $C_T=42\%$ ,  $\eta_{ef}=1,46$  Па·с,  $Q=26,1$  МДж/кг, вугілля марки ДГ  $C_T=50\%$ ,  $\eta_{ef}=1,59$  Па·с,  $Q=27,4$  МДж/кг, вугілля марки Т  $C_T=55\%$ ,  $\eta_{ef}=1,46$  Па·с,  $Q=28,2$  МДж/кг, антрацит  $C_T=62\%$ ,  $\eta_{ef}=1,33$  Па·с,  $Q=29,3$  МДж/кг.

5. Запропоновано технологічну схему приготування дисперсних систем на основі вугілля і рідких органічних речовин. При цьому калорійність

висококонцентрованих спиртовугільних суспензій зростає в 1,5 рази в порівнянні зі звичайним вугіллям. Дана технологія успішно пройшла випробування на пілотних установках ЗАТ «АНА-ТЕМС», що підтверджує можливість використання суспензій на основі вугілля різного ступеня метаморфізму і відходів спиртового виробництва в якості палива.

“УТВЕРЖДАЮ”  
 Генеральный директор ЗАО “АНА-ТЕМС”  
 С.Н. Базарный  
 \_\_\_\_\_” 2015 г.



### АКТ

#### проведения испытаний по приготовлению топлива на основе углей разной стадии метаморфизма и сивушных масел

Рабочая группа в составе: руководитель группы к.т.н Егурнов А.И. (президент ЗАО “АНА-ТЕМС”), члены – ведущий конструктор фирмы “АНА-ТЕМС” Коханюк А.Л. (г. Днепропетровск), заведующий отделом физико-химической механики дисперсных систем д. т. н. Макаров А.С., к.х.н., с.н.с. Савицкий Д.П., аспирантка Димитрюк Т.М. (Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины) составила настоящий акт о нижеследующем.

Изготовлена опытная партия топлива ( $V = 100 \text{ дм}^3$ ) на основе углей марок "А", "Б", "ДГ" по одностадийной технологии помола в шаровой мельнице периодического действия.

Для приготовления суспензионного топлива применяли уголь марки "А" ( $A^d = 5,4\%$ ,  $W^a = 1,5\%$ ), "Б" ( $A^d = 20\%$ ,  $W^a = 12\%$ ) и "ДГ" ( $A^d = 9\%$ ,  $W^a = 10\%$ ). В качестве дисперсионной среды были использованы сивушные масла (СМ) (ГП Стадницкий спиртовой завод, Киевская обл., содержание воды 5%).

Влажность угля определяли по ГОСТ 27314-91 (Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги), зольность угля определяли по ГОСТ 11022-95 (Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности), содержание твёрдой фазы ( $C_T$ ) в топливных суспензиях угля определяли высушиванием до постоянной массы трёх параллельных проб при температуре  $105^\circ \text{C}$ , массовую концентрацию твёрдого (%) рассчитывали по формуле:  $C = 100 \cdot M_1 / M_2$ , где  $M_1$  – масса высушенной пробы,  $M_2$  – масса пробы суспензии до высушивания.

Определение реологических параметров топлива: эффективной вязкости ( $\eta$ , Па·с) и напряжения сдвига при скорости сдвига ( $D_T = 9 \text{ с}^{-1}$ ) проводили на ротационном вискозиметре “Rheotest-2” с набором цилиндров S/S<sub>2</sub>. Вязкость исследованных систем не превышает 1,5 Па·с.

Теплотворную способность топлива определяли в калориметрической бомбе В-08, низшую теплоту сгорания рассчитывали по (ГОСТ 147-95. Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания).

Полноту сгорания органической массы топлива ( $F$ , %) определяли сжиганием навески суспензии угля ( $m = 5$  г) при температуре ( $T = 825$  °С) до постоянной массы с использованием не менее трёх параллельных проб.

Топливо на основе природных углей марок "А", "Б", "ДГ" и сивушного масла было получено при следующем соотношении компонентов по массе (табл. 1). В качестве диспергатора применяли реагент С-5 (ТУ 2483-064-0580977-2003), в качестве стабилизатора полиокс ПЭО (ТУ 6-14-386-83).

Таблица 1. Соотношение компонентов топливных суспензий на основе природных углей и сивушных масел


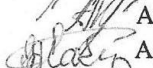
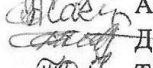
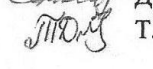
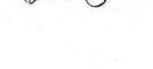
Марка угля	$C_t$ , %	Содержание сивушного масла, мас. %	Содержание диспергатора С-5, %/100 г угля	Содержание стабилизатора ПЭО, г/100г угля
Б	45%	54,4	0,5%	0,01 г
ДГ	50%	49,4		
А	62%	37,4		

Таблица 2. Теплотворная способность и полнота сгорания суспензий углей, полученных с применением сивушных масел

Марка угля	$C_t$ , %	Исходный уголь		Суспензия	
		$Q$ , МДж/кг	$F$ , %	$Q$ , МДж/кг	$F$ , %
Б	45 %	16.0	80	24.8	99.5
ДГ	50 %	24.8	85	28.4	99.8
А	62 %	30.3	90	30,95	99.8

Топливные суспензии на основе природных углей марок "А", "Б", "ДГ" и сивушного масла, приготовленных по разработанной технологии, удовлетворяют условия горения через форсунки в тепловых агрегатах. За время хранения и доставки топлива к месту испытаний существенного загущения не установлено.

Члены рабочей группы:

  
 А.И. Егурнов  
  
 А.Л. Коханок  
  
 А.С. Макаров  
  
 Д.П. Савицкий  
  
 Т.Н. Димитрюк



## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Песков Н.П. Физико-химические основы коллоидной науки / Н.П. Песков. – М.: Госхимиздат, 1932. – 434 с.
2. Гельфман М.И. Коллоидная химия / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. – СПб.: Издательство "Лань", 2004. – 336 с.
3. Улитин М.В. Физико-химические свойства, устойчивость и коагуляция лиофобных дисперсных систем / М.В. Улитин, Д.В. Филиппов, М.В. Лукин. – Учеб. Пособие, 2007. – 108 с.
4. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
5. Савицкая Т. А. Коллоидная химия: строение двойного электрического слоя, получение и устойчивость дисперсных систем: пособие / Т. А. Савицкая, Д. А. Котиков, Т. А. Шичкова. – Минск: БГУ, 2013. – 76 с.
6. Глазман Ю.М. Факторы агрегативной устойчивости коллоидных дисперсий / Ю.М. Глазман, Г.И. Фукс // Успехи коллоидной химии. – 1973. – С. 140–159.
7. Verwey E.J.W. Theory of the stability of lyophobic colloids / E.J.W. Verwey J. Th. G.Overbeek. – New York-Amsterdam-London-Brussels, 1948. – 215 p.
8. Зонтаг Г. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Перевод с немец. и редакция О.Г. Усыярова / Г. Зонтаг, К. Штрэнге // Л., "Химия". – 1973. – 152 с.
9. Беденко В.Г. Влияние ПАВ на агрегативную устойчивость эмульсий и суспензий с углеводородной дисперсионной средой / В.Г. Беденко, А. В. Перцов // Успехи коллоидной химии. – Сб. М.: Наука, 1991 – С.332–342.
10. Дерягин Б.В. Поверхностные силы / Б.В.Дерягин, Н.В.Чураев, В.М. Муллер – М.: Наука, 1985. – 398 с.

11. Чураев Н.В. Включение структурных сил в теорию устойчивости коллоидов и пленок / Н.В. Чураев // Коллоидный журнал. – 1984. – Т.46, № 2. – С.302–313.

12. Старов В.М. Влияние повышенной вязкости граничных слоев воды на электрокинетические явления в капиллярах / В.М. Старов, Н.В. Чураев // Коллоидный журнал. – 1979. – Т.41, № 2 – С. 297–300.

13. Киселева О.А. Изменение вязкости воды вблизи поверхности кварца / О.А. Киселева, В.Д. Соболев, В.М. Старов, Н.В. Чураев // Коллоидный журнал. – 1979. – Т.41, № 2. – С. 245–249.

14. Білецький В.С. Водовугільна суспензія з позиції теорії агрегативної стійкості ліофобних дисперсних систем / В.С. Білецький, О.А. Круть, П.В. Сергєєв // Доповіді НАН України. – 2013. – № 5. – С. 95–103.

15. Круть О.А. Водовугільне паливо: стан проблеми і перспективи використання / О.А. Круть, В.С. Білецький // Вісн. НАН України. – 2013. – № 8. – С. 58–65.

16. Дерягин Б.В. Устойчивость коллоидных систем (теоретический аспект) / Б.В. Дерягин // Успехи химии. – 1979. – Т. 68. Вып.4. – С.675–721.

17. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия — С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 838 с.

18. Тарасевич Ю. И. Адсорбционный подход к определению размеров и массы молекул гуминовых кислот / Ю. И. Тарасевич, М.Ю. Трифонова, А. И. Маринин, С. А. Доленко, М. Л. Малышева // Доп. НАН України. – 2014. – № 8. – С. 109–115.

19. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок / Б.В. Дерягин. – М.: Наука, 1986. – 206 с.

20. Макагонова Н. Н. Изучение агрегативного равновесия в обратных эмульсиях / Н. Н Макагонова, О. Г. Усьяров, А. А. Абрамзон // Коллоидн. журнал. – 1978. – Т. 40, № 2. – С. 252–256.

21. Толстая С. Н. Особенности стабилизирующего действия поверхностно-активных веществ в органосуспензиях / С. Н. Толстая // Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ: Сб. Ташкент: Фан, 1977. – С. 117–129.

22. Беденко В. Г. Флокуляция обратных эмульсий. Влияние ПАВ на степень флокуляции и структуру флокул / В. Г. Беденко, А. В. Перцов, Б. Е. Чистяков и др. // Коллоидный журнал. – 1984. – Т. 46, № 5. – С. 854–861.

23. Беденко В. Г. Седиментация и структура флокулированных обратных эмульсий. 2. Модель седиментации / В. Г. Беденко, В. Н. Чернин, Чистяков и др. // Коллоидный журнал. – 1983. – Т. 45, № 3. – С. 542–545.

24. Урьев Н.Б. Закономерности структурообразования высококонцентрированных водоугольных суспензий. В сб. Исследования гидромеханики суспензий в трубопроводном транспорте / Н.Б. Урьев – М. ВНИИПИ гидротрубопровод, 1985. – С.8–27.

25. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды / Ребиндер П.А. – М.: Наука. – 1979. – 384 с.

26. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур/ П.А. Ребиндер // В сб. Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966. – 400 с.

27. Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов // Ф.Д. Овчаренко. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961. – 76 с.

28. Ничипоренко С.П. Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики / С.П. Ничипоренко – Киев: Наук. думка, 1968. – 78 с.

29. Круглицкий Н.Н. Физико-химические основы регулирования свойств химических глинистых минералов / Круглицкий Н.Н. – Киев: Наук. думка, 1968. – 320 с.

30. Третинник В.Ю. Методы изучения реологических свойств технических дисперсий / В.Ю. Третинник, В.В. Пархоменко – Киев: Наук. думка. – 1987. – 32 с.

31. Макаров А.С. Формування дисперсних структур кремнеземів в органічних середовищах / А.С. Макаров, В.О. Сушко // Вісн. АН УРСР. – 1977. – №7. – С.62–68.

32. Михайлов Н.В. Структурно-механические свойства дисперсных и высокомолекулярных структур / Н.В. Михайлов, П.А. Ребиндер // Коллоидный журнал. – 1955 – № 17, вып.5. – С.107–109.

33. Гамера А.В. Статическая и динамическая устойчивость высококонцентрированных дисперсных систем / А.В. Гамера, А.С. Макаров, В.А. Завгородний, В.В. Васильев. – Физ.-хим. мех. и лиофильн. дисперсных систем. – 1990. Вып. 21. – С.88–91.

34. Библик Е. Е. Реология дисперсных систем / Е. Е. Библик – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1981. – 172 с.

35. Голубинская И. В. Седиментационная устойчивость высококонцентрированных водоугольных суспензий в статических и динамических условиях / И. В. Голубинская, В. М. Тараканов, Н.Б. Урьев // Химия твердого топлива. – 1989. – №5. – С. 114–120.

36. Ищенко А.В. Стабильность водоугольных суспензии в присутствии различных добавок / А.В. Ищенко, В.Л. Басенкова, Ю.Н. Зубкова // Химия твердого топлива. – 1990. – №1. – С. 88–91.

37. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики / Н.Н. Круглицкий. – Киев: Вища шк., 1975. – Т.1. – 263 с.

38. Круглицкий Н.Н. Дисперсные структуры в органических и кремнийорганических средах / Н.Н. Круглицкий, В.Я. Круглицкая. – Киев: Наук. думка, 1981. – 316 с.

39.Беденко Б. Г. О седиментационной устойчивости концентрированных водоугольных суспензий / Б. Г. Беденко, Т. Н. Ничикова. – Химия твердого топлива. – 1988. – №5. – С. 122–124.

40.Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами: Пер. с англ. / Д. Неппер. – М.: Мир. – 1986. – 487 с.

41.Verwey E.J. Das Kräftepiel zwischen Teilchen in lyophoben Kolloidsystemen / E.J. Verwey // Colloid & Polymer Science. – 1954. – Vol. 136. – P.46–52.

42.Van der Waarden M. Stabilization of carbon-black dispersions in hydrocarbons / M. Van der Waarden // Journal of Colloid Science. – 1950. – V.5. – P.317–325.

43.Van der Waarden M. Adsorption of aromatic hydrocarbons in nonaromatic media on carbon black / M. Van der Waarden // Journal of Colloid Science. – 1951. – V.6. – P.443–449.

44.Koelmans H. Stability and electrophoretic deposition of suspensions in non-aqueous media / H. Koelmans, J. Th. G. Overbeek // Discussions of the Faraday Society. – 1954. – V.18. – P.52–63.

45.Ребиндер П. А. Поверхностно-активные вещества / П. А. Ребиндер. – М.: Знание, 1961. – 120 с.

46.Кучер Р.В. Хімічні стабілізатори і пластифікатори висококонцентрованих водовугільних суспензій / Р. В. Кучер, Є. В. Титов, А. Туровський, Н. Б. Ур'єв, О. В. Базарова, Н. Г. Корженевська, В.І. Рибаченко, С. Л. Хілько. – Вісн. АН УРСР. – 1988. – №1. – С.41–47.

47.Фукс Г.И.. Труды III Всесоюзной конференции по коллоидной химии. М.: Изд-во АН СССР, – 1956. – 301 с.

48. Ребиндер П. А. Физико-химия флотационных процессов / П. А. Ребиндер, М. Е. Липец, М. М. Римская, А. Б. Таубман // Москва—Ленинград — Свердловск. Metallurgizdat, 1933.

49.Талмуд Д. Л. Развитие теоретических взглядов на сущность флотационных процессов / Д.Л. Талмуд // Цветные металлы –1930. – №1. – С.68–84.

50.Ребиндер П.А.. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды / Ребиндер П.А. – М.: Наука, 1978. – 368 с.

51.Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Справочник / А.А. Абрамзон, В.В. Бочаров, Г.М. Гаевой. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.

52.Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение / А.А. Абрамзон – Л.: Химия, 1981. – 304 с.

53.Химические вещества из угля. Пер. с нем. / Под ред. Калечица И. В. М.: Химия. – 1980. – 420 с.

54.Ходаков Г.С. Водугольная суспензия в энергетике / Г.С. Ходаков // Теплоэнергетика.– 2007. – №1. – С.35–45.

55.Фельдман В.Г. Автоматизация приема, хранения и сжигания водугольной суспензии на Новосибирской ТЭЦ-5 / В.Г. Фельдман // Трубопроводный гидротранспорт твердых материалов (Гидротранспорт-86): тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф., Москва, 11-13 сент. 1986 г. – М.: ВНИИПИгидротрубопровод, 1986. – С.170–171.

56.Саломатов В.В. Перевод котлов малой мощности на водугольное топливо/ В.В. Саломатов, У.В. Дорохова, С.В. Сыродой // Ползуновский вестник. – 2013. – № 4–3. – С.38–46.

57.Хидиятов А.М. Результаты перевода пылеугольного котла паропроизводительностью 89 кг/с на сжигание водугольной суспензии/ А.М. Хидиятов, В.В. Осинцев, С.В. Гордеев // Теплоэнергетика. – 1987. – № 1. – С.5–11.

58.Осинцев К.В. Исследование факельного сжигания водугольных суспензий в топках энергетических котлов./ Осинцев К.В. // Теплоэнергетика. – 2012. – Т.59, № 6. – С.439–445.

59.Берг Б.В. Тепло- и массоперенос в топках с кипящим слоем при сжигании водоугольной смеси/ Б.В. Берг, Т.Ф. Богатова // Инж.-физ. журн. - 1996. – Т.69, № 6. – С.993–999.

60.Вессельман С.Г. Циклонная топка для исследования процесса сжигания обводненной каменноугольной мелочи / С.Г. Вессельман, Н.Е. Лугинин, Л.В. Дробышев // Сжигание высокообводненного топлива в виде водоугольных суспензий. – М.: Наука. – 1967. – 192 с.

61.Журавлева Н.В. Вихревая технология сжигания суспензионного водоугольного топлива. Экологические аспекты / Н.В. Журавлева, В.И. Мурко, В.И. Федяев // Экология и промышленность России. – 2009. – №1. – С.6–9.

62.Мурко В.И., Результаты численного моделирования процесса сжигания водоугольного топлива / В.И. Мурко, А. Риестерер, С.А. Цецорина, В.И. Федяева, В.И. Карпенко // Ползуновский вестник. – 2011. – № 2. – С. 230–234.

63.Терентьев Г.А. Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов/ Г.А. Терентьев, В.М. Тюков, Ф.В. Смаль. – М.: Химия. – 1989. – 272 с.

64.Bartle K. D. The Chemical nature of supercritical gas-extract of coal at 350° C / K. D. Bartle, T. G. Martin, D. F. Williams // Fuel. – 1975. – V.54, № 4. – P. 226–235.

65.Ross D. J. Base-promoted H-donation to coal by isopropyl alcohol / D.J. Ross, J. E. Blessing // Fuel. – 1979. – V. 58, № 6. – P. 433–437.

66.Neavel R. C. Liquefaction of coal in hydrogen-donor and non-donor vehicles / R. C. Neavel // Fuel. – 1976. – V. 55, № 7. – P. 237–242.

67.Кирилец В. М. Термо-экстракция бурых углей Канско-Ачинского угольного бассейна суперкритических условиях / В. М. Кирилец, Е. Я. Плопский, В. И. Меньшов, Ф. Тегай, А. С. Успенский // Тез. Всес. конф. Современные процессы переработки и физико-химические методы

исследования угля, нефти и продуктов их превращения. Иркутск: 1982. – Т. 1. – С. 62–63.

68.Тегай Ф. Термическое растворение бурых углей в низших алифатических спиртах / Ф. Тегай, В. В. Алиулин, Е.Я. Плопский, В. М. Кирилец // Химия твердого топлива. – 1983. – № 5. – С. 92–95.

69.Русьянова Н. Д. Новые данные о химическом строении углей / Н. Д. Русьянова, Л. И. Еркин // Химия твердого топлива. – 1978. – № 4. – С. 29–36.

70.Нонхибел Ю. Химия свободных радикалов / Ю. Нонхибел, Дж. Уолтон. – М.: Мир. – 1977. – 606 с.

71. Ходаков Г.С. Суспензионное угольное топливо / Г.С. Ходаков, Е.Г. Горлов, Г.С. Головин // Химия твердого топлива. – 2005. – № 6. – С. 15–32.

72.Ходаков Г.С. К реологии суспензий / Г.С. Ходаков // Теоретические основы химической технологии. – 2004. – Т. 38, № 4. – С. 456–466.

73.Красник В.Г. Программы перспективного развития угольной промышленности Украины / В.Г. Красник // Уголь Украины. – 2006. – № 12. – С. 6–9.

74.Котляр В.Р. Потребление первичной энергии и структура топливопотребления в мире / В.Р. Котляр // Электрические станции. – 2002. – № 7. – С. 71–73.

75.Потапов Б.Б. Проблемы и перспективы использования в металлургии углей и продуктов их переработки/ Б.Б. Потапов, В.А. Пинчук // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2006. – № 2. – С. 122 –125.

76.Зайденварг В.Е. Производство и использование водоугольного топлива / В.Е. Зайденварг, К.М. Трубецкой, В.И. Мурко, И.Х. Нехороший. – М.: Академия горных наук. – 2001. – 176 с.



77. Kaushal K. T., Sibendra K. B., Kumaresh C. B. High-concentration coal-water slurry from Indian coals using newly developed additives // Fuel processing technology. – 2004. – V. 85, № 1. – P. 31–42.

78. Дегтяренко Т.Д. Взаимодействие частиц в водоугольных суспензиях / Т.Д. Дегтяренко, А.С. Макаров, В.А. Завгородний // Химия твердого топлива. – 1990. – № 6. – С. 125–128.

79. Макарова Е.В. Влияние концентрации водорастворимых полимеров на реологические свойства водоугольных суспензий антрацита / Е.В. Макарова, А.С. Макаров, Д.П. Савицкий, Н.И. Боровик // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. – Т.5. № 2. – С. 236–240.

80. Савицкий Д.П. Реологические свойства высококонцентрированных суспензий угля разной степени метаморфизма в присутствии триполифосфата натрия / Д.П.Савицкий, Е.В. Макарова, А.С.Макаров // Украинский химический журнал. – 2011. – Т. 77, № 4. – С.79–83.

81. Борук С.Д. Кислотно-основна рівновага у водовугільних системах на основі стічних вод / С.Д.Борук, Т.М. Димитрюк // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2013. – Випуск 640.: Хімія. – Чернівці. – С.13–17.

82. Макаров А.С. Колоїдно-хімічні методи отримання палива на основі відходів вуглезбагачення / А.С. Макаров, О.М. Кобітович, Д.П. Савіцький, О.І. Єгурнов // Вісник НАН України. – 2009. – № 1. – С. 56–67.

83. Рулёв Н.Н. Ультрафлокулярная желатинизация твердой фазы иловых хвостов углеобогащения / Н.Н. Рулёв, В.Я. Королёв, О.В. Кравченко, В. В. Лукьянова // Уголь Украины. – 2012. – № 1. – С. 51–53.

84. Макаров А.С. Утилизация промышленных сточных вод при производстве водоугольного топлива / А.С. Макаров, С. Д. Борук, А.И. Егурнов, Т.Н. Димитрюк, Р.Е. Клищенко // Химия и технология воды. – 2014. – № 4. – С. 333–340.

85. Братичак М.М. Обзор технологий направленных на уменьшения выбросов диоксидов серы при сжигании серистого и высокосеристого угля на ТЭС / М.М. Братичак, В.И. Гайванович, О.А. Пиш'ев // Углекислотный журнал. – 2001. – № 3–4. – С. 53–57.

86. Сыродой С.В. Зажигание водоугольной частицы лучисто-конвективным теплом / С.В. Сыродой, В.В. Саломатов // Горение и плазмохимия. – 2011. – Т. 9, № 1. – С. 29–34.

87. Мурко В.И. Результаты численного моделирования процесса сжигания водоугольного топлива / В.И. Мурко, А. Риестерер, С.А. Цецорина, В.И. Федяева, В.И. Карпенко // Ползуновский вестник. – 2011. – № 2. – С. 230–234.

88. Мурко В.И. Исследование технологий сжигания суспензионного угольного топлива в вихревой камере / В.И. Мурко, Ю.А. Сенчурава, В.И. Федяев, В.И. Карпенко // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2013., № 2. – С. 103–105.

89. Бабий В. И. Влияние влажности и зольности водоугольной суспензии на процессы воспламенения и выгорания капель суспензий / В. И. Бабий, В.М. Барбараш, В.А. Степашкина // Электрические станции. – 1991. – № 7. – С. 24–28.

90. Бурдуков А. П. Экспериментальное исследование динамики горения капель водоугольных суспензий / А. П. Бурдуков, Е. И. Карпенко, В. И. Попов, В. Н. Разваляев, В. Д. Федосенко // Физика горения и взрыва. – 1996. – Т.32. – № 4. – С.62–66.

91. Савицкий Д.П. Реологические свойства спиртоугольных суспензий на основе углей Украины разной стадии метаморфизма / Д.П. Савицкий, Д. Ю. Садовский // Химия твердого топлива. – 2014. – №3. – С.12–20.

92. Беденко В. Г. Влияние полярности дисперсионной среды на реологические свойства и устойчивость суспензий каменного угля / В. Г. Беденко // Химия твердого топлива. – 1986. – №6. – С. 114–117.

93. Основні положення енергетичної стратегії України на період до 2030. Ухвалено Кабінетом міністрів України від 15.03.06. – Київ.: Мінпаливенерго України, 2006. – 129 с.

94. Кесова Л.А. Пути использования бурого угля в энергетике Украины / Л.А. Кесова, И.А. Майстренко // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2007. – № 3. – С. 9–11.

95. Корчевой Ю.П. Экологически чистые угольные энерготехнологии / Ю.П. Корчевой, А.Ю. Майстренко, А.И. Топал. – Киев: Наук. думка. – 2004. – 186 с.

96. Вайсбергер А. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. – М.: Иностр. Лит-ра, 1958. –

97. Рабинович В.А. Краткий химический справочник. 2-е изд // В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1978. – 256 с.

98. Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин / А.А. Равдель, А.М. Пономарева. – СПб.: СпецЛит, 1998. – 458 с.

99. Братичак М.М. Хімія та технологія переробки вугілля / М.М. Братичак, С.В. Пищев, І. М. Рудкевич. – Львів: “Бескид Біт”. – 2006. – 272 с.

100. Бранд Дж. Применение спектроскопии в органической химии / Дж. Бранд, Г. Эглинтон. – М.: Мир, 1967. – 279 с.

101. Казицина Л.А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии./ Л.А. Казицина, Н.Б. Куплетская. – М.: Издательство МГУ. – 1979. – 240 с.

102. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил. – М.: Мир, 1977. – 580 с.

103. Улитин М.В. Физико-химические свойства, устойчивость и коагуляция лиофобных дисперсных систем. Метод. Указания к

лабораторному практикуму/ М.В. Улитин, Д.В. Филиппов, М.В. Лукин. // ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2007. – 38 с.

104. Путилова И.Н. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии / И.Н. Путилова. – М.: Высшая школа. – 1961. – С.342.

105. Дытнерский Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей / Ю.И. Дытнерский – М.: Химия, 1975. – 232 с.

106. Баранова В.И. Практикум по коллоидной химии / В.И. Баранова, Е.И. Бибик, Н.М. Кожевникова. – М.: Высшая школа. – 1983. – 215 с.

107. Малкин А.Я. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения / А.Я. Малкин, А.Е. Чалых. – М.: Химия, 1979. – 304 с.

108. Сліпенюк Т.С. Колоїдна хімія: Методичні рекомендації до лабораторних робіт / Т.С. Сліпенюк, С.Д. Борук, О.М. Сочикан. – Чернівці: Рута. – 2005. – 36 с.

109. Изотов В.С. Химические добавки для модификации бетона / В.С. Изотов, Ю.А. Соколова. – М.: Палеотип, 2006. – 244 с.

110. Гюльмалиев А.М. Взаимосвязь структурных и физико-химических параметров углеводородов фрагментов органической массы угля / А.М. Гюльмалиев, Н.Р. Лебедева, Т.Г. Гладун, Г.С. Головин // Химия твердого топлива. – 1996. – № 3. – С. 24–30.

111. Уразова Т.С. Механохимическое получение гуминовых сорбентов тяжелых металлов./ Т.С. Уразова, А.Л. Бычков, О.В. Шуваева, О.И. Ломовский. // Государственное управление ресурсами. – Специальный выпуск 2013. – С. 83–94.

112. Schnitzer M. Soil Oorganic matter/ M. Schnitzer, U, Khan Shahamat. – New York: Elsevier. – 1978. – 319 p.

113. Smith Lee K. The Structure and Reaction Processes of Coal. / K. Lee Smith, L. Douglas Smoot, Thomas H. Fletcher , Ronald J. Pugmire // The Plenum chemical engineering series. – 1994. – 482 p.

114. John H. Shinn. From coal to single-stage and two-stage products: A reactive model of coal structure/ Shinn John H // Fuel. – 1984. – Vol.63., Sept. – P. 1187–1196.

115. Anna Marzec. Mechanism of swelling and extraction and coal structure/ Marzec Anna, Kisielow Wlodzimierz // Fuel. – 1983. – Vol.62., Aug. – P. 977–979.

116. Стадніченко С.М. Методика використання седиментографа Mastersizer 2000 для гранулометричного аналізу й питання інтерпретації отриманих результатів / С.М. Стадніченко, В.О. Подоба // Сучасні проблеми літології та мінералогії осадових басейнів України та суміжних територій: Зб. Наук. Пр. ІГН НАН України: – К., 2008. – С. 269–277.

117. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н.Б. Урьев. – М.: Химия, 1980. – 320 с.

118. Филипенко Т.А. О влиянии добавок разжижителей и гранулометрического состава водоугольных суспензий на их реологические свойства / Т.А. Филипенко, В.Л. Басенкова, И.В. Ильинская // Химия твердого топлива. – 1989. – № 5. – С. 104–109.

119. Тайц Е.М. Свойства каменных углей и процесс образования кокса / Е.М. Тайц. – М.: Металлургия. – 1961. – 230 с.

120. Зубкова Ю. Н., Влияние структуры спиртов на их адсорбцию из водных растворов донецкими углями./Ю. Н. Зубкова, Р. В. Пржегорлинская // Химия твердого топлива. – 1974. – № 4. – С. 100–103.

121. Басенкова В.Л. Структурно-реологические свойства водоугольных суспензий в присутствии реагентов-разжижителей / В.Л. Басенкова, Т.А. Филиппенко, А.В. Ищенко // Химия твердого топлива. – 1988. – № 5. – С. 125–129.

122. Vargha-Butler E.I. Surface-tension effects in the sedimentation of coal particles in n-propanol/water mixtures / E.I. Vargha-Butler, Т.К. Zubovits, М.К. Weibel // Colloids and Surfaces. – 1985. – V. 15. – P. 233–238.

123. Vargha-Butler E.I. Surface tension effects in the sedimentation of coal particles in various liquid mixtures / E.I. Vargha-Butler, T.K. Zubovits, D.R. Absolom // *Chemical Engineering Communications*. – 1985. – V. 33, N. 5–6. – P. 255–276.

124. Vargha-Butler E.I. Surface tension effects in the sedimentation of polymer particles in various liquid mixtures / E.I. Vargha-Butler, T.K. Zubovits, H.A. Hamza, A.W. Neumann // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 1985. – Vol.6, 3. – P. 357–379.

125. Shin Yu-Jen. Preparation of coal slurry with 2-propanol / Yu-Jen Shin, Yun-Hwei Shen // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – Vol. 137. – P.152–156.

126. Shin Yu-Jen. Preparation of coal slurry with organic solvents / Yu-Jen Shin, Yun-Hwei Shen // *Chemosphere*. – 2007. – 68. – P. 389–393.

127. Savitskii D. P. Sedimentation of Coal Particles in Lower Aliphatic Alcohols and the Stability of Alcohol–Coal Suspensions / D. P. Savitskii, T. N. Dimitryuk, A. S. Makarov // *Solid Fuel Chemistry*. – 2016. – V.50. – P. 39–45.

128. Савицкий Д.П. Жидкое топливо на основе угольных шламов и бурого угля/ Д.П. Савицкий, А.И. Егурнов, А.С. Макаров, В.А. Завгородний // *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. – 2009. – № 1. – С. 13–17.

129. Макаров А.С. Вплив технології гомогенізації на стабільність спиртовугільних суспензій / А.С. Макаров, Т.М. Димитрюк, К.В. Макарова, О.І. Єгурнов // *Уголь Украины*. – 2016. – № 11–12. – С. 64–67.

130. Ходаков Г.С. Суспензионное угольное топливо (современный этап исследований, технологий и промышленной реализации) / Г.С. Ходаков // *Известия Академии Наук. – Энергетика*. – 2000. – №2. – С. 104–119.

131. Горлов Е.Г. Композиционные водосодержащие топлива из углей и нефтепродуктов / Е.Г. Горлов // *Химия твердого топлива*. – 2004. – № 6. – С. 50–61.

132. Басенкова В.Л. О влиянии метанола на свойства угля и его суспензий / В.Л. Басенкова, А.Л. Антонова, А.В. Бутюгин // Химия твердого топлива. – 1988. – № 2. – С. 128–132.

133. Tayssir H. Determination of point of zero charge and acid–base superficial coal groups in water / H. Tayssir, B. Siffert // Colloids and Surfaces. – 1991. – V.61. – P. 83–96.

133. Fuerstenau D. W. Electrokinetic behavior of coal / D. W. Fuerstenau, J. M. Rosenbaum, Y. S. You // Energy Fuels. – 1988. –V. 2. – P. 241–245.

134. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий – М.: Химия. – 1975. – 512 с.

135. Макаров А.С. Вплив складу водно-спиртових дисперсійних середовищ на електрокінетичні і реологічні властивості композиційних водовугільних суспензій / А.С.Макаров, Р.Є. Кліщенко, О.А. Коновал // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2013. – № 3. – С.127–132.

136. Димитрюк Т.Н. Влияние эфиров целлюлозы на реологические свойства водно-этанольных суспензий углей / Т.Н.Димитрюк, Д.П. Савицкий, А.С. Макаров // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2016. – Т. 7. №1. – С. 107–114.

137. Шевко З.Л. Исследование Реологических свойств ВВУС с добавкой триполифосфата натрия / З.Л. Шевко, А.С. Макаров, Т.Д. Дегтяренко // Химическая технология. – 1987. – № 6 . – С. 6–9.

138. Димитрюк Т.М. Седиментація й агрегування частинок антрациту в аліфатичних нижчих спиртах / Т.М. Димитрюк, Д.П. Савіцький, А.С. Макаров // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2015. – Випуск 768: Хімія. – 2015. – С. 77–80.

139. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов / А.Г. Касаткин. – М.: ООО ТИД "Альянс", 2004. – 753 с.

140. Schick M.J. Surfactants in coal technology / M.J. Schick, J.L. Villa // J. Am. Oil Chem. Soc. — 1983. — V. 60, N 7. — P. 1349–1359.

141. Баран А.А. Стабилизация дисперсных систем водорастворимыми полимерами / А.А. Баран // Успехи химии. — 1985. — Т. 54, № 7. — С. 1100–1126.

142. Димитрюк Т.М. Вплив молекулярної маси гідроксипропілцелюлози на реологічні властивості водо-етанольних суспензій вугілля / Т.М. Димитрюк, Д.П. Савіцький, А.С. Макаров // Фізика і хімія твердого тіла. — Т. 16, № 4. — 2015.— С. 722–725

143. Клименко Н.А. Строение адсорбционного слоя при адсорбции неассоциированных молекул неионогенных ПАВ на углеродной саже / Н.А. Клименко, А.А. Пермиловская, А.М. Когановский // Коллоидный журнал. — 1974. — Т. 36, № 4. — С. 788–792.

144. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II. — СПб.: АНО НПО "Профессионал". — 2007. — 1142 с.

145. Садовский Д.Ю. Влияние ПАВ на реологические свойства спиртовых суспензий угля на основе водно-этанольных растворов / Д.Ю. Садовский, А. С. Макаров, Д.П. Савицкий // Укр. хим. журн.— 2015. — Т. 81, № 2. — С. 97–100.

146. Hammes G. G. Cooperativity of solvent-macromolecul interaction in aqueous solutions of polyethylene glycol and polyethylene glycolurea / G. G. Hammes, P. B. Roberts // J. Amer. Chem. Soc.. — 1968. — V. 90, № 25. — P. 7119–7122.

147. Манк В. В. Гидратация полиэтиленоксидов методом ЯМР/ В. В. Манк, И. М. Соломенцева, А. А. Баран, О. Д.Куриленко // Укр. хим. журн.— 1974. — Т. 40, № 1. — С. 28–32.

148. Липатов Ю. С. Адсорбция полимеров / Ю. С. Липатов, Л.М. Сергеева. — К.: Наук. думка. — 1972. — С.195.



149. Еременко Б.В. Адсорбция полиоксиэтилена из водно-метанольных растворов и ее влияние на электрокинетический потенциал и поверхностный заряд кремнезема / Б.В. Еременко, З.А. Сергиенко // Теор. и эксперим. химия. – 1980. – Т. 16. № 1. – С. 53–57.

150. Рзаев З.М. Полимеры и сополимеры малеинового ангидрида/ З.М. Рзаев. – Баку.: Элм. – 1984.– 160 с.

151. Молдавский Б.Л. Малеиновый ангидрид и малеиновая кислота. – Л., "Химия". – 1976. – 88 с.

152. Акчурина Д. Х. Новый полимер для буровых растворов / Д. Х. Акчурина Ю. И. Пузин, Г. Г. Ягафарова, А. Х. Сафаров, Ю. А. Федорова, Д. И. Ягафарова // Башкирский химический журнал. –2014. – Т.21. № 3. – С.124–128.

153. Шаболдин В.П. Свойства низкомолекулярных полимеров и их растворов / В.П.Шаболдин, В.Г.Червин, А.И.Крашенинников, В.Н.Демишев // Успехи химии. – 1976. – Т. XLV, Вып.1. – С.160–175.

154. Савіцький Д. П. Фізико-хімічні аспекти отримання паливних дисперсних систем на основі природного вугілля та рідких органічних відходів / Д. П. Савіцький, А.С. Макаров, Д.Ю. Садовський // Вісн. НАН України. – 2015. – № 3. – С. 62–72.

156. Mishra S.K. Rheological Behavior of Coal-Water Slurry / S.K. Mishra, P.K. Senapati, D. Panda // Energy Sources. – 2012. – V. 24, № 2. – P. 159–167.