

ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ

ІМ. А.В. ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

САДОВСЬКИЙ ДМИТРО ЮРІЙОВИЧ

УДК 544.778.3: 662.757

ДИСЕРТАЦІЯ

**ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ
ПРИРОДНОГО ВУГІЛЛЯ ТА РІДКИХ ОРГАНІЧНИХ СЕРЕДОВИЩ**

02.00.11 – “колоїдна хімія”

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Д.Ю. Садовський

Науковий керівник (консультант) **Макаров Анатолій Семенович**,
доктор технічних наук

Київ 2018

АНОТАЦІЯ.

Садовський Д.Ю. Формування структури дисперсних систем на основі природного вугілля та рідких органічних середовищ – Кваліфікаційна наукова праця направах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія. – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ, 2018.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню структуроутворення у колоїдних дисперсних системах на основі природного вугілля та рідких органічних середовищ, а також розробці методів керування фізико-хімічними властивостями колоїдних дисперсій з метою одержання стабільної, висококонцентрованої паливної системи з допустимою в'язкістю до 1,5 Па·с.

У роботі досліджено вплив поверхнево-активних речовин різних класів на реологічні характеристики органоводовугільних колоїдних дисперсних систем. Встановлено, що найкращі характеристики мають суспензії, в складі яких були неіоногенні ПАР з досить довгими аліфатичними ланцюжками (не менше C_{17}): Синтамід-5 і Стеарокс-920, а також з вмістом аніоноактивної ПАР - Стеарат натрію. Побудовано криві залежності в'язкості від швидкості зсуву, які демонструють падіння в'язкості зі збільшенням швидкості зсуву і її прагнення до ньютонівської в діапазоні $D_r = 145,8 - 437,4 \text{ с}^{-1}$, при цьому лінійна ділянка не досягається, що характерно для маломіцних твердоподібних структур, у яких встановлення течії з постійною найменшою в'язкістю відбувається не тільки завдяки руйнуванню зв'язків структури, а й внаслідок орієнтації кінетичних одиниць течії в потоці. Для таких систем характерно збільшення напруги зсуву зі зростанням швидкості зсуву. Причому система, в складі якої є 0,5% мас. Стеарокс-920, характеризується меншою міцністю поза зоною ламінарного потоку.

Встановлено, що ефективна робота поверхнево-активних речовин, котрі розглядаються в даній роботі, спостерігалася при концентрації полімерів в дисперсних системах, яка значно перевищує їх критичну концентрацію міцелоутворення. Важливим є і те, що у всіх ПАР, які продемонстрували хороший результат при приготуванні органоводовугільного палива, значення гідрофільно - ліпофільного балансу знаходиться в межах 12,6-18.

В результаті вивчення реологічних властивостей суспензій вугілля з водо-гліцериним дисперсійним середовищем було встановлено, що з підвищенням стадії метаморфізму вугілля та їх густини, тобто при переході від бурого вугілля до антрациту, суспензії характеризуються меншими значеннями ефективної в'язкості при однаковому масовому вмісті дисперсної фази (С,%). Наприклад, 50%-ві вугільні суспензії, дисперсійне середовище яких вміщує 5 і 20 мас.% гліцерину, мають такі значення ефективної в'язкості (при швидкості зсуву $D_r = 9 \text{ c}^{-1}$): у випадку вугілля марки Б – 0,79 і 2,3 Па·с, марки Г – 0,7 і 2,0 Па·с, марки Т – 0,6 і 1,8 Па·с, марки А – 0,5 і 1,78 Па·с. Динамічна в'язкість цих же суспензій при швидкості зсуву $D_r = 437,4 \text{ c}^{-1}$ у випадку вугілля марки Б дорівнює 0,07 і 0,16 Па·с, марки Г – 0,05 і 0,14 Па·с, марки Т – 0,03 і 0,10 Па·с, марки А – 0,01 і 0,58 Па·с.

Вимірювання в'язкості водо-гліцеринових суспензій вугілля показали, що для кожної марки вугілля існує своя гранична концентрація гліцерину в дисперсійному середовищі, при якій в'язкість суспензій не перевищує 1,5 Па·с. Показано, що при створенні гліцериновмісних паливних систем доцільно додавати до 21% гліцерину. Показано, що в таких системах відбувається поступове зміцнення структури суспензій і посилення неньютонівського характеру течії при підвищенні концентрації гліцерину в суспензіях. При збільшенні швидкості зсуву в таких дисперсних системах зменшується в'язкість, що говорить про зміну зв'язку між структурними

елементами і часткове руйнування зв'язків між елементами структури. В'язкість досліджуваних гліцериновмісних систем знижується у міру зростання швидкості зсуву, і прагне до ньютонівської в діапазоні $D\tau=145,8-437,4 \text{ c}^{-1}$, при цьому, не досягаючи лінійної ділянки. Така поведінка дисперсних систем характерна для маломіцних твердоподібних структур, у яких встановлення течії з постійною найменшою в'язкістю відбувається не завдяки руйнуванню зв'язків структури, а внаслідок орієнтації кінетичних одиниць течії в потоці. Для таких систем також характерна виняткова стабільність без застосування будь-яких стабілізуючих реагентів, що дуже практично при тривалому зберіганні композиційних палив і дозволить заощадити на стабілізуючих добавках.

Визначено нижчу теплоту згоряння суспензій на основі вугілля різного ступеня метаморфізму з вмістом гліцерину в межах 5–20%. Дані показують, що такі суспензії по своїй калорійності наближаються до вугілля. Це вказує на доцільність використання суспензій з вмістом не менш як 50% твердої фракції для бурого вугілля, 55% для газового вугілля і 60% для пісного вугілля і антрациту. Використання відходів виробництва біодизельного пального (гліцерол) в складі паливних дисперсних систем дозволяє отримувати паливо з допустимою в'язкістю (до 1,5 Па·с) та стабільністю без використання інших реагентів – диспергаторів та стабілізаторів. Тобто приготування таких систем дозволяє отримувати більш калорійне, порівняно з водовугільним, паливо без використання хімічних реагентів та утилізувати відходи виробництва біодизельного пального – сирий, неочищений гліцерол.

Досліджено проблему максимального наповнення частинками вугілля паливних дисперсних систем на основі природного вугілля різного ступеня метаморфізму у середовищі рідких органічних відходів: сивушного масла та продуктів піролізу високомолекулярних полімерів. При вивченні реологічних властивостей суспензій вугілля, отриманих із застосуванням сивушних масел,

було побудовано криві течії, які демонструють збільшення напруги зсуву залежно від швидкості зсуву. Вид кривих вказує на зміцнення структури суспензій і посилення неньютонівського характеру течії при переході від вугілля високої стадії метаморфізму до вугілля низької стадії метаморфізму. Тобто, руйнування структури суспензій на основі вугілля марки «А» відбувається при менших значеннях напруги зсуву, ніж на основі вугілля марки «Б». З ростом концентрації вугілля і зменшенням концентрації сивушних масел спостерігається така ж тенденція, при цьому збільшуються значення напруг зсуву. Течія суспензій вугілля, отриманих із застосуванням сивушних масел, описується рівнянням Оствальда-Вейля ($\tau = k \cdot D_r^n$), де k – показник консистентності, n – індекс потоку, що характеризує поведінку псевдопластичних рідин.

На основі даних щодо зміни значень напруги зсуву і в'язкості суспензій вугілля, отриманих із застосуванням сивушних масел, побудовано ряд, який характеризує зменшення в'язкості та напруги зсуву при однаковому вмісті вугілля в суспензії: «А» < «Т» < «ДГ» < «Б».

Показано, що формування різної по міцності і в'язкості структури суспензій вугілля різної стадії метаморфізму, в основному пов'язано зі зміною їх щільності і пористості. У досліджених зразків вугілля підвищення стадії метаморфізму супроводжується збільшенням густини і зменшенням пористості, що сприяє досягненню більш високих концентрацій дисперсної фази суспензій. Наприклад, ефективна в'язкість суспензій вугілля досліджених марок в діапазоні $C_T = 30\text{--}40\%$ мало відрізняється. При збільшенні вмісту вугілля в суспензії $C_T > 40\%$, в'язкість різко зростає. Найбільш інтенсивне руйнування структури таких суспензій при концентрації вугілля ($C_T = 35\%$) відбувається в діапазоні швидкостей зсуву $D_r = 1,0\text{--}16,2 \text{ c}^{-1}$, при $C_T = 40\%$ в діапазоні $D_r = 1,0\text{--}27,0 \text{ c}^{-1}$, при $C_T = 45\%$ в діапазоні $D_r = 1,0\text{--}48,6 \text{ c}^{-1}$.

Внаслідок порівняння кривих в'язкості суспензій на основі вугілля марки «А» і суспензій на основі вугілля марки «Б» показано, що вихід на ньютонівські ділянки течії в першому випадку відбувається при менших швидкостях зсуву. Крім того, суспензії на основі вугілля марки «А» мають менші значення динамічної в'язкості, ніж суспензії на основі вугілля марки «Б», при тих же концентраціях.

У результаті проведених досліджень встановлено, що введення до складу суспензій вугілля сивушних масел сприяє підвищенню теплотворної здатності та повноти вигорання палива.

Визначено, що паливні дисперсні системи на основі природного вугілля з вмістом продуктів піролізу високомолекулярних полімерів мають високу стабільність та калорійність котра при високому вмісті твердої фази та продуктів піролізу вища ніж у вихідного вугілля.

На основі аналізу реологічних властивостей дисперсних систем різного складу запропоновано технологічну схему приготування паливних дисперсних систем на основі вугілля та рідких органічних відходів.

Ключові слова: органовугільна суспензія, реологічні характеристики, структуроутворення, гліцерол, стеарат натрію, продукти піролізу, сивушні масла, утилізація відходів.

Список публікацій здобувача:

1. Садовский Д.Ю. Получение топливных дисперсных систем на основе природных углей и низших спиртов / Д.Ю. Садовский, Д.П. Савицкий, Т.А. Пахар // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2013. – № 3. – С. 5–10.
2. Садовский Д.Ю. Влияние поверхностно-активных веществ на реологические свойства суспензий угля, полученных с применением

водно-этанольных растворов / Д. Ю. Садовский, А.С. Макаров Д.П. Савицкий, // Украинский Химический Журнал. – 2015. – № 2. – С. 97–100.

3. 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, // Вісник НАН України. – 2015. – № 3. – С. 61–72.

4. Савицкий Д. П. Влияние сивушных масел на реологические свойства суспензий угля / Д.П. Савицкий, Я.М. Станишевский, Д.Ю. Садовский, А.С. Макаров, // Химия и технология топлив и масел. – 2016. – № 4. – С. 3–6.

5. Савицкий Д.П. Реологические свойства спиртоугольных суспензий на основе углей разной стадии метаморфизма / Д.П. Савицкий, Д.Ю. Садовский, // Химия твердого топлива. – 2014. – № 3. – С. 156–163.

6. Садовский Д.Ю. Получение композиционного водоугольного топлива с использованием глицерина / Д.Ю. Садовский, А.С. Макаров Д.П. Савицкий, Р.Р. Масляк// Вопросы химии и химической технологии. – 2017. – № 1. – С. 59–63.

7. Макарова Е.В. Влияние технологии стабилизации на реологические свойства и стабильность водоугольных суспензий / Е.В. Макарова, Д.П. Савицкий, А.С. Макаров, Д.Ю. Садовский // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2016. – № 3. – С. 13–18.

8. Реологічна поведінка дисперсних систем на основі вугілля та нижчих спиртів / Д.Ю. Садовський // Збірник праць наукової конференції молодих вчених «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води». – Україна, Київ, 29-30 листопада 2012 р. – С. 70–71.

9. Реологічні властивості спиртоводовугільних суспензій з вмістом гліцерину/ Д.Ю. Садовський, К.В. Макарова // Збірник праць наукової конференції

молодих вчених «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води». – Україна, Київ, 28–29 листопада 2013 р. – С. 108–109.

10. Применение отходов спиртовых производств для получения топливных дисперсных систем на основе угля / Д.Ю. Садовський, Д.П.Савіцький, К.В. Макарова// Збірник праць наукової конференції молодих вчених «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології». – Україна, Київ, 20–21 листопада 2014 р. – С. 238–239.

11. Получение водно-этанольных суспензий угля с применением поверхностно-активных веществ / Д.Ю. Садовський, Д.П. Савіцький, К.В. Макарова// Збірник праць наукової конференції молодих вчених «Хімія, фізика та технологія поверхні». – Україна, Київ, 13–15 травня 2015 р. – С. 60.

12. Отримання паливних дисперсних систем з використанням органічних відходів хімічних виробництв / Д.Ю. Садовський, Д.П. Савіцький, К.В. Макарова// Збірник наукових праць XVI наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2017». – Україна, Львів, 28–31 травня 2017 р. – С. 73

13. Патент на корисну модель № 105722 UA, C10 L 1/32 (2006.01). Спосіб відновлення реологічних властивостей некондиційної водовугільної суспензії / Макаров А.С., Кузнецов О.С., Лобанов О.Ю., Садовський Д.Ю., Макарова К.В., Савіцький Д.П., Кліщенко Р. Є. – заявник та власник патенту Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. – № 2014100761; заявл. 27.01.2014; опубл. 11.04.2016. Бюл. № 7.

14. Патент на корисну модель № 105724 UA, C10 L 1/32 (2006.01). Спосіб одержання водовугільної суспензії / Макаров А.С., Савіцький Д.П., Садовський Д.Ю., Лобанов О.Ю. – заявник та власник патенту Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. – № 201405438; заявл. 21.05.2014; опубл. 11.04.2016. Бюл. № 7.

15. Патент на корисну модель № 103924 UA, C10 L 1/32 (2006.01). Водоспиртова суспензія вугілля / Савіцький Д.П., Садовський Д.Ю., Макаров А.С., Лобанов О.Ю. – заявник та власник патенту Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. – № 201505467; заявл. 03.06.2015; опубл. 12.01.2016. Бюл. № 1.

SUMMARY.

Sadovskiy D.Yu. Formation of the structure of disperse systems based on natural coal and liquid organic media – Manuscript.

Thesis for a candidate degree of sciences in chemistry (PhD) by specialty 02.00.11 – colloid chemistry. – A.V. Dumansky Institute of Water and Colloid Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2018.

The Thesis covers the study of the structure formation in colloid disperse systems based on the natural coal and liquid organic media, and the development of methods for controlling the physico-chemical properties of colloidal dispersions in order to obtain a stable, highly concentrated fuel system with an acceptable viscosity up to 1.5 Pa·s.

The influence of surfactants of different classes on the rheological characteristics of organic-water-coal colloidal disperse systems was investigated in this work. It has been established that the best characteristics have suspensions, which included nonionic surfactants with long enough aliphatic chains (at least C₁₇): Synthamide-5 and Stearox-920, and containing anionic surfactant - sodium stearate. The curves of viscosity dependence on the shear rate, which show a decrease in viscosity with an increase in the shear rate and its aspiration to Newtonian in the range of $D_r=145.8 - 437.4 \text{ s}^{-1}$, was drawn, with a linear plot not being achieved, which is characteristic for low-strength solid structures, in which the establishment of a flow with a constant minimum viscosity occurs not only due to the destruction of the

structure bonds, but also due to the orientation of the kinetic units of stream in the flow. For such systems, an increase in the shear stress is observed with increasing shear rate. And the system, which contains 0.5% by weight Stearox-920, characterized by less strength outside the laminar flow.

It has been established that the effective work of surfactants considered in this paper was observed at the concentration of polymers in disperse systems, which significantly exceeds their critical concentration of micelles formation. It is also important that in all surfactants, which have shown a good result in the preparation of organic-water-coal fuel, the value of the hydrophilic - lipophilic balance is within 12.6–18.

As a result of studying the rheological properties of coal suspensions with a water-glycerol dispersion medium, it has been found that with an increase in the stage of coal metamorphism and its density, that is, in the transition from brown coal to anthracite, the suspensions are characterized by lower values of effective viscosity with the same mass content of the disperse phase (C,%). For example, 50% coal suspensions, the dispersion medium of which contains 5 and 20% by weight of glycerol, have the following values of effective viscosity (with a shear rate $D_r = 9 \text{ s}^{-1}$): in the case of coal of B grade 0.79 and 2.3 Pa·s, grade G – 0.7 and 2.0 Pa·s, grade T – 0.6 and 1.8 Pa·s, grade A – 0.5 and 1.78 Pa·s. The dynamic viscosity of these suspensions at a shear rate of $D_r = 437.4 \text{ s}^{-1}$ in the case of coal of grade B is 0.07 and 0.16 Pa·s, grade D – 0.05 and 0.14 Pa·s, grade T – 0.03 and 0.10 Pa·s, grade A – 0.01 and 0.58 Pa·s.

Measurement of the viscosity of the water-glycerine suspensions of coal showed that for each grade of coal there is a concentration limit of glycerine in a dispersion medium at which the viscosity of the suspensions does not exceed 1.5 Pa. It has been shown that the preparation of glycerin-containing fuel systems it is expedient to add up to 21% of glycerol. It was shown that in such systems there is a

gradual strengthening of the structure of suspensions and the strengthening of the non-Newtonian character of the flow with increasing concentration of glycerine in suspensions. With an increase of the shear rate in such disperse systems, viscosity decreases, which suggests a change in the relationship between structural elements and the partial destruction of bonds between elements of the structure. The viscosity of the studied glycerin-containing systems decreases with increasing shear rate, and tends to Newtonian in the range of $D_r=145.8\text{--}437.4\text{ s}^{-1}$, while not reaching the linear field. Such behavior of disperse systems is characteristic of low-strength solid-state structures, in which the establishment of a flow with a constant minimum viscosity does not occur due to the destruction of the structure bonds, but due to the orientation of the kinetic units of flow in the flow. For such systems, there is also exceptional stability without the use of any stabilizing reagents, which is very practical in the long-term storage of composite fuels and will save the stabilizing additives.

The lower heat of combustion of coal-based suspensions of varying degrees of metamorphism with glycerol content in the range of 5 – 20% was determined. The data show that such suspensions are close to coal for their caloric content. This indicates that it is expedient to use suspensions containing not less than 50% solid for brown coal, 55% for grade G coal and 60% for grade T coal and anthracite. The use of waste biodiesel fuel (glycerol) in the fuel disperse systems allows to obtain fuel with an acceptable viscosity (up to 1.5 Pa·s) and stability without the use of other reagents - dispersants and stabilizers. That is, the preparation of such systems allows to receive more caloric, compared with water-coal fuels without the use of chemical reagents and to dispose of biodiesel fuel waste - raw, untreated glycerol.

The problem of maximum filling of coal particle fuel disperse systems based on natural coal of different degrees of metamorphism in the environment of liquid organic waste: fusel oil and pyrolysis products of high molecular weight polymers was investigated. In studying the rheological properties of coal suspensions obtained

with the use of fusel oils, flow curves were drawn, which show an increase of the shear stress depending on the shear rate. The type of curves indicates the strengthening of the structure of suspensions and the strengthening of the non-Newtonian character of the flow in the transition from high-grade of metamorphism coal to the low-grade of metamorphism coal. That is, the destruction of the structure of suspensions based on coal grade «A» occurs at lower values of shear stress than based on coal grade «B». With the increase in the concentration of coal and the decrease in the concentration of fusel oils, the same tendency is observed, with the increase of the values of shear stress. The flow of coal suspensions obtained with the use of fusel oils is described by the Ostwald-Weyl equation ($\tau = k \cdot D_r^n$), where k is the consistency index, n is the flow index characterizing the behavior of pseudoplastic liquids.

Based on the data of the change in the values of the shear stress and viscosity of the coal suspensions obtained using of fusel oils, a series was obtained that characterize the decrease of the viscosity and shear stress at the same content of coal in the suspension: «A» < «T» < «DG» < «B».

It was shown that the formation of different viscosity and strength suspensions of different grades of metamorphism coal is mainly due to changes in their density and porosity. In the investigated samples of coal, an increase of the metamorphism stage is accompanied by an increase of the density and a decrease of the porosity, which contributes to the achievement of higher concentrations of the dispersed phase of suspensions. For example, the effective viscosity of suspensions based on investigated grades of coal in the range of $C_T=30-40\%$ is a little different. With an increase in the content of coal in a suspension of $C_T>40\%$, viscosity increases sharply. The most intense destruction of the structure of such suspensions at the concentration of coal ($C_T=35\%$) occurs in the range of shear rates $D_r=1,0-16,2 \text{ s}^{-1}$, at $C_T=40\%$ in the range $D_r=1,0-27,0 \text{ s}^{-1}$, at $C_T=45\%$ in the range $D_r=1,0-48,6 \text{ s}^{-1}$.

As a result of the comparison of the viscosity curves of «A» grade coal suspensions and «B» grade coal suspensions, it was shown that start of Newtonian flow sections occurs in the first case at lower shear rates. In addition, the «A» grade coal suspensions have lower values of dynamic viscosity than suspensions based on coal grade «B» at the same concentrations.

As a result of the researches it was established that the addition of fusel oils into suspensions of coal contributes to increase of calorific value and completeness of burning of the fuel.

It has been determined that the fuel dispersion systems based on natural coal with the contents of pyrolysis products of high molecular weight polymers have high stability and caloric content, which at high content of solid phase and pyrolysis products is higher than that of source coal.

Based on the analysis of rheological properties of disperse systems of different composition, a technological scheme for the preparation of fuel disperse systems based on coal and liquid organic waste was proposed.

Keywords: coal-organic suspension, rheological characteristics, formation of the structure, glycerol, sodium stearate, pyrolysis products, fusel oils, waste disposal.

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	16
ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1	
ПРОБЛЕМИ СТВОРЕННЯ КОЛОЇДНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ ІЗ ЗАДАНИМИ СТРУКТУРНО – МЕХАНІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ З ВИКОРИСТАННЯМ ПОВЕРХНЕВО – АКТИВНИХ РЕЧОВИН.....	
	23
1.1. Фізико-хімічна механіка – основа створення паливних суспензій з заданими реологічними характеристиками	23
1.2. Процеси структуроутворення в дисперсних системах.....	26
1.3. Будова та фізико-хімічні властивості поверхні вугілля.....	29
1.4. Вплив взаємодії дисперсної фази і дисперсійного середовища на реологічні властивості колоїдних систем.....	31
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1	44
РОЗДІЛ 2	
МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ І МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ.....	
	45
2.1. Особливості і доцільність вибору об’єкта досліджень.....	45
2.2. Визначення вологості, зольності та виходу летких речовин вугілля.....	49
2.3. Гранулометричний аналіз суспензій.....	50
2.4. ІЧ–спектроскопія вугілля.....	53
2.5. Вимірювання реологічних параметрів суспензій.....	53
2.6. Газорідинна хроматографія з мас-селективним детектуванням.....	54
2.7. Визначення електрокінетичного потенціалу частинок вугілля	55
2.8. Оцінка достовірності результатів експериментів.....	56
РОЗДІЛ 3	
ВПЛИВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ФАКТОРІВ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА	

РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГІЛЬНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ РІДКИХ ОРГАНІЧНИХ СЕРЕДОВИЩ.....	58
3.1. Вирішення питання максимального наповнення рідких органічних середовищ частинками вугілля.....	58
3.2. Вплив поверхнево - активних речовин на реологічні властивості суспензій вугілля, отриманих із застосуванням водно - етанольних розчинів	67
3.3. Вплив концентрації гліцерину на реологічні характеристики та гранулометричний склад паливних дисперсних систем.....	74
3.4. Отримання паливних суспензій з використанням як дисперсійного середовища водно - гліцеринових розчинів.....	88
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.....	96
РОЗДІЛ 4	
РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ПАЛИВНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПРИРОДНОГО ВУГІЛЛЯ ТА ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ ХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ.....	98
4.1. Фізико-хімічні характеристики паливних дисперсних системи на основі природного вугілля та рідких органічних відходів.....	98
4.2. Отримання паливних дисперсних систем з вмістом сивушних масел.....	103
4.3. Технологія приготування паливних дисперсних систем на основі природного вугілля та рідких органічних середовищ.....	113
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4.....	118
ВИСНОВКИ.....	119
ДОДАТОК.....	121
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	123

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВВП	Водовугільне паливо
ВВС	Висококонцентрована вугільна суспензія
ГЛБ	Гідрофільно - ліпофільний баланс
ЕВВП	Емульсійне органоводовугільне паливо
ККМ	Критична концентрація міцелоутворення
ОВС	Органоводовугільна суспензія
ПАР	Поверхнево-активна речовина
СВВП	Спиртоводовугільне паливо
A^d	Зольність вугілля, %
$C_{гг}$	Концентрація гліцерину у дисперсній системі
$C_{пир}$	Концентрація продуктів піролізу у дисперсній системі
C_t	Концентрація дисперсної фази, %
D_t	Швидкість зсуву, c^{-1}
$Q,$	Калорійність, МДж/кг
S_t	Седиментаційна стійкість, доба
$T_{c,}$	Температура спалаху, °С
$T_{sc,}$	Температура самозагорання, °С
V^{daf}	Концентрація летких речовин у вугіллі, %

W^a	Вологість вугілля, %
η	В'язкість, Па·с
τ	Напруга зсуву, Па
σ	Поверхневий натяг, мДж/м ²

ВСТУП

Актуальність теми. Дослідження колоїдно–хімічних процесів, які відбуваються в дисперсних системах на основі вугілля та рідких органічних середовищ, в наукових роботах майже не висвітлено. Тому немає можливості зробити висновки про напрямки отримання агрегативно стійких висококонцентрованих суспензій. Актуальність роботи полягає у вивченні колоїдно–хімічних особливостей процесів структуроутворення висококонцентрованих органовугільних суспензій за присутності поверхнево-активних речовин, та досягненні максимальної концентрації твердої фази і стійкості отриманих систем, а також визначенні впливу фізико-хімічних факторів.

Також, у зв'язку з високими обсягами видобутку і використання вугілля є актуальним питання більш ефективного застосування цього виду палива, та зниження шкідливого впливу продуктів згорання на навколишнє середовище. Одним з перспективних напрямків паливного використання вугілля є висококонцентровані водовугільні суспензії (ВВС). Однак, поряд з явними екологічними перевагами ВВС, порівняно з вугіллям вони мають більш низьку теплоту згорання через воду в їх складі. Зазначені недоліки можна усунути, замінивши частину дисперсійного середовища (води), недорогими енергонесучими компонентами – органічними відходами промисловості, що мають досить високу теплоту згорання і низьку температуру застигання. Такий підхід до створення суспензійного палива, на відміну від водовугільних суспензій, дозволяє отримувати більш калорійне паливо. Отримані паливні дисперсні системи характеризуються наступними перевагами порівняно з вугіллям та водовугільним паливом: меншою температурою запалювання; повнотою згорання; підвищеною калорійністю. Калорійність суспензійного

палива дає змогу одержувати в пiчному просторi температуру до 1500 °С, що зумовлює можливість дешевої утилізації рiдких органoвмісних вiдходiв. При цьому використання суспензій з таким складом рiдкої фази дозволить утилізувати вiдходи хiмiчної промисловостi: рiдкі органiчні вiдходи рiзних промислових пiдприємств, зокрема нафтопереробних, полiмерних, спиртових, коксохiмiчних, бiопаливних.

Зв'язок із науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у вiддiлі фізико–хiмiчної механiки дисперсних систем Інституту колоїдної хiмiї та хiмiї води ім. А.В. Думанського НАН України при виконанні теми III–8–13: «Дослiдження впливу фізико–хiмiчних факторiв на реологiчні властивостi композиційних вуглевмісних дисперсних систем» (№ держреєстрації 0113U003108), а також при виконанні теми III–8–16: «Дослiдження колоїдно–хiмiчних властивостей дисперсних систем на основi вугiлля в середовищах рiзної полярностi» (№ держреєстрації 0115U006854).

Мета і задачі дослідження. Мета дослідження – отримання стійких концентрованих дисперсних систем на основi природного вугiлля рiзного ступеня метаморфiзму з вмістом рiдких органiчних середовищ, регулювання їх реологiчних властивостей за допомогою поверхнево-активних речовин, та дослідження структуроутворення і стійкостi отриманих систем. Для цього необхідно вирішити наступні задачі:

- дослідити колоїдно-хiмiчні процеси, які вiдбуваються в висококонцентрованих суспензіях на основi вугiлля рiзного ступеня метаморфiзму з вмістом рiдких органiчних вiдходiв;
- встановити вплив поверхнево-активних речовин на реологiчні властивостi та структуроутворення органoвугiльних дисперсних систем;
- дослідити вплив хiмiчної природи, молекулярної маси і концентрації реагентiв на в'язкість та стабiльнiсть паливних органoвугiльних суспензій вугiлля;

- розробити спосіб отримання органовугільних висококалорійних паливних дисперсних систем з максимальною концентрацією твердої фази і в'язкістю до 1,5 Па·с при швидкості деформації зсуву 9с^{-1} ;

Об'єкт дослідження: фізико-хімічні процеси отримання паливних дисперсних систем на основі природного вугілля та рідких водно-органічних середовищ.

Предмет дослідження: паливні суспензії на основі вугілля різного ступеню метаморфізму з вмістом рідких органічних відходів в складі дисперсійного середовища.

Методи дослідження. Реологічні характеристики суспензій отримували методом ротаційної віскозиметрії. Склад органічної складової дисперсійного середовища визначали методом газорідинної хроматографії з мас-селективним детектуванням. Визначення електрокінетичного потенціалу частинок вугілля проводилось методом мікроелектрофорезу в скляних комірках. Визначення органічної складової вугілля проводили за допомогою ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри зразків отримані в Інституті хімії поверхні ім. А.А. Чуйко НАН України. За допомогою гравіметричного аналізу визначали вологість і зольність вугілля різного ступеня метаморфізму. Гранулометричний аналіз проведений на лазерному аналізаторі розміру частинок Mastersizer 2000.

Наукова новизна отриманих результатів. Досліджено вплив поверхнево-активних речовин різних класів на реологічні характеристики паливних суспензій вугілля. Встановлено, що найкращі характеристики мають суспензії, в складі яких були неіоногенні поверхнево-активні речовини з досить довгими аліфатичними ланцюгами (не менше C_{17}).

Вивчено процеси структуроутворення та реологічні властивості колоїдних систем на основі вугілля різного ступеня метаморфізму в різних органо-водних

середовищах (гліцерол, продукти піролізу органічних сполук з високою молекулярною масою).

Отримано текучі суспензії з вмістом відходів виробництва біодизельного пального (гліцерол) на основі вугілля різного ступеня метаморфізму з максимальною стійкістю і концентрацією твердої фази, а також в'язкістю, яка не перевищує 1,5 Па·с з калорійністю, вищою від вихідного вугілля.

Розроблено принципову схему отримання 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.

Практичне значення отриманих результатів. Вперше запропоновано спосіб отримання паливних суспензій на основі вугілля різного ступеня метаморфізму та відходів виробництва біодизельного пального; сивушного масла та продуктів піролізу високомолекулярних полімерів з ефективною в'язкістю до 1,5 Па·с при $D_r=9c^{-1}$. Стабільність суспензій складає не менше 8 діб. Результати науково–дослідницької розробки, опробовані на пілотних установках ЗАТ "АНА–ТЕМС", підтверджують можливість використання даних паливних суспензій як палива.

Особистий вклад здобувача Аналіз наукової літератури за темою дослідження, основний об'єм експериментальної роботи, обробку результатів, написання, оформлення дисертаційної роботи виконано особисто здобувачем. Разом із науковим керівником д-р техн.наук. А.С. Макаровим визначено мету і завдання роботи, розроблено методику та схему досліджень, здійснено узагальнення результатів та обговорено висновки дисертації.

У обговоренні результатів приймали участь канд.хім.наук Савіцький Д.П., канд.хім.наук Макарова К.В., канд.хім.наук Кліщенко Р.Є. Дослідження з використанням лазерного аналізатору розміру частинок Mastersizer 2000

виконано разом з канд. геол. наук С.М. Стадніченко 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: конференції молодих вчених «Колоїдно–хімічні проблеми та контроль якості води» (м. Київ, Україна, 2012), конференції молодих вчених «Колоїдно–хімічні проблеми та контроль якості води» (м. Київ, Україна, 2013), всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» (м. Київ, Україна, 2014), всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» (м. Київ, Україна, 2015), XVI науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2017» (м. Львів, Україна, 2017).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 15 наукових робіт, в тому числі 7 статей, з них 5 в спеціальних наукових виданнях, 3 патенти України на корисну модель і тези 5 доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 4 розділів, висновків, додатку і списку використаних джерел (143 найменування). Загальний обсяг дисертації становить 138 сторінок друкованого тексту, вона містить 22 рисунки, 24 таблиці.

РОЗДІЛ 1

ПРОБЛЕМИ СТВОРЕННЯ КОЛОЇДНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ ІЗ ЗАДАНИМИ СТРУКТУРНО – МЕХАНІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ З ВИКОРИСТАННЯМ ПОВЕРХНЕВО – АКТИВНИХ РЕЧОВИН

1.1. Фізико-хімічна механіка – основа створення паливних суспензій з заданими реологічними характеристиками

Отримання текучих, седиментаційно стійких, висококонцентрованих водовугільних суспензій засновано на засадах фізико-хімічної механіки дисперсних систем, яка розроблена П.О.Рєбіндером та його учнями [1-6]. При створенні таких систем необхідно вирішувати основні задачі фізико-хімічної механіки: встановлення закономірностей та механізмів процесу руйнування твердого тіла залежно від його складу, структури, температури та середовища подрібнення (процес мокрого помелу вугілля) та дослідження механізму структуроутворення в дисперсних системах.

Фізико-хімічна механіка процесів диспергування твердих тіл широко представлена роботами П.О.Рєбіндера [1, 7, 8], Г.С. Ходакова [9, 10, 21], Є.Д.Щукіна [12, 13], Н.Б.Ур'єва [14,15] та ін. [16-18]. У її задачі входить дослідження взаємозв'язку різних механічних режимів та наступних основних факторів:

1. Вплив середовища на фізико-хімічні характеристики матеріалу.
2. Взаємодія дисперсних частинок та вплив середовища на характер цієї взаємодії.

Згідно з думкою деяких авторів [10, 1] при інших рівних умовах руйнування твердих тіл відбувається тим легше, чим більша енергія змочування або енергія спорідненості. Велика ефективність води як понижувача міцності при подрібненні пояснюється аномально високим значенням її

поверхневого натягу. Не дивлячись на це, дія води на подрібнений матеріал, як правило, знижує поверхневу енергію матеріалу на величину в декілька разів більшу за поверхневий натяг води [16]. Введення відповідних присадок ще більше зменшує роботу подрібнення, змінюючи як поверхневий натяг води, так і теплоту змочування поверхні.

Ліофільність твердого тіла може бути підвищена адсорбцією на його поверхні поверхнево-активних речовин (ПАР). Згідно з П.О.Ребіндером [7], адсорбція поверхнево-активних молекул внаслідок їх орієнтації в адсорбційному шарі може значно змінювати молекулярний зв'язок поверхні твердого тіла з навколишнім середовищем як в бік посилення цього зв'язку, так і в бік його послаблення. У роботах [19–20] проведено дослідження із встановлення взаємозв'язку між стійкістю суспензій та молекулярною будовою адсорбційних шарів. У даному випадку основну роль відіграє просторова орієнтація молекул в адсорбційному шарі. Так, згідно з дослідженнями [21–22], адсорбція молекул неіоногенних ПАР, що містять оксиетиленові групи, призводить до такої орієнтації адсорбованих молекул: при малих заповненнях - плоска орієнтація, при середньому ступені заповнення починається утворення геміміцел, і молекули ПАР приймають похилу орієнтацію, а при більшому - утворюються поверхневі геміміцели напівсферичної форми. З ущільненням молекул в адсорбційному шарі знижується його гідрофільність, що призводить до агрегування частинок та зниження стійкості системи [23].

Теоретичні та експериментальні дослідження в галузі фізико-хімічної механіки природних дисперсних систем та розвиток класичних уявлень про механізм стабілізації дисперсій [24–26] дозволили теоретично обґрунтувати принципи добору ПАР та високомолекулярних сполук для стабілізації цілого ряду мінеральних дисперсій. На основі комплексних фізико-хімічних та реологічних досліджень алюмосилікатних дисперсій, стабілізованих ПАР та

полімерів, пластичних дисперсних систем [27–29], ряду технічних суспензій [30–33] та ін. розвинуто уявлення про фактори стійкості цих дисперсних систем.

Але вугільні паливні дисперсні системи, що призначені для прямого спалення, мають ряд суттєвих особливостей, які пов'язані перш за все з "мозаїчністю" поверхні твердої фази та її неоднорідністю. Крім того, вугільні суспензії являють собою висококонцентрованими дисперсними системами. Ці фактори обумовлюють складність створення таких систем із заданими реологічними властивостями та регулювання їх характеристик та стійкості.

У роботі [15] відмічено особливості процесу седиментації висококонцентрованих дисперсних систем порівняно з розбавленими суспензіями та колоїдними розчинами, де визначаючими факторами є сила ваги, що діє на частинки, опір їх руху з боку в'язкого дисперсійного середовища та броунівський рух, в якому беруть участь частинки [33]. При розгляданні седиментації висококонцентрованих дисперсних систем необхідно враховувати наявність в них структури, яка характеризується відмінною від нуля граничною напруженою зсуву та ефективною в'язкістю, величина якої залежить від швидкості деформації, тобто від інтенсивності впливу на структуру [15].

У роботі [34] розглянуто процес седиментації в монодисперсній висококонцентрованій суспензії та запропоновано формулу для розрахунку швидкості седиментації частинок. Полідисперсність паливних суспензій обумовлює більш складну картину процесу седиментації. Авторами [35] показано, що на седиментаційну стійкість в статичних та динамічних умовах впливає кількість та тип введеної пластифікуючої присадки, що пов'язано з різними механізмами седиментації.

Значний інтерес становлять матеріали, поверхня яких має "мозаїчну" структуру, тобто чередування гідрофільних та гідрофобних ділянок. Це має місце у випадку вугілля, "мозаїчні" частинки якого утворюють асоціати, руйнування яких відбувається під дією середовища при одержанні паливних систем.

1.2. Процеси структуроутворення в дисперсних системах

У колоїдних системах під структуроутворенням прийнято розуміти формування просторового каркасу при досягненні певних значень концентрації дисперсної фази, що супроводжується появою пружних і міцнісних властивостей. Діапазон її об'ємного вмісту, при якому виникає коагуляційна структура, лежить в межах від 0,05% об. до 63% об [38].

На основі термодинамічних уявлень висловлено гіпотезу, що рихлі коагелі утворюються в системах з частинками, що мають мозаїчну поверхню, тобто наявність ліофобних ділянок на їх ліофілізованій поверхні призводить до виникнення точкових контактів між частинками [39]. Якщо навколо них енергетичне поле однорідне, що властиво шароподібним частинкам, то згідно з принципом щільної упаковки буде формуватися зв'язанодисперсна система з високим вмістом твердої фази [40]. Кількісною характеристикою просторової структури є коефіцієнт упаковки ϕ , який визначається як відношення об'єму частинок до загального об'єму.

Визначення морфологічних параметрів агрегатів методом комп'ютерного моделювання на більш високому рівні було здійснено в роботах [41–43]. На відміну від простої моделі частинок в [41] розглянуті більш реалістичні, засновані на рівнянні Смолуховського, модель максимальних ланцюгів, і модель, в якій замість рівняння Смолуховського для частоти

зіткнень використовувалося рівняння Мюллера. Суть першої з них полягає в тому, що формування агрегатів відбувається шляхом послідовних зіткнень первинних частинок кластерів, і при цьому їх частота визначається рівнянням Смолуховського. У моделі максимальних ланцюгів первинні частинки утворюють синглет, які стикаючись, формують дуплети, дуплети виробляють квадруплети і в кінцевому підсумку формуються агрегати. В рамках всіх трьох моделей були проведені обчислення морфологічних параметрів флокул. Отримані результати порівнювалися з експериментальними даними для вуглецю. Встановлено, що дані моделі більш адекватно описують структурні параметри агрегатів на відміну від раніше запропонованого підходу. У цій же роботі було показано, що подальші спроби поліпшення кластерних моделей невиправдані. В [42,43] методом комп'ютерного моделювання досліджувався вплив розмірів і форми частинок на морфологічні параметри агрегатів і показано, що при відхиленні форми частинок від сферичної, а також при зменшенні їх розмірів щільність зменшується.

У роботі [44] показано, що коли ймовірність ω_1 зародження агрегацій набагато менше ймовірності ω_2 процесу розпаду агрегатів, то в результаті в системі будуть присутні тільки поодинокі частинки, тобто вона стає абсолютно агрегативно стійкою. В іншому випадку ($\omega_2 < \omega_1$) буде відбуватися коагуляція з великою швидкістю і існування агрегатів кінцевих розмірів неможливо. Надалі авторами на основі кількісних розрахунків було встановлено існування агрегатів рівноважного двофазного стану, при якому частина з них випадає в осад, а решта часток утворюють золь [45]. В [46] зроблений огляд теоретичних досліджень агрегування і побудована рівноважна статистична теорія стійкості дрібнодисперсної суспензії з урахуванням оборотного агрегування частинок. Показано, що зі збільшенням відношення енергії взаємодії між частинками до енергії теплового руху в

його вузькому інтервалі відбувається перехід від практично не агрегованої дисперсії до системи, яка являє собою завись агрегатів (що містять досить велику кількість частинок приблизно однакового розміру) в розбавленій суспензії поодиноких частинок [46]. У ліофільних колоїдах енергія взаємодії між частинками настільки мала, що тенденція до агрегування долається інтенсивним тепловим рухом [33]. Як було кількісно показано Ребіндером і Щукіним [47], наслідком цього є термодинамічна стійкість ліофільних систем, яка реалізується при низьких значеннях міжфазної енергії. Огляд досягнень в цій області наведено Щукіним в [48].

Таким чином, з викладеного можна прийти до висновку, що структуроутворення колоїдних систем визначається в першу чергу величиною взаємодії між частинками, а більш конкретно, співвідношенням між енергіями притягування, відштовхування і теплового руху.

Згідно Дерягіну основною величиною, яка визначає взаємодію між частинками дисперсної фази, є розклинюючий тиск, котрий визначається як різниця тисків в просторі між взаємодіючими тілами і в об'ємі рідини [50]. Крім іонно-електростатичної і молекулярної складових розклинюючого тиску певний внесок в його величину вносять також: структурна складова, як результат перекриття граничних шарів рідини зі структурою, зміненої в порівнянні з об'ємною фазою; адсорбційна компонента, пов'язана з перекриттям дифузних адсорбційних шарів нейтральних молекул в неіонних розчинах; складова, обумовлена "стеричною" взаємодією адсорбційних шарів поверхнево-активних речовин або полімерів [50–52]. Також, розгляд взаємодії між частинками з чисто термодинамічних позицій дозволило сформулювати наступну закономірність: чим більше спорідненість між дисперсійним середовищем і дисперсною фазою, тим взаємодія між частинками менше і стійкість нижче [49, 53, 54].

1.3. Будова та фізико-хімічні властивості поверхні вугілля

Гіпотези про молекулярну структуру вугілля (низькомолекулярна, колоїдно-хімічна, високомолекулярна) є відображенням розвитку органічної хімії, колоїдної та хімії ВМС [55–56]. Розвиток органічної хімії і хімії ВМС мало виняткове значення для становлення науки про вугілля. В даний час віддається перевага макромолекулярній структурі вугілля [57–59]. Поряд з цими уявленнями про структуру копалин вугілля існує думка, що речовина вугілля не може бути віднесеною до справжніх полімерів, що вугілля належать до гетерополіконденсатних ВМС [60].

На підставі даних, отриманих хімічними методами (окислення, гідрогенізація, гідроліз), рядом авторів дійшли висновку, що в основі структури молекули вугілля лежать конденсовані ароматичні системи. Питання про ступінь конденсованості ароматичних кілець не є остаточно вирішеним. Ступінь конденсованості цих систем зростає при переході від менш зрілого вугілля до більш зрілого. Встановлено також наявність бічних аліфатичних ланцюгів різної довжини при конденсованих ядрах. За сучасними уявленнями, вміст ароматичних кілець по відношенню до бічних ланцюгів підвищується в кам'яному вугіллі в процесі вуглефікації, тобто. метаморфізму [61]. Л.Л.Нестеренко вказує, що питання про молекулярну будову вугілля може з успіхом вирішуватися тільки в тому випадку, коли враховується його неоднорідність, бо вугілля - це суміш багатьох речовин, що відрізняються як за складом, так і за структурою [56]. Багатьма дослідниками показано, що хімічний склад мікрокомпонентів вугілля різний [58,13,14]. Методом рентгеноструктурного аналізу знайдені зміни структури мікрокомпонентів в залежності від метаморфізму вугілля і запропоновані структурні формули мікрокомпонентів [63]. Відмінності в молекулярній будові мікрокомпонентів

вугілля визначають хімічні властивості і технологічні особливості останніх. Саме різним співвідношенням петрографічних складових, їх різноманітною хімічною будовою пояснюється зміна властивостей викопного вугілля з метаморфізмом [62]. У роботах [64, 65] підведені підсумки вивчення молекулярної структури вугілля. Висловлено міркування про просторове розташування структурних одиниць вугілля.

Таким чином, хімічний стан поверхні вугілля в основному визначає природну гідратованість останніх, а точніше, кількість міцно зв'язаної адсорбційними силами води.

Критерієм природної гідратованості може служити також ζ -потенціал [66]. Авторами [67, 68] показано, що електрокінетичний потенціал кам'яного вугілля змінюється в ряду метаморфізму як і інші фізико-хімічні властивості поверхні з мінімумом для найбільш гідрофобного коксового вугілля. Мінімальні значення ζ -потенціалу відповідають мінімальному гідратному шару на поверхні вугільних частинок.

Сорбційна здатність викопного вугілля визначається хімічним складом поверхні, а також геометричними характеристиками: сорбційними обсягом і розподілом пор за розмірами.

На даний час не існує єдиної думки про орієнтацію молекул органічних речовин при адсорбції з розчинів на поверхні викопного вугілля. Вирішення цього питання внесло б суттєвий внесок в теорію адсорбції з розчинів в загальному випадку і значно б полегшило вибір диспергаторів та стабілізаторів для органоводовугільних паливних суспензій.

1.4. Вплив взаємодії дисперсної фази і дисперсійного середовища на реологічні властивості колоїдних систем

Оскільки більшість технологічних процесів отримання паливних дисперсних систем на основі вугілля залежать від їх реологічних властивостей, необхідно розглянути основні аспекти регулювання цих властивостей. Потрібно відмітити, що паливні дисперсні системи на основі природного вугілля відносяться до висококонцентрованих. Якщо в розбавлених дисперсних системах концентраційна однорідність розподілу частинок дисперсної фази встановлюється мимовільно, в результаті їх участі в тепловому броунівському русі, то в висококонцентрованих дисперсних системах необхідне для досягнення такої однорідності активне переміщення частинок під дією броунівського руху виключається, внаслідок міцної фіксації в просторовій структурній сітці [69]. При підвищенні концентрації та дисперсності твердої фази відбувається зміцнення просторової сітки, а можливість руйнування зв'язків між частинками дисперсної фази, розмір яких перевищує 10^{-6} – 10^{-7} м за рахунок броунівського руху виключається.

В загальному вигляді умову самовільного диспергування по Ребіндеру [70], можна записати так:

$$\sigma \Delta S \leq \gamma \bar{P}_{\Delta V} + \gamma kT \quad (1.1),$$

де σ – поверхневий натяг на границі розділу дисперсна фаза – дисперсійне середовище, ΔS – збільшення поверхні, що відповідає відшаруванню однієї фазової частинки об'ємом ΔV , $P_{\Delta V}$ – інтенсивність напруженого стану в області ΔV , γ і γ' – безрозмірні коефіцієнти.

По аналогії з (1.1), умову руйнування структурованих дисперсних систем можна записати наступним чином:

$$\sigma \Delta S \leq \gamma \bar{P}_{\Delta V} + \gamma kT + \frac{\rho \delta^3 g^2}{2} \quad (1.2),$$

де ρ – густина дисперсної фази, δ – характерний розмір дисперсної фази, v – швидкість, що надається частинці зовнішнім механічним впливом.

Із співвідношення (1.2) випливає, що руйнування контакту між частинками можливе, якщо сума енергії теплового броунівського руху, кінетичної енергії, енергії сил відштовхування, перевищить приріст міжфазної поверхневої енергії при збільшенні поверхні на величину ΔS , яка відповідає площі одного контакту між частинками.

Умову руйнування зв'язків між частинками в одиниці об'єму системи можна записати:

$$\Delta U = W_p + W_b + W_c + W_s \quad (1.3),$$

де ΔU – збільшення поверхневої енергії Гіббса дисперсної системи, W_p – потенціальна енергія, яка характеризує інтенсивність напруженого стану системи на одиницю об'єму структури, W_b – сумарне значення енергії теплового руху частинок в одиниці об'єму дисперсної системи, W_c – сумарне значення кінетичної енергії, W_s – сумарне значення енергії впливу електричних та магнітних полів.

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

$$\Delta U = \sigma \Delta S \chi \quad (1.4),$$

де χ – число контактів між частинками дисперсної фази в одиниці об'єму дисперсної системи.

Величину χ можна розрахувати згідно глобулярної моделі пористої структури [71], яка припускає пропорційність міцності структури добутку числа контактів між частинками на міцність кожного контакту:

$$\chi = \left[\frac{3}{2} \frac{z(1-\Pi)}{\pi \delta^2} \right]^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{3}{2} \frac{z\varphi}{\pi \delta^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.5),$$

де z – координаційне число, що характеризує число контактів частинки із сусідніми частинками, Π – пористість, φ – об’ємна концентрація дисперсної фази. Підтвердження адитивності сумування міцності елементарних контактів при визначенні макроміцності пористої структури знайшло підтвердження в роботі [72].

Підставивши значення χ із (1.5) в (1.4), отримаємо:

$$\Delta U = \sigma \Delta S \left(\frac{3}{2} \frac{z\varphi}{\pi\delta^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.6)$$

Як слідує з (1.6), величина ΔU пропорційна поверхневому натягу на міжфазній границі σ , та площі елементарного контакту ΔS , і обернено пропорційна кубу характерного розміру частинки. Величина ΔU зростає з ростом концентрації дисперсної фази φ і координаційного числа z . Так як концентрація φ і дисперсність S частинок звичайно задаються, а z і ΔS визначаються, то головним фактором, який може змінюватись для управління величиною ΔU буде міжфазний поверхневий натяг σ .

Поки розмір частинок $\delta \leq 10^{-6}$ м і вони здатні брати участь в броунівському русі, величина γ^{KT} може бути співрозмірною з кінетичною енергією, яка надається частинці механічним способом. Однак в висококонцентрованих дисперсних системах, за умови фіксації частинок в положенні ближньої потенціальної ями, енергія теплового руху виявляється недостатньою для подолання енергетичного бар’єру. Якщо при цьому дисперсні системи містять частинки розміром $\delta \geq 10^{-6}$ м і вони не можуть брати участь в тепловому русі, то вклад енергії броунівського руху стає нескінченно малим у порівнянні з вкладом енергії, яка надається частинці зовнішнім механічним впливом. Тоді визначальним фактором руйнування структури стає поєднання сумарного значення кінетичної енергії частинок і енергії сил відштовхування. Головний вклад в зміну сили та енергії взаємодії між частинками може бути зроблений за

рахунок механічного впливу та зміни властивостей міжфазної границі: дисперсна фаза – дисперсійне середовище. Основними методами впливу на властивості дисперсної фази, дисперсійного середовища і відповідно границі розділу фаз є фізичні та хімічні методи. Застосування хімічних методів полягає у використанні хімічних реагентів: поверхнево-активних речовин (ПАР), полімерів, електролітів, застосування фізичних методів у використанні електричних та магнітних полів, ультразвуку, надвисокочастотного випромінювання, зміни температури та тиску.

Таким чином, в розбавлених коллоїдно-дисперсних системах їх основні властивості (агрегативна та седиментаційна стійкість) залежать від співвідношення: інтенсивність взаємодії частинок дисперсної фази – участь частинок в броунівському русі. В висококонцентрованих дисперсних системах при наявності твердої фази наряду із вказаними факторами переважного значення набувають конкуренція між зчепленням частинок та інтенсивністю зовнішнього механічного впливу. Звідси випливає, що управління реологічними властивостями та процесами структуроутворення в таких системах повинно передбачати поєднання механічного впливу і суттєвого послаблення міцності зчеплення в контактах між частинками за рахунок введення в систему речовин різної хімічної природи.

Дослідження реологічних властивостей дисперсних систем базується на вимірюванні механічних сил, зокрема напруги зсуву. По виміряних значеннях напруги і швидкості зсуву визначають в'язкість. Кількісний опис реологічних властивостей структурованих дисперсних систем в значній мірі базується на використанні ідеальних механічних моделей в'язкого, пружного та пластичного тіл а також їх поєднанні. Відомо досить багато концепцій як і математичних моделей, які описують реологічні властивості дисперсних систем [73]. Однак відповідність таких моделей реальним системам досить умовна. Реологічні

моделі, як відомо не є фізичними законами, а представляють собою емпіричні та напівемпіричні наближення, що описують криві текучості в певному інтервалі швидкостей зсуву [74]. Вважається, що такі параметри як міцність та число контактів змінюються в залежності від фізико-хімічних властивостей дисперсійного середовища та поверхні частинок дисперсної фази, дії ПАР, швидкості зсуву у момент вимірювання та інших факторів. Однак в більшість реологічних досліджень міцність контактів та їх координаційне число визначають методом розрахунку, використовуючи виміряні значення початкової напруги зсуву. Хоча логічно було б будувати моделі на основі реально виміряних сил взаємодії між частинками.

Розглянемо яким чином буде змінюватись в'язкість паливних дисперсних систем в залежності від концентрації вугілля та властивостей дисперсійного середовища. В теорії в'язкості розбавлених суспензій Ейнштейн розглядав частинки як включення в дисперсійне середовище, а в'язкість суспензій – як наслідок внесених ними збурень. Він виходив із гідродинамічних рівнянь для систем макроскопічних твердих сферичних частинок, які при зсуві набувають додаткового обертового руху. Виникає при цьому розсіювання енергії є причиною зростання в'язкості. Рівняння Ейнштейна для неструктурованих розбавлених суспензій в загальному вигляді, при $0,04 \leq \varphi \leq 0,3$, можна записати так:

$$\eta = \eta_0(1 + k\varphi) \quad (1.7)$$

де η – в'язкість дисперсної системи, η_0 – в'язкість дисперсійного середовища, φ – об'ємна частка дисперсної фази, k – коефіцієнт, який залежить від форми частинок ($k = 2,5$ – для сферичних частинок, $k = 3$ – для частинок кубічної форми, $k = 5$ – для частинок у вигляді луски, $k = 5,9$ – для еліпсоїдних частинок)

У випадку сферичних частинок, для яких $k = 2,5$ рівняння (1.7) набуває вигляду:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi) \quad (1.8)$$

При виведенні цього рівняння передбачалось, що система не стискається, частинки не взаємодіють між собою, між частинками та рідиною відсутнє ковзання і турбулентність. Чисельні експериментальні дослідження перевірки рівняння Ейнштейна, навіть без урахування наявності у частинок поверхневих шарів, таких як адсорбційні, сольватні, електричні в основному підтвердили його справедливність.

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

$$\eta = \eta_0/(1 - 2,5\varphi) = 1 + A\varphi + B\varphi^2 + C\varphi^3 + \dots \quad (1.9)$$

Коефіцієнти в рівнянні (1.9) можуть змінюватись: $A = 2,5$, $B = 6,2-7,35$, $C = 15,6-16,2$ [36].

Для розрахунку в'язкості концентрованих суспензій, Ходаковим Г.С. запропоновано ряд рівнянь, виведених на основі теорії фазової текучості, яка стверджує, що суспензії та емульсії в реологічних моделях необхідно розглядати як двохфазні, в яких дисперсійне середовище фактично визначає їх в'язкість [76]. Згідно цієї теорії в'язкість дисперсних систем розраховується по рівнянню (1.10):

$$\frac{\eta}{\eta_0} = k(1 - [1,5(1 - \varphi_0)^{1,5} + 1 + \Delta]\varphi_0)^{-1} \quad (1.10)$$

де k – коефіцієнт звивистості прошарків дисперсійного середовища, φ_0 – фактичний об'ємний вміст твердої фази, Δ – відносний об'єм дисперсійного середовища, що знаходиться між агрегатами частинок. Коефіцієнт звивистості наближається до одиниці для розбавлених суспензій, і зростає по мірі їх

наповнення. В пористому тілі $k = 5$ (коефіцієнт звивистості Козені). Такій щільній упаковці відповідають суспензії, об'ємний вміст твердої фази в яких $\varphi \geq 0,5$. Закономірності зміни коефіцієнта звивистості при концентрації суспензій $0,1 \leq \varphi \leq 0,5$ поки що не вивчені. Рівняння (10) є двох параметричним, при чому якщо параметр φ_0 можна визначити попереднім аналізом порошку, то визначити параметр Δ – важко. Він є функцією ряду змінних факторів, таких як гранулометричний склад порошку, щільність упаковки частинок, особливостей взаємодії частинок та середовища.

На основі рівняння (1.10) при $\varphi \leq 0,1$ ($k = 1, \Delta = 0$) отримаємо:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = (1 - [1,5(1 - \varphi_0)^{1,5} + 1]\varphi_0)^{-1} \quad (1.11)$$

При $\varphi \geq 0,5$ ($k = 5, \Delta$ – залежить від конкретних умов)

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 5(1 - [1,5(1 - \varphi_0)^{1,5} + 1 + \Delta]\varphi_0)^{-1} \quad (1.12)$$

Необхідно відмітити, що паливні дисперсні системи на основі вугілля можуть представляти собою не тільки суспензії але й високонаповнені емульсії, відповідно математичні моделі реологічної поведінки таких систем можуть відрізнитись.

Для емульсій наповнених твердими частинками (в області концентрацій $\varphi_0 \approx 0,3$) можна застосовувати рівняння Муні:

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{k\varphi_0}{(1 - \varphi_0/\varphi_{\max})} \quad (1.13)$$

Також широко застосовується рівняння Кандиріна-Кулезньова [37]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{k(\varphi_{\max} - \varphi_0)^n} \quad (1.14)$$

де η – в'язкість дисперсної системи, η_0 – в'язкість дисперсійного середовища, φ_{\max} – максимально можлива об'ємна частка наповнювача при щільній упаковці

частинок, φ_0 – фактична об’ємна частка наповнювача, k – коефіцієнт, n – показник степеня (залежить від форми частинок).

Максимально можлива об’ємна частка (φ_{\max}) наповнювача при щільній упаковці частинок і відомому діаметрі частинок (d) розраховується так:

$$\varphi_{\max} = \frac{1}{(0,05/\sqrt[3]{d} + 1)} \quad (1.15)$$

З метою отримання уявлень про вплив природи дисперсійного середовища (табл. 1.1) на в’язкість суспензій вугілля можна привести результати розрахунків, що приведені в (табл. 1.2). Проведені розрахунки наочно показують, що при застосуванні рідких органічних середовищ в’язкість суспензій вугілля (при однакових значеннях φ) значно вища, ніж у випадку застосування води. Як відомо, при щільній гексагональній упаковці частинок, степінь об’ємного заповнення складає 74% (табл. 1.3). Однак можливість застосування таких суспензій ускладнюється високими значеннями в’язкості та схильністю до дилатансії. Крім того, на практиці, особливо при сухому подрібненні, частинки вугілля набувають форми відмінної від сферичної. Якщо в технології водовугільного палива оптимальним вважається бімодальний гранулометричний склад: $d \leq 63$ мкм (30–35%), $d = 140$ –250 мкм (65–70%), то при наповненні органічних середовищ вугільними частинками питання впливу гранулометричного складу на в’язкість системи залишається відкритим. Необхідно також відмітити, коли мова йде про висококонцентровані дисперсні системи, які містять частинки розміром декілька десятків мікрометрів, визначення оптимального гранулометричного складу тільки геометричним методом є принципово помилковим. В висококонцентрованих дисперсних системах щільній упаковці частинок перешкоджає процес структуроутворення, схильність до якого різко зростає по мірі зменшення розміру частинок. В грубодисперсних системах полідисперсність підвищує щільність упаковки частинок, тоді як в системах які містять крупні ($d \geq 100$ –250 мкм) і мілкі

частинки ($d \leq 10-20$ мкм), присутність останньої фракції перешкоджає досягненню високих значень ϕ . Якщо поверхню крупної частинки в першому наближенні прийняти за плоску, тоді при наявності частинок $d \leq 10-20$ мкм може відбуватись взаємодія не двох сфер, а сфери з площиною. Згідно теорії молекулярних взаємодій конденсованих фаз сила зчеплення частинок сферичної форми, як мінімум, в два рази менша, ніж при зчепленні сферичної частинки і площини [75]. Цим пояснюється налипання дрібної фракції на поверхні крупних частинок.

Таблиця 1.1

В'язкість та густина деяких рідин

Рідина	η , мПа·с	ρ , г/см ³
Вода	1,002	0,998
Гліцерин	1499	1,263
Нафта	25	0,82

В технологічних процесах паливні дисперсні системи піддаються різним видам механічного впливу: змішування, гомогенізація, перекачування, розпилення. При цьому інтенсивність механічного впливу визначає реологічні властивості системи. Наприклад швидкість зсуву при роботі насосів для транспорту водовугільних суспензій в момент введення їх в дію становить $500-600$ с⁻¹. В процесі проходження суспензій через форсунки швидкість зсуву досягає $5000-7000$ с⁻¹ [69]. Для отримання повної інформації про реологічні властивості дисперсних систем в умовах широкого діапазону навантажень застосовується метод ротаційної віскозиметрії [77, 78]. Цей метод дозволяє побудувати повні реологічні криві залежності напруги зсуву (σ , Па) та ефективної в'язкості (η , Па·с) від швидкості зсуву (γ , с⁻¹). Для більшості паливних дисперсних систем

на основі природного вугілля характерні наступні види текучості. Крім того в них можуть спостерігатись явища тиксотропії та реопексії, які пов'язані з процесами руйнування та відновлення контактів між частинками дисперсної фази. Явище тиксотропії можна визначити як зменшення в'язкості системи у часі при навантаженні та поступовий ріст в'язкості після зняття навантаження.

Таблиця 1.2

В'язкість розбавлених суспензій в залежності від вмісту твердої фази

Рідина	ϕ	η , мПа·с		
		Розрахунок по формулі		
		(8)	(9)	(11)
Вода	0,01	1,027	1,027	1,027
	0,05	1,127	1,145	1,138
	0,1	1,253	1,336	1,298
	0,15	1,377	1,603	1,487
	0,20	1,503	2,0	1,525
Гліцерин	0,01	1536	1537	1537
	0,05	1686	1713	1702
	0,1	1874	1999	1941
	0,15	2061	2398	2225
	0,20	2249	2998	2561
Нафта	0,01	25,63	25,6	25,6
	0,05	28,13	28,57	27,7
	0,1	31,25	33,3	30,7
	0,15	34,38	40	37,1
	0,20	37,5	50	42,7

Таблиця 1.3

Гранична об'ємна частка сферичних частинок при різній упаковці

Характер упаковки	Φ_{\max}
Гексагональна щільна	0,7405
Гранецентрована кубічна	0,7405
Статистична щільна	0,6370
Статистична рихла	0,6010
Об'ємно-центрована кубічна	0,60
Проста кубічна	0,5236

В процесі зберігання в цистернах або транспортування по трубопроводах суспензії вугілля не повинні загущуватись, оскільки запуск насосів після зупинки потоку пульпи може викликати утворення пробок. Таким вимогам відповідають слабо тиксотропні системи, які швидко відновлюють свою структуру. Сильно тиксотропні системи характеризуються досить повільним відновленням структури, що може призвести до втрати ними стабільності. Різке ж підвищення напруги зсуву у порівнянні з вихідною системою, тобто прояв реопектичних властивостей також не є бажаним, оскільки супроводжується підвищенням гідростатичного тиску в замкнутому об'ємі трубопроводу.

Процес текучості структурованих дисперсних систем з урахуванням явища тиксотропії описаний Ребіндером П.А. [70]:

$$\eta(\sigma) = \eta_m + \alpha(\eta_0 - \eta_m) \quad (1.16)$$

Де η_m – найменша в'язкість гранично зруйнованої структури, η_0 – найбільша в'язкість практично незруйнованої структури, α – степінь тиксотропного відновлення структури у потоці, яка залежить від швидкості деформації або напруги зсуву.

Питання міцності структури монодисперсних систем в залежності від сили одиночних контактів між частинками дисперсної фази розглянуто в роботах Яхніна Э.Д [79, 80]:

$$\sigma_m = k \frac{F_k}{d^2 \rho V_s} \quad (1.17)$$

з урахуванням міцності нереалізованої структури формулу можна записати так:

$$\sigma_m = k \frac{F_k}{d^2 \rho (V_s - V_m)} - \sigma_r \quad (1.18)$$

де σ_m – гранична напруга зсуву, k – коефіцієнт, який залежить від форми частинок і параметрів структури, F_k – міцність одного контакту, d – діаметр частинок, ρ – істинна густина твердої фази, V_s – об’єм системи утворений частинками, V_m – об’ємна поправка, яка враховує число частинок у вузлах структурної сітки, σ_r – надлишкова (нереалізована) міцність структури.

Залежність напруги зсуву від концентрації дисперсної фази суспензій характеризується двома критичними концентраціями: початковою (ϕ_0), яка відповідає початку структуроутворення, та критичною (ϕ_{cr}), при якій спостерігається різке зростання граничної напруги зсуву (σ_{cr}). В технології паливних дисперсних систем інтерес представляє область $\phi < \phi_{cr}$. В загальному необхідно відмітити, що в основі процесів структуроутворення дисперсних систем лежить взаємодія між частинками дисперсної фази через прошарки дисперсійного середовища. Така взаємодія реалізується за рахунок сил молекулярного притягання (сили Ван-дер-Ваальса) та сил електростатичного відштовхування. Визначальний вплив на Ван-дер-Ваальсові взаємодії має поверхневий натяг твердих тіл та поверхневий (міжфазний) натяг на границі розділу фаз тверде тіло-рідина. Виходячи із термодинамічних міркувань, при рівності поверхневого натягу твердого тіла і рідкого дисперсійного середовища,

сили притягання між частинками прямують до нуля. З метою зниження в'язкості та підвищення концентрації частинок вугілля у паливних дисперсних системах доцільно застосовувати прийнятий в колоїдній хімії метод регулювання реологічних властивостей дисперсних систем за допомогою хімічних реагентів. Застосування хімічних реагентів, особливо з дифільною структурою, дозволяє модифікувати поверхню вугілля в потрібному напрямку і відповідно регулювати властивості границі розділу фаз. При виборі хімічних реагентів для отримання стабільних та текучих паливних дисперсних систем на основі вугілля, потрібно враховувати ефективність їх впливу на три основних процеси: змочування, диспергування, стабілізація. Для того щоб попередити взаємодію (агрегацію) частинок вугілля по гідрофобних ділянках у водному середовищі, необхідно використовувати реагенти, які адсорбуючись на поверхні вугілля збільшують спорідненість міжфазного шару з водним середовищем. У випадку застосування органічних середовищ, необхідно попередити взаємодію частинок вугілля по гідрофільних ділянках поверхні, для цього бажано використовувати реагенти, які підвищують спорідненість міжфазного шару до органічного середовища. Огляд хімічних реагентів, які застосовуються для приготування водовугільного палива наведено в роботах [81,82,83]. Питання вибору хімічних реагентів для приготування паливних дисперсних систем із застосуванням рідких органічних середовищ вивчене мало.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

Таким чином, процес створення паливних суспензій з необхідними реологічними властивостями не можна зрозуміти без детального розгляду властивостей поверхні вугілля та тих змін, які відбуваються в твердій фазі при помолі висококонцентрованих органоводовугільних суспензій. Тобто отримання паливних дисперсних систем на основі природного вугілля з максимальною концентрацією дисперсної фази і необхідними реологічними властивостями можливе за рахунок створення оптимального гранулометричного складу частинок вугілля, зменшення вмісту частинок анізотричної форми, а також розробки методів керування фізико-хімічними властивостями колоїдних дисперсій з метою одержання стабільної, висококонцентрованої паливної системи з допустимою в'язкістю до 1,5 Па·с.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ І МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

2.1. Особливості і доцільність вибору об'єкта досліджень

У роботі досліджено колоїдно-хімічні процеси отримання висококонцентрованих текучих органовугільних суспензій, а також методи регулювання їх реологічних властивостей з метою застосування їх як палива [63–65].

Вихідним матеріалом для отримання висококонцентрованих органоводовугільних суспензій вибрано вугілля різного ступеня метаморфізму — вугілля марки Б, Г, ДГ, Т, А. Відомо, що вугілля являється полікомпонентною гірською породою, яка складається з неоднорідної органічної маси, мінеральних включень різного складу та вологи. Всі компоненти, знаходячись у тісній взаємодії, утворюють дисперсну систему яка і визначає фізико-хімічні та технологічні властивості вугілля. Модель хімічної структури органічної маси вугілля містить наступні структурні фрагменти: ароматичні конденсовані кільця, циклоалканові фрагменти, функціональні групи (-ОН, -COOH, -NH₂, -SH), алкільні замісники (C₁-C_n); зв'язки типу “місток”, які зв'язують різні фрагменти між собою (-(CH₂)_m-, -O-, -O-CH₂-, -NH-, -S-). По мірі підвищення стадії метаморфізму співвідношення структурних фрагментів змінюється, зокрема збільшується кількість конденсованих кілець і зменшується кількість функціональних груп, зв'язків типу “місток”, алкільних радикалів, циклоалканових фрагментів. Серед гетероатомів (N, O, S) в органічній масі низько- і середньометаморфізованого вугілля переважає кисень. При переході від бурого вугілля до антрациту зменшується вміст кисню та

підвищується вміст вуглецю. Відповідно по мірі зростання стадії метаморфізму відбувається підвищення теплотворної здатності вугілля. Неорганічна складова вугілля представлена в основному глинистими мінералами (силікатами та алюмосилікатами), діоксидом кремнію, карбонатами Ca, Mg, Fe, сульфідами. Суттєву роль в невалентному зв'язуванні окремих компонентів вугілля відіграють взаємодії за участю органомінеральних структур. На стадії бурого вугілля значна частина кислотних груп знаходиться у зв'язаному стані в вигляді карбоксилатних комплексів лужних та лужно-земельних металів: $AR-(C=O)-O-Ca-O(C=O)-AR$; $AR-(C=O)-O-Ca-O-(CH_2)_n-AR$, а також Al, Si, Fe, Ni, Ti. Таким чином, можна стверджувати, що поверхня природного вугілля є “мозаїчною”, тобто на ній зустрічаються як гідрофільні так і гідрофобні ділянки. Гідрофільність вугілля в основному обумовлена наявністю функціональних груп, які приймають участь у формуванні водневих зв'язків. Гідрофільні групи зустрічаються як на поверхні органічних фрагментів структури вугілля так і на поверхні неорганічних [84].

Паливо на основі вугілля органічних середовищ має наступні переваги порівняно з водовугільним:

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

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: поліетиленгліколь моностеарат (СТ-920), поліетиленгліколевий ефір моноетаноламідів (С-5), стеарат натрію (Na-Ст). Їх фізичні характеристики наведено в таблиці 2.1, будова на рис. 2.1.

Таблиця 2.1

Фізико – хімічні характеристики диспергаторів

ПАР	ГЛБ	ККМ, г/дм ³	σ, мДж/м ²
С-5	15,0	0,50	30
СТ-920	12,6	0,60	44
Na-Ст	18,0	0,06	40

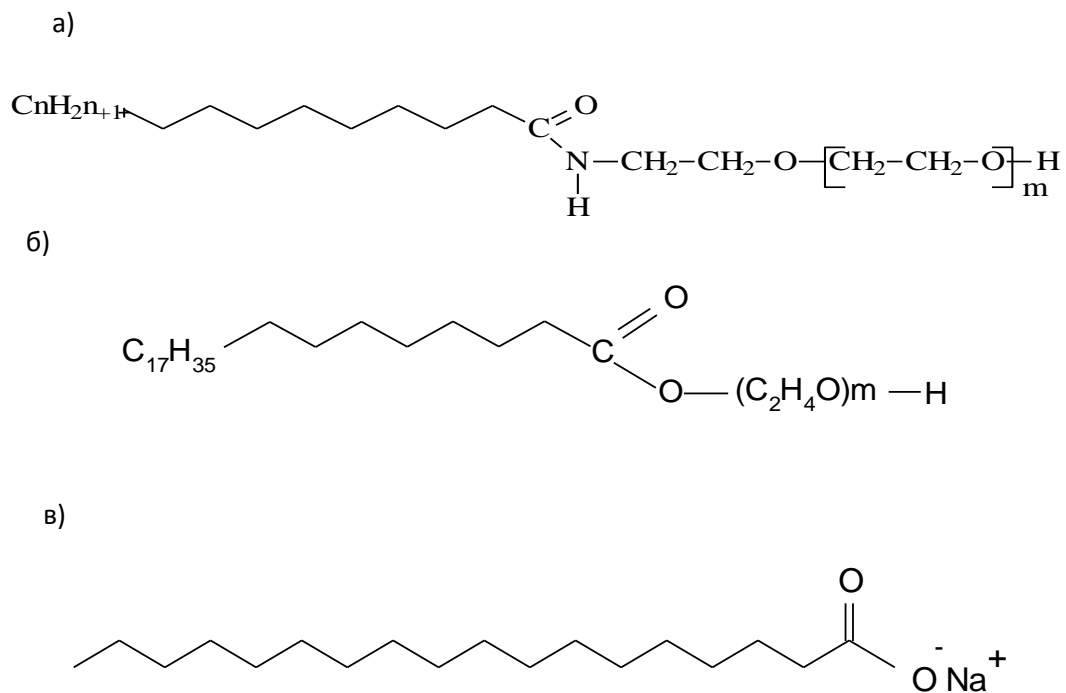


Рис. 2.1. Структурні формули диспергаторів: а) С-5; б) СТ-920; в) Na-Ст.

Як дисперсійне середовище використовували етанол, гліцерин, сивушне масло, продукти піролізу високомолекулярних полімерів. Склад сивушного масла наведено у таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

Склад сивушного масла

Речовина	Вміст, %
Ізоаміловий спирт	47,00
Ізобутиловий спирт	16,40
н–Бутиловий спирт	0,80
н–Пропіловий спирт	18,50
Етиловий спирт	8,20
Метилловий спирт	0,02
Гексиловий спирт 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

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, без сторонніх запахів, відносна густина $\geq 0,837$ г/см³, 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%. Технічні характеристики сивушного масла наведено у таблиці 2.3.

Таблиця. 2.3

Технічні характеристики сивушного масла

Параметри	Значення
ρ , г/см ³	0,84
η , мПа·с	5,80
T_c , °C	38,00
T_{sc} , °C	400,00
Q, МДж/кг	32,00

2.2. Визначення вологості, зольності та виходу летких 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 вологи визначали непрямим методом.

Суть визначення вологості непрямим методом полягає у висушуванні наважки вугілля (+102–105 °C) до постійної маси. Розрахунок вмісту вологи 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 за температури $+800\text{--}825$ °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 летких речовин базується на нагріванні наважки вугілля в закритому тиглі, за температури $+840\text{--}860$ °С протягом 7 хвилин і зважуванні після охолодження тигля з утвореним коксовим залишком. Вихід летких 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.

2.3. Гранулометричний аналіз суспензій

Гранулометричні дослідження зразків виконані в лабораторії фізичних методів досліджень інституту геологічних наук академії наук України за допомогою лазерного аналізатору 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 дисперсійне середовище (дистильована вода, спирт і т.д.) 120–150 см³; вимірюється фон і потім додається суспензія зі зразком (10–15) см³.

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

Принцип роботи лазерного аналізатору розміру частинок Mastersizer 2000

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, проміння частково поглинається, а частково розсіюється. Розсіяне проміння фіксується рядом детекторів і обробляється програмним забезпеченням. У 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 Мі, що передбачає поведінку розсіяного світла від всіх матеріалів, а також за будь-яких розмірів частинок. Теорія Мі 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.

Також застосовували ситовий аналіз 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 стандартній шкалі, 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.

2.4. 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 в співвідношенні приблизно 1:100.

Інфрачервоні спектри вугільних зразків в матриці з КВг записували на ІК–спектрометрі Vector 22 фірми Bruker в області 400–4000 см⁻¹ з розширенням 4 с⁻¹.

2.5. Вимірювання реологічних параметрів суспензій

Реологічні параметри суспензій визначали на приладі "Rheotest–2" за допомогою вимірювальної системи S/S2 (коаксіальні гладкі циліндри) в діапазоні швидкостей зсуву 1,0–437,4 с⁻¹ за стандартною методикою, яка додається до приладу. Перед початком вимірювання проводили калібрування приладу за рициновим маслом (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 τ – напруга зсуву, Па; z – стала циліндра ($z(S/S_2)=0,597$; $z(S/S_1)=5,75$); α – значення шкали індикаторного приладу.

В'язкість розраховували за формулою:

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

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

2.6. Газорідинна хроматографія з мас-селективним детектуванням

Дослідження методом газорідинної хроматографії з мас-селективним детектуванням проводилось з метою визначення складу органічної складової дисперсійного середовища.

Дослідженню підлягали продукти піролізу високомолекулярних полімерів.

Дослідження проводили на газовому хроматографі з мас-селективним детектором (хромато-мас-спектрометрі) Agilent 6890 N, за таких умов:

- капілярна колонка: TG-5MS, довжина – 30 м, діаметр – 0,25 мм, фаза – 0,25 мкм, постійний потік – 1,5 $\text{см}^3/\text{хв}$, газ-носії – гелій;
- інжектор: автоінжектор, Splitless, температура випарника $T = 250^\circ\text{C}$;
- термостат: $T_{\text{поч}} = 40^\circ\text{C}$ (5 хв.), нагрівання – $10^\circ\text{C}/\text{хв}$. до $T = 110^\circ\text{C}$, $25^\circ\text{C}/\text{хв}$. до $T_{\text{кінець}} = 280^\circ\text{C}$ (20 хв.);
- детектор: мас-селективний, температура іонного джерела $T = 230^\circ\text{C}$, температура квадруполя $T = 150^\circ\text{C}$;
- проба – 1 мдм^3 ;
- детектування за умов реєстрації хроматограм повного іонного струму ($m/z=40-450$).

2.7. Визначення електрокінетичного потенціалу частинок вугілля

ζ -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 (рис. 2.4), що дозволяє змінювати напрямки струму в ланцюзі, і міліамперметр.

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

$$\zeta = \eta v / \epsilon \epsilon_0 E,$$

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

v – лінійна швидкість руху частинок, м/с;

ϵ – діелектрична проникність середовища;

ϵ_0 – електрична постійна, $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м;

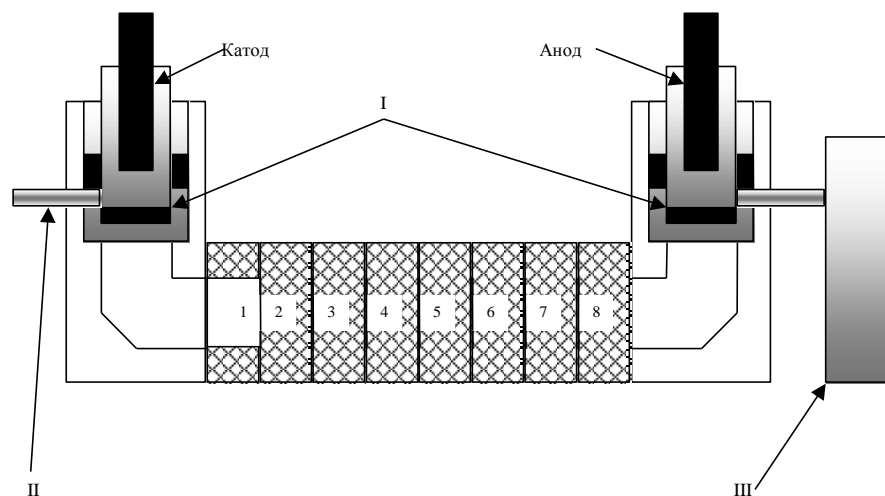


Рис. 2.4. Схема лабораторної установки для електрокінетичних досліджень

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

E – напруженість електричного поля, В/м.

Лінійну швидкість руху частинок v визначали за формулою [142]:

$$v = h/\tau,$$

де h – зміщення, м; τ – час зсуву, с.

2.8. Оцінка достовірності результатів експериментів

Для оцінки достовірності отриманих експериментальних даних застосовували статистичний метод обробки отриманих результатів [143]. 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 СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГІЛЬНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ РІДКИХ ОРГАНІЧНИХ СЕРЕДОВИЩ

3.1. Вирішення питання максимального наповнення рідких органічних середовищ частинками вугілля

Оскільки основною енергетичною характеристикою палива є його теплотворна здатність, масова частка вугілля у складі паливних дисперсних систем повинна бути максимальною. Такі системи повинні бути стабільними в часі та мати певні реологічні властивості. Залежно від способу спалювання паливних колоїдних дисперсних систем вимоги до їх реологічних властивостей будуть відрізнятися. В'язкість таких систем (η_{ef} , Па·с), визначена при швидкості зсуву, що відповідає ламінарному потоку ($D_r = 9\text{с}^{-1}$), як правило складає 1–2 Па·с. Однак, повна або часткова заміна водного дисперсійного середовища на органічне у процесі приготування паливних дисперсних систем на основі природного вугілля, призводить до формування принципово відмінних між собою дисперсних структур. Відмінності між дисперсними структурами, які формуються у водних та органічних середовищах, визначають стабільність та реологічну поведінку паливних дисперсних систем. Згідно з сучасними уявленнями, реологічну поведінку дисперсних систем розглядають як результат контактних взаємодій частинок дисперсної фази між собою та дисперсійним середовищем [69, 77, 78, 84]. Відповідно відсоток наповнення паливних дисперсних систем вугільними частинками буде залежати від фізико-хімічних властивостей вугілля та рідких органічних середовищ, а також від контактних взаємодій між частинками вугілля на границі розділу фаз.

Відомо, що вугілля є полікомпонентною гірською породою, яка складається з неоднорідної органічної маси, мінеральних включень різного складу та вологи. Всі компоненти, знаходячись у тісній взаємодії, утворюють дисперсну систему, яка і визначає фізико-хімічні та технологічні властивості вугілля. Модель хімічної структури органічної маси вугілля містить наступні структурні фрагменти: ароматичні конденсовані кільця, циклоалканові фрагменти, функціональні групи (-ОН, -COОН, -NH₂, -SH), алкільні замісники (C₁-C_n); зв'язки типу "місток", які зв'язують різні фрагменти між собою (- (CH₂)_m-, -O-, -O-CH₂-, -NH-, -S-). По мірі підвищення стадії метаморфізму співвідношення структурних фрагментів змінюється, зокрема збільшується кількість конденсованих кілець і зменшується кількість функціональних груп, зв'язків типу "місток", алкільних радикалів, циклоалканових фрагментів. Серед гетероатомів (N, O, S) в органічній масі низько- і середньометаморфізованого вугілля переважає кисень. При переході від бурого вугілля до антрациту зменшується вміст кисню та підвищується вміст вуглецю. Відповідно до зростання стадії метаморфізму відбувається підвищення теплотворної здатності вугілля. Неорганічна складова вугілля представлена в основному глинистими мінералами (силікатами та алюмосилікатами), діоксидом кремнію, карбонатами Ca, Mg, Fe, сульфідами. Суттєву роль в невалентному зв'язуванні окремих компонентів вугілля відіграють взаємодії за участю органомінеральних структур. На стадії бурого вугілля значна частина кислотних груп знаходиться у зв'язаному стані в вигляді карбоксилатних комплексів лужних та лужно-земельних металів: AR-(C=O)-O-Ca-O(C=O)-AR; AR-(C=O)-O-Ca-O-(CH₂)_n-AR., а також Al, Si, Fe, Ni, Ti. Таким чином, можна стверджувати, що поверхня природного вугілля є "мозаїчною", тобто на ній зустрічаються як гідрофільні так і гідрофобні ділянки. Гідрофільність вугілля в основному обумовлена наявністю функціональних груп, які приймають участь у формуванні водневих

зв'язків. Гідрофільні групи зустрічаються як на поверхні органічних фрагментів структури вугілля, так і на поверхні неорганічних [84].

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 [128]. Використовували бромід калію з вмістом вугілля 1% від загальної маси (рис. 3.1).

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.) [129–131].

Зроблено спробу розробити комплексну модель структури вугілля на основі результатів різних експериментів, пов'язаних з екстракцією і набуванням вугілля у розчинниках. Вони описані в термінах електронно-донорних і електронно-акцепторних характеристик, масового спектрометричного аналізу вугільних екстрактів, імпульсного ¹H ЯМР вимірювання рухливих компонентів вугілля, вимірювання пористості. Теорія набування вугілля не може бути адаптована до теорії набування полімерів [132].

Структурні зміни, які утворилися внаслідок хімічної обробки оцінювали шляхом порівняння ІЧ-спектрів (метод Бергмана) зразків вугілля різного ступеня метаморфізму [133].

В ІЧ-спектрах вугілля (рис. 3.1) присутні смуги поглинання, характерні для гумінових речовин різної природи, їх віднесення проводили відповідно до літературних даних [134–136].

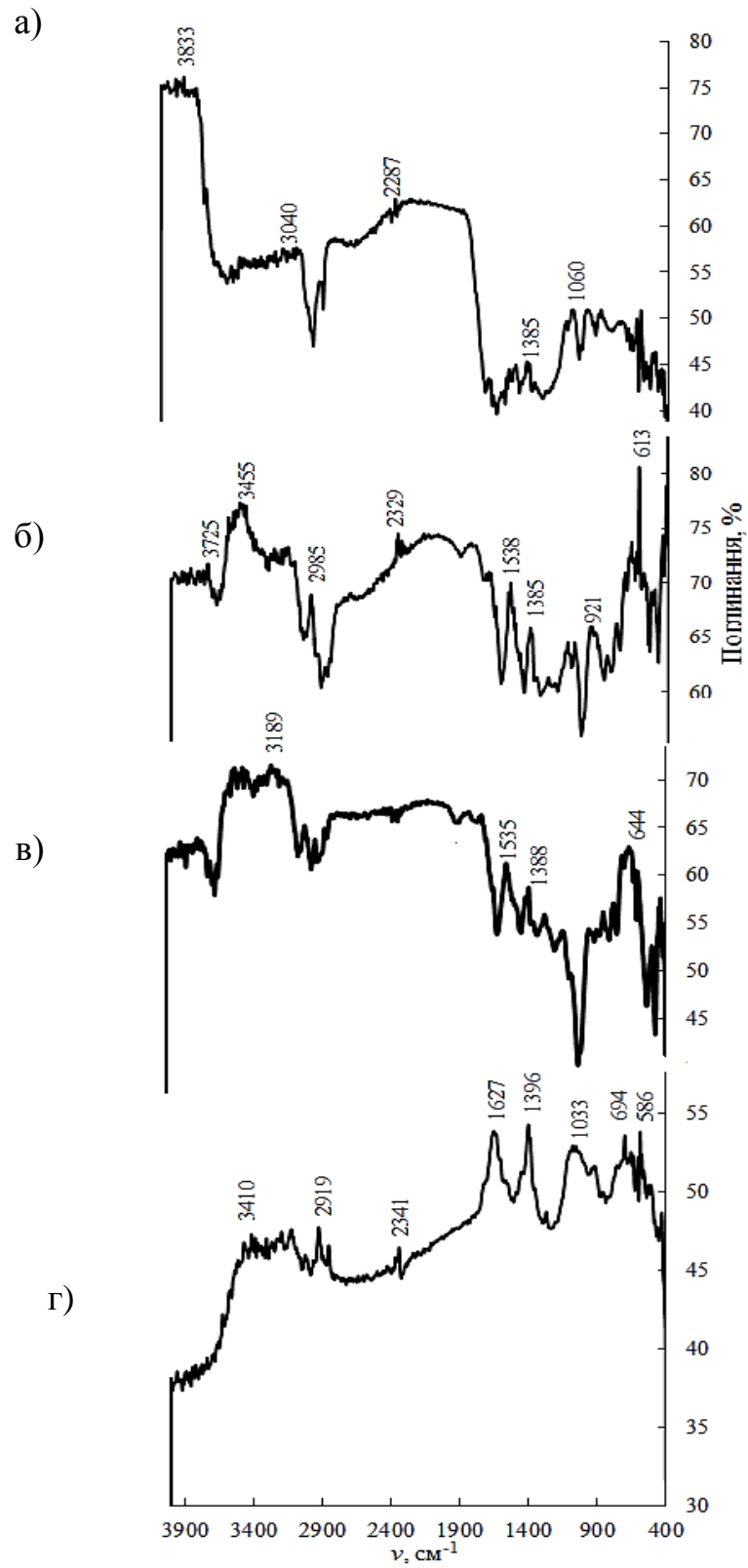


Рис. 3.1. ІЧ–спектри вугілля: а) буре вугілля; б) марки "ДГ"; в) марки "Г"; г) антрацит.

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 см^{-1} для бурого вугілля і 3725 см^{-1} для вугілля марки "ДГ" характеризують наявність гідроксильних груп. 3410 см^{-1} для антрациту і 3455 см^{-1} для вугілля марки "ДГ" належать коливанням –ОН фенольних груп. 2905 і 2985 см^{-1} відносяться до –CH₂– 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 – груп. На 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. На наявність кремнійорганічних сполук вказує наявність смуги менше 625 см^{-1} .

Рідкі органічні відходи, які можуть використовуватись як дисперсійне середовище паливних дисперсних систем, також сильно відрізняються не тільки за складом але й за в'язкістю, густиною, природою міжмолекулярних зв'язків. Безумовно, при наповненні таких середовищ тонкодисперсними частинками

вугілля виникає проблема їх рівномірного розподілу по об'єму дисперсної системи. Якщо у воді (рис. 3.2а) та спиртах (рис. 3.2б) взаємодія між частинками вугілля та дисперсійним середовищем реалізується за рахунок водневих зв'язків, то при застосуванні середовищ, які містять вуглеводні та ароматичні сполуки, реалізуються гідрофобні взаємодії (рис. 3.2в,г). Наприклад, приготування паливних дисперсних систем на основі природного вугілля і сивушних масел ускладнюється проблемою стабільності, оскільки менші значення густини сивушних масел ($\rho = 0,7-0,85 \text{ г/см}^3$), порівняно з водою ($\rho = 0,998 \text{ г/см}^3$), призводять до швидшої седиментації частинок вугілля. Високі значення в'язкості нафтових шламів (до 20 Па·с і вище), які можуть застосовуватись як дисперсійне середовище паливних дисперсних систем на основі природного вугілля, призводять до зниження концентрації вугільних частинок у дисперсійному середовищі за рахунок процесів агрегації. Відомо, що формування однойменних зарядів на поверхні частинок запобігає їх агрегуванню в дисперсійному середовищі, що виражається в зміні значень електрокінетичного потенціалу (ζ) [137]. 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 ζ -потенціалу частинок вугілля коливаються в межах $-(30-50) \text{ мВ}$ [138], то в органічних середовищах вони значно менше і складають $-(9-16) \text{ мВ}$ [86]. Електрокінетичні явища майже не спостерігаються в рідких середовищах з дуже малою діелектричною проникністю, в яких не відбувається помітної дисоціації функціональних груп [139]. Ймовірно, 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 спиртовмісних суспензій.

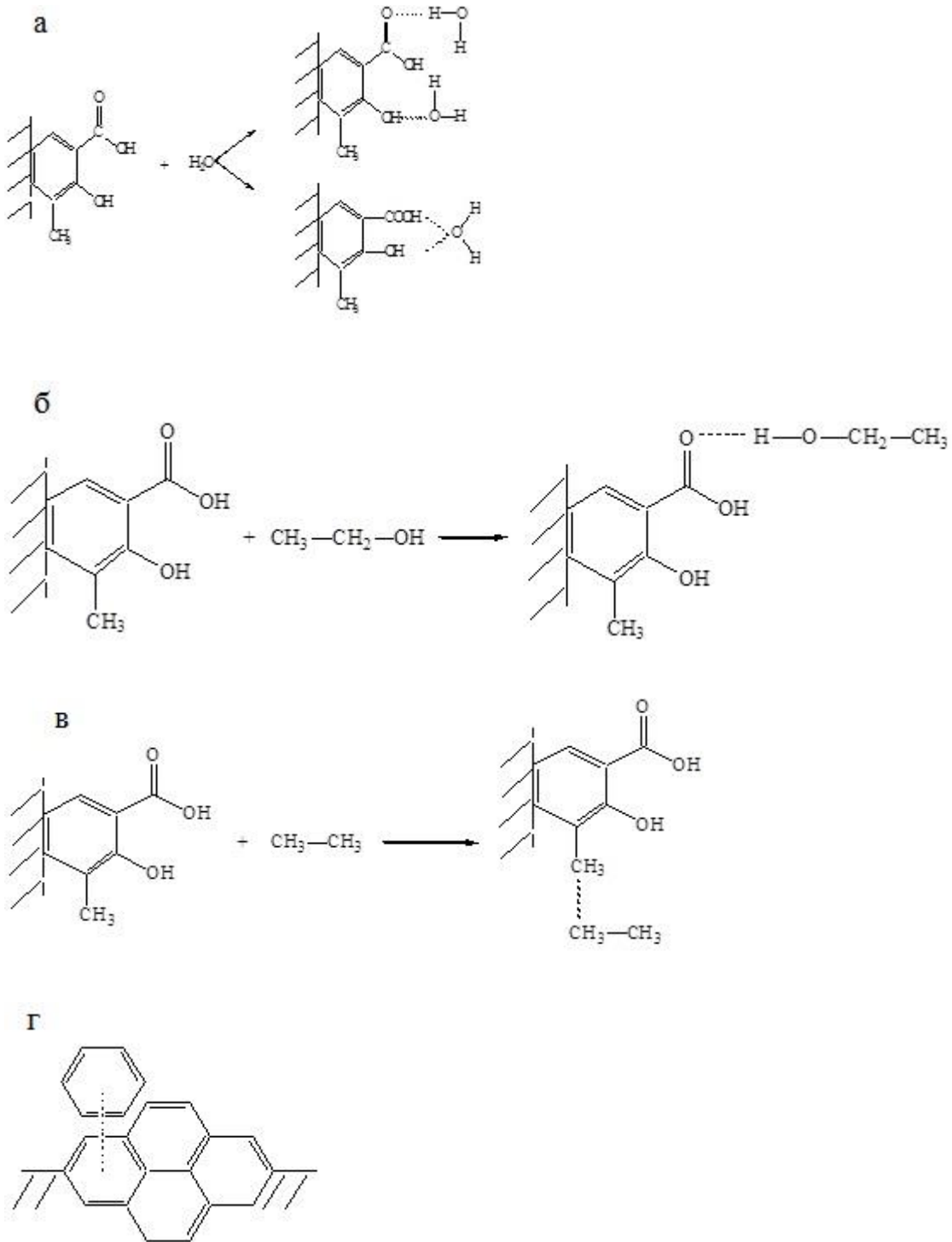


Рис. 3.2. Схема взаємодії органічної складової вугілля з молекулами води (а), етанолу (б), етану (в), бензолу (г).

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 ξ -потенціалу в негативну область.

Наведені криві зміни ξ -потенціалу (рис. 3.3–3.4) 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 $\approx 4,5$).

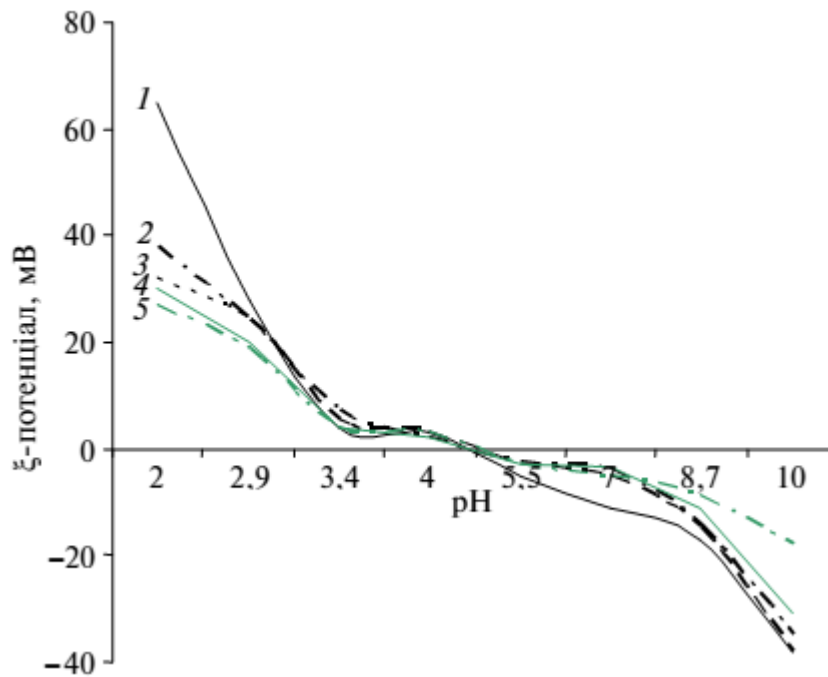


Рис. 3.3. Зміна ξ -потенціалу частинок антрациту залежно від складу дисперсійного середовища як функція рН дисперсійного середовища: 1 — вода, 2 — етанол, 3 — ізопропанол, 4 — ізобутанол, 5 — н-пропанол.

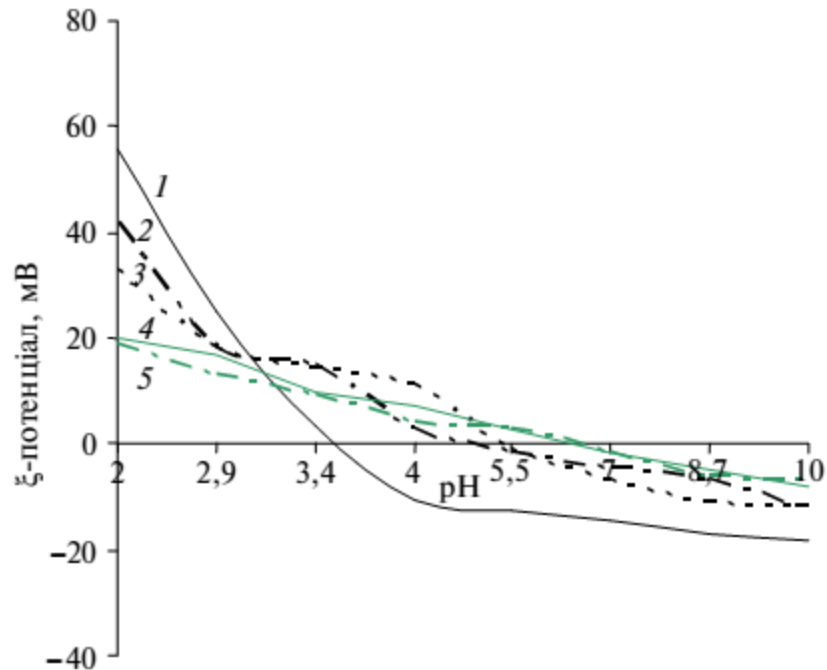


Рис. 3.4. Зміна ξ -потенціалу частинок бурого вугілля залежно від складу дисперсійного середовища як функція рН дисперсійного середовища: 1 — вода, 2 — етанол, 3 — ізопропанол, 4 — ізобутанол, 5 — н-пропанол.

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

У бінарних водно - спиртових сумішах величина ϵ , що визначає дисоціацію, знижується, як і вплив гідратації та сольватації. Відповідно, зменшується й негативний заряд поверхні (рис. 3.3–3.4). Значною мірою цей ефект може маскуватися наявними у вугіллях неорганічними компонентами.

Крім того, поверхня бурого вугілля містить більше кислотних груп [140]. Додавання спиртів у дисперсійну фазу істотно знижує абсолютну величину ξ -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 (ϵ) 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 [141].

Таким чином, розвиток досліджень у напрямку отримання паливних дисперсних систем на основі природного вугілля та рідких органічних середовищ потрібно розвивати у двох напрямках: 1) вивчення закономірностей максимального наповнення рідких органічних середовищ вугільними частинками на прикладі модельних систем, з критичним розглядом впливу фізико-хімічних факторів на такі системи; 2) отримання реальних паливних дисперсних систем з необхідними реологічними та технологічними властивостями залежно від складу рідких органічних відходів вибраного підприємства і метаморфізму вугілля, яке використовуватиметься.

3.2. Вплив поверхнево - активних речовин на реологічні властивості суспензій вугілля, отриманих із застосуванням водно - етанольних розчинів

У зв'язку з високими обсягами видобутку і використання вугілля стає актуальним питання більш ефективного використання цього виду палива, а також зниження шкідливого впливу продуктів згорання на навколишнє середовище. Одним з перспективних напрямків використання вугілля як палива є висококонцентровані водовугільні суспензії [98–100]. Однак, поряд з явними екологічними перевагами ВВС порівняно з вугіллям, вони мають більш низьку теплоту згорання через велику кількість води в їх складі. Зазначені недоліки можна усунути, замінивши частину дисперсійного середовища (води), недорогими органічними рідкими відходами, наприклад відходами спиртової промисловості (сивушними маслами, технічним спиртом), що мають досить високу теплоту згорання і низьку температуру застигання. Такий підхід до створення суспензійного палива, на відміну від водовугільних суспензій,

дозволяє отримувати більш калорійне паливо [101, 102]. При цьому використання суспензій з багатокомпонентним складом рідкої фази дозволить утилізувати відходи хімічної промисловості, в тому числі що містять нижчі спирти C1–C4, вищі спирти, жирні кислоти, ефіри, ацетон і ін. [103–105].

Проведені дослідження зі спалювання спиртовугільних і спиртоводоугільних суспензій показали, що ці палива, порівняно з водоугільними суспензіями, збільшують стабільність полум'я, підвищують ступінь конверсії вуглецю, знижують теплові втрати при випаровуванні вологи. В результаті ККД котла збільшується в середньому з 75 до 82%, а ступінь конверсії вуглецю – з 95 до 98% [106, 107].

При розгляді реологічних характеристик спиртовугільних суспензій на основі низькозольного антрациту і нижчих аліфатичних спиртів (табл.3.1) можна зробити висновок, що відмінності в параметрах незначні. Тому подальші дослідження проводили на вугіллі зольністю 5,8 %.

Таблиця 3.1

Реологічні характеристики спиртовмісних суспензій ($C_T=55\%$) різної зольності

Зольність,	η , Па·с	$\Delta \bar{\eta}$, Па·с	τ , 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

Основною проблемою при отриманні органовугільних суспензій є вибір реагентів для пластифікації та стабілізації отриманих колоїдних систем. Більшість із застосовуваних реагентів, які придатні для водоугільних палив, не підходять для органовугільних. Таким чином, необхідно знайти реагенти, які

найкраще підходять для приготування органоводовугільних суспензій (ОВС). У таблиці 3.2 наведено фізико-хімічні характеристики поверхнево – активних речовин, які було використано для приготування паливних суспензій.

Таблиця 3.2

Фізико-хімічні характеристики поверхнево-активних речовин, які було використано для приготування паливних суспензій.

Назва	ГЛБ	ККМ, г/л	σ , мДж/м ²
Катіонактивні			
Додецилпіридиній хлорид	-	4,14	35
Гексадецилтриметиламоній бромід	-	0,047	33
Гексадецилпіридиній хлорид	-	0,44	37
Аніонактивні			
Стеарат натрію	18	0.055	40
Додецилсульфат натрію	-	2,12	28
Неіоногенні			
Поліоксиетилен (23) лаурил етер (брідж-30)	-	0,38	32
ОС-20	14,8- 17	0,2	-
Етоксильований жирний спирт (роканол NL-6)	12,5	0,12	25-30
Поліетилен гліколь моноолеат (олеокс-5)	5,3	0,2	45-48
Поліетиленгліколевий ефір моноетаноламід (Синтамід-5)	15	0,5	30
Полиетилен гліколь моностеарат (стеарокс-920)	12,6	0,6	43-45
Нонілфенол етоксилат (тергітол-NP-9)	12,9	0,06	32
Октилфенол етоксилат (тритон X45)	9,8	0,14	29
Октилфенол етоксилат (тритон X114)	12,3	0,12	31
Октилфенол етоксилат (тритон X100)	13,4	0,24	30
Поліоксіетилен гліколь сорбітан монолаурат (твін-20)	16,7	0,06	27
Поліоксіетилен гліколь сорбітан монолаурат (твін -60)	14,9	0,08	34
Поліоксіетилен гліколь сорбітан монолаурат (твін -80)	15	0,012	47,5
Сорбітан монолаурат (спан-20)	8,6	0,09	-
Сорбітан монолаурат (спан -60)	4,7	-	28

Продовження таблиці 3.2

Назва	ГЛБ	ККМ, г/л	σ , мДж/м ²
Оксиетильований етилен-пропіленгліколь (синперонік PE/P84)	12-18	0,04	32-38,8
Оксиетильований етилен-пропіленгліколь (синперонік F 108)	24	0,078	39-43
Оксиетильований ізооктилфенол (ОП-10)	13,5	0,15	31
Оксиетильований нонілфенол (неонол 9-12)	14,1	0,99	30

Усі використані в ході експериментів поверхнево-активні речовини показали різний ступінь впливу на реологічні характеристики отриманих суспензій (табл. 3.3). Оскільки технічні вимоги до паливних систем даного виду не дозволяють перевищувати значення в'язкості в 1,5 Па·с [108, 109], нами було вибрано суспензії, які найбільше відповідають цій вимозі. Найменшу в'язкість (1,46 Па·с) мала система із додаванням стеарокс-920, трохи більшу – із застосуванням стеарату натрію (1,52 Па·с), найбільшу в'язкість, але вищу стабільність – система із вмістом синтамід-5 (1,66 Па·с, розшарування 3 мм проти 10 і 6 мм для перших двох речовин відповідно).

Таблиця 3.3

Реологічні характеристики спиртоводовугільних суспензій на основі антрациту з концентрацією 58% мас. з вмістом ПАР різних класів.

ПАР	$\eta_{\text{мін.}}$, Па·с	$\eta_{\text{макс.}}$, Па·с	$\eta_{\text{еф.}}$, Па·с	Розшарування, мм
Катіонактивні				
Додецилпіридиній хлорид	0,18	6,57	1,92	9
Гексадецилтриметиламоній бромід	0,25	7,76	2,19	8
Гексадецилпіридиній хлорид	0,18	6,57	1,86	8
Аніонактивні				
Стеарат натрію	0,17	2,99	1,53	6
Додецилсульфат натрію	0,14	5,37	1,79	8

Продовження таблиці 3.3

ПАР	$\eta_{\text{мін.}}$, Па·с	$\eta_{\text{макс.}}$, Па·с	$\eta_{\text{еф.}}$, Па·с	Розшарування, мм
Неіоногенні				
Поліоксиетилен (23) лаурил етер (брідж-30)	0,16	8,36	1,99	16
ОС-20	0,17	9,55	1,99	10
Етоксильований жирний спирт (роканол NL-6)	0,18	7,16	2,52	10
Поліетилен гліколь моноолеат (олеокс-5)	0,17	4,78	2,26	9
Синтамід-5	0,22	6,57	1,66	3
Полиетилен гліколь моностеарат (стеарокс-920)	0,16	5,97	1,46	10
Нонілфенол етоксилат (тергітол-NP-9)	0,24	8,36	2,39	5
Октилфенол етоксилат (тритон X45)	0,20	6,57	1,92	5
Октилфенол етоксилат (тритон X114)	0,21	7,16	2,26	5
Октилфенол етоксилат (тритон X100)	0,22	8,96	2,32	6
Поліоксіетилен гліколь сорбітан монолаурат (твін-20)	0,22	8,36	1,92	8
Поліоксіетилен гліколь сорбітан монолаурат (твін -60)	0,24	6,57	2,06	10
Поліоксіетилен гліколь сорбітан монолаурат (твін -80)	0,22	4,78	1,79	10
Сорбітан монолаурат (спан-20)	0,21	6,57	1,86	8
Сорбітан монолаурат (спан -60)	0,33	8,96	2,32	10
Оксиетильований етилен-пропіленгліколь (синперонік PE/P84)	0,24	7,76	2,52	7
Оксиетильований етилен-пропіленгліколь (синперонік F 108)	0,22	7,16	1,86	9
Оксиетильований ізооктилфенол (ОП-10)	0,18	4,78	1,72	4
Оксиетильований нонілфенол (неонол 9-12)	0,24	11,24	2,59	4

Досліджуючи реологічні характеристики органоводовугільних систем залежно від застосовуваних диспергаторів (табл. 3.3) можна стверджувати, що найкращі характеристики мають суспензії, в складі яких були неіоногенні ПАР з досить довгими аліфатичними ланцюжками: Синтамід-5 і Стеарокс-920, а також з вмістом аніонактивної ПАР – Стеарат натрію (не менше C₁₇). Схожі

результати були отримані в роботах [110, 111], в яких показано, що стабільність можна досягти, використовуючи вуглеводні, що містять досить довгі аліфатичні ланцюжки. Електростатична стабілізація при високому вмісті твердої фази в дисперсійному середовищі з низьким значенням діелектричної проникності є неефективною [112], тому що подвійні шари настільки розтягнуті, що навіть під час самого процесу отримання дисперсії з високим вмістом твердої фази відбувається різке зниження електростатичного відштовхування між частинками. Це призводить за 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 вглиб неводного дисперсійного середовища, що є собою явищем так званої стеричної стабілізації.

Для суспензій, в яких застосовувалися вище перелічені поверхнево-активні речовини, побудовані криві залежності в'язкості від швидкості зсуву (рис. 3.5 а), які демонструють падіння в'язкості зі збільшенням швидкості зсуву і її прагнення до ньютонівської в діапазоні $D_r = 145,8-437,4 \text{ c}^{-1}$, при цьому лінійна ділянка не досягається, що характерно для маломіцних твердоподібних структур, у яких встановлення течії з постійною найменшою в'язкістю відбувається не тільки завдяки руйнуванню зв'язків структури, а й внаслідок орієнтації кінетичних одиниць течії в потоці. Криві течії на рисунку 3.5 б демонструють збільшення напруги зсуву в суспензіях зі зростанням швидкості зсуву. Причому система, в складі якої є 0,5% мас. Стеарокс-920, характеризується меншою міцністю поза зоною ламінарного потоку.

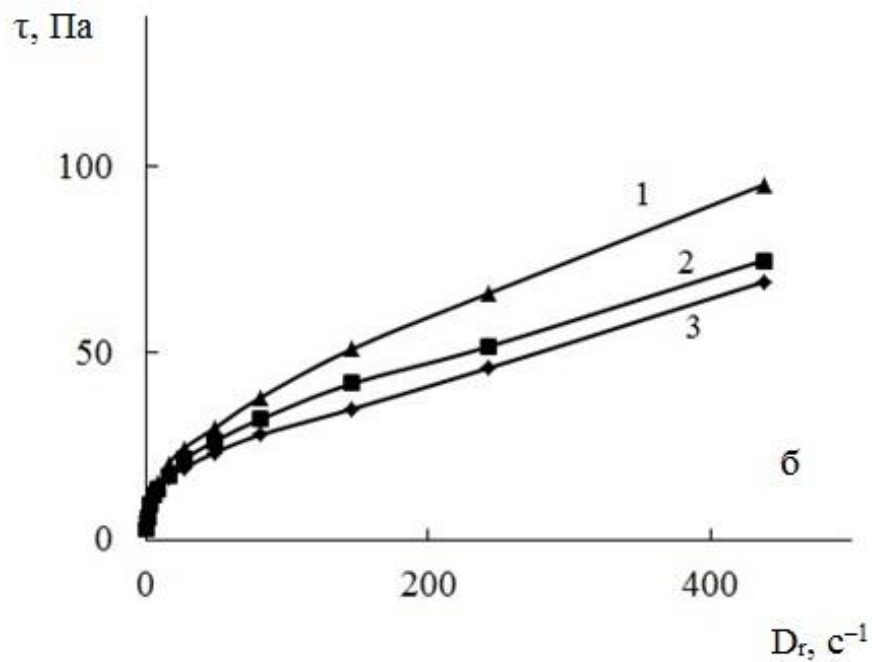
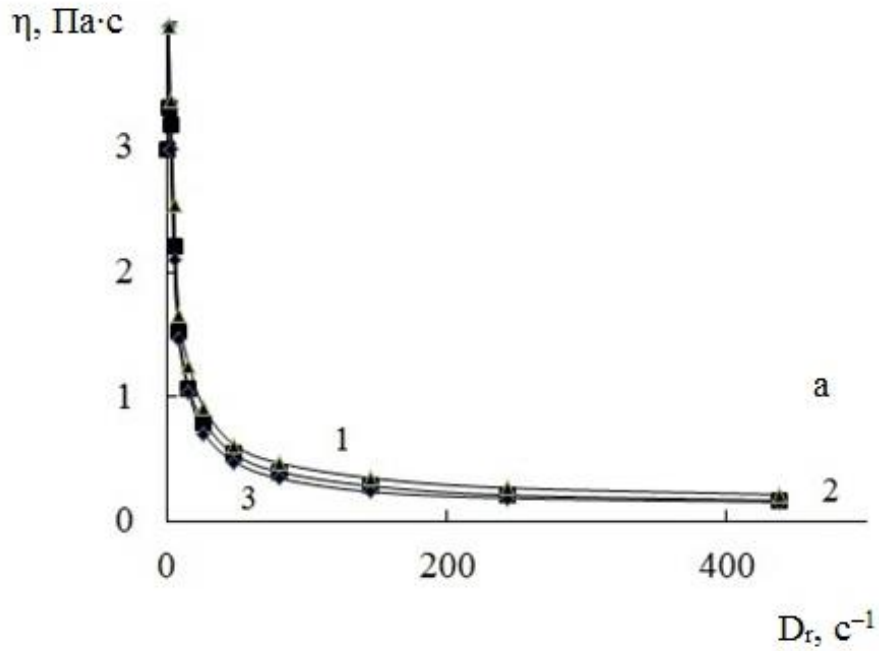


Рис. 3.5. Криві в'язкості (а) і течії (б) для спиртоводовугільних суспензій на основі антрациту (58% мас.) з вмістом етанолу (30% мас.) і різними ПАВ (0,5% мас.): 1 - Синтамід-5 ; 2 - Стеарат натрію; 3 - Стеарокс-920.

Також варто відзначити, що ефективна робота поверхнево-активних речовин, які розглядаються в даній роботі, спостерігалася при концентрації ПАР в дисперсних системах, яка значно перевищує їх критичну концентрацію міцелоутворення. Можливо, це пов'язано з тим, що при концентраціях поверхнево-активних речовин нижче ККМ з ростом концентрації спиртів значення питомої електропровідності системи зменшується, а при концентраціях ПАР вище ККМ проходить через максимум; також, з ростом концентрації спиртів питома електропровідність системи приймає максимальне значення [84].

Важливим є і те, що у всіх ПАР, які продемонстрували хороший результат при приготуванні водовугільного палива, криві в'язкості та течії для яких наведені на рис 3.5 а та 3.5 б відповідно, значення гідрофільно - ліпофільного балансу знаходиться в межах 12,6–18.

На підставі сказаного вище можна зробити висновок, що для отримання суспензій, які найбільше задовольняють вимогам щодо максимально допустимої в'язкості [108, 109], необхідно використовувати ПАР з досить довгими аліфатичними ланцюжками, причому в кількостях, що перевищують їх критичну концентрацію міцелоутворення.

3.3. Вплив концентрації гліцерину на реологічні характеристики та гранулометричний склад паливних дисперсних систем

Поверхня вугілля є гетерогенною, оскільки містить як гідрофільні, так і гідрофобні ділянки. Гідрофільність вугілля обумовлена, в основному, функціональними групами його органічної та мінеральної складових, які беруть участь в формуванні водневих зв'язків. Гідрофобність вугілля пов'язана з наявністю циклічних ароматичних структур і алкільних замісників [113].

Істотні відмінності в структурі і природі поверхні вугілля різних стадій метаморфізму призводять до різної взаємодії між дисперсною фазою і дисперсійним середовищем в паливних дисперсних системах. Природно, що взаємодія дисперсійного середовища з гетерогенною поверхнею вугілля буде по-різному впливати на процес структуроутворення в суспензії.

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, які діють на проміжних відстанях і утворюють стійкий енергетичний бар'єр.

При визначенні оптимального гранулометричного складу гліцериновмісних 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 $d < d_{кр}$ [141].

В 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.

Вкористовуючи аналізатор лазерної дифракції Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Великобританія), нами було визначено залежність гранулометричного складу суспензій вугілля залежно від концентрації гліцерину в них (рис. 3.6, 3.7). Отримані дані демонструють збільшення

кількості крупних частинок в дисперсній системі зі зростанням кількості гліцерину в них, причому така тенденція має більш виражений характер після досягнення концентрації в суспензії понад 30 % мас.

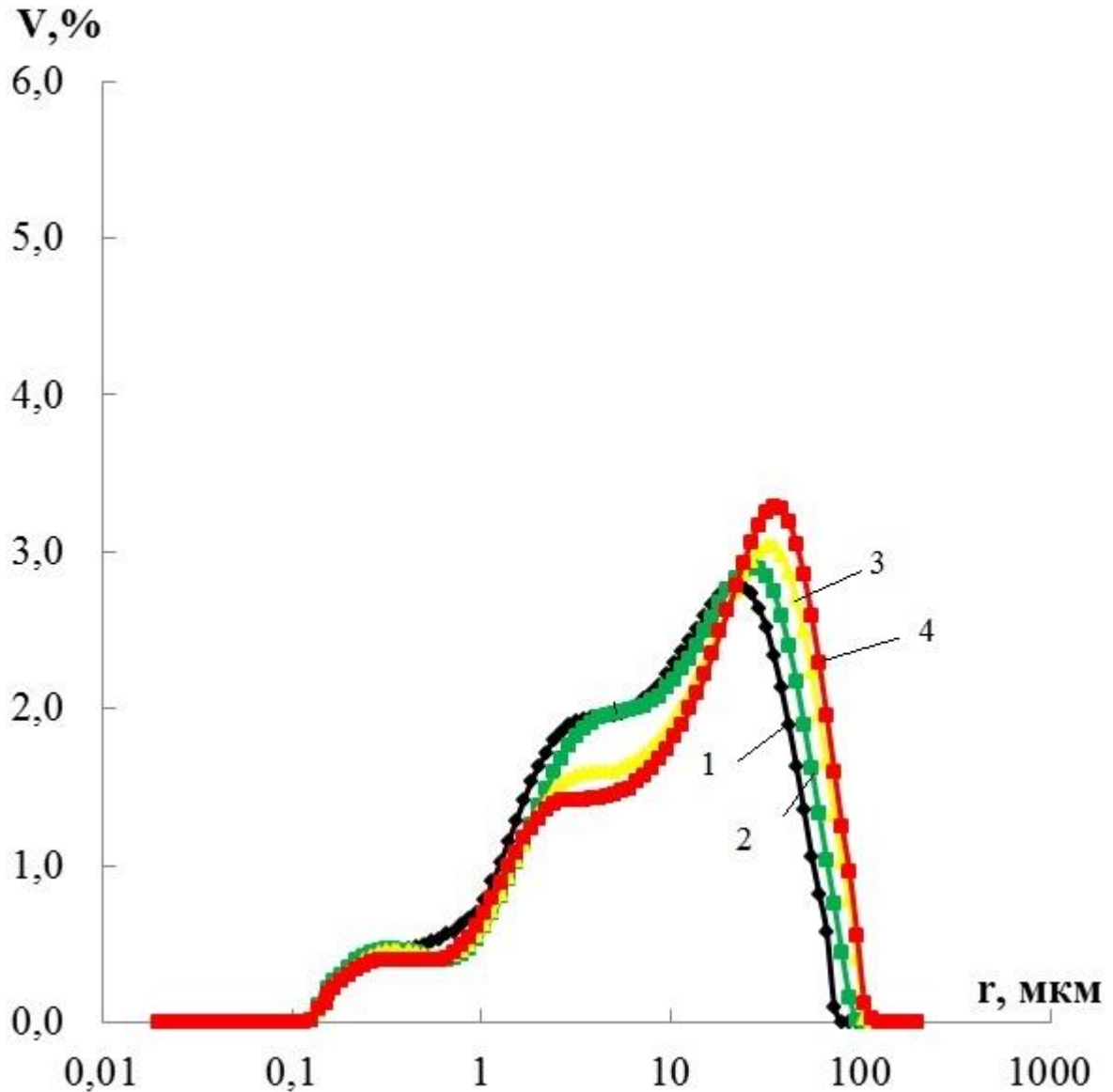


Рис. 3.6. Залежність гранулометричного розподілу частинок вугілля марки «А» від кількості гліцерину в дисперсних системах 1 - 0% мас., 2 - 5% мас., 3 - 10% мас., 4 - 20% мас.

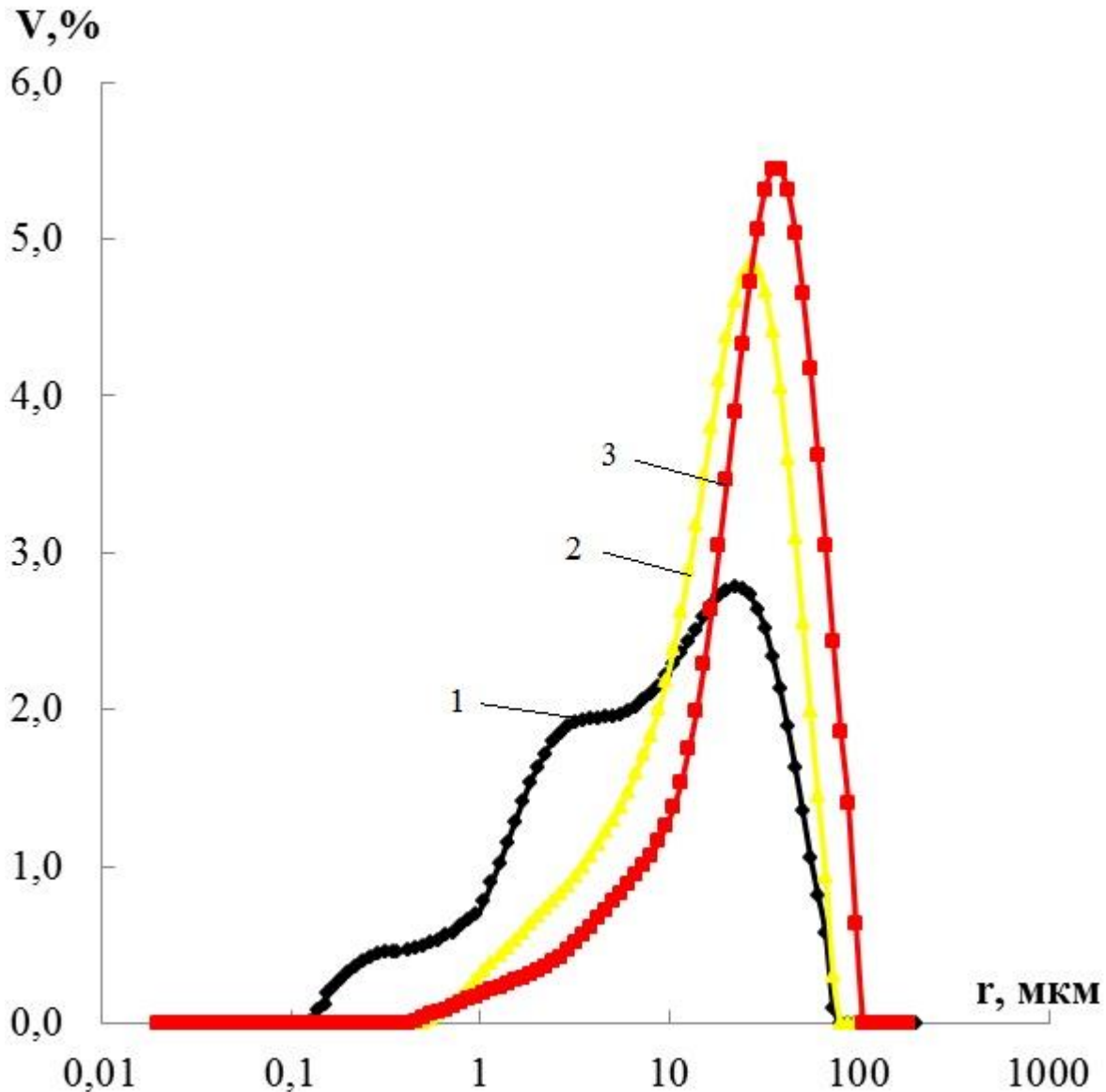


Рис. 3.7. Залежність гранулометричного розподілу частинок вугілля марки «А» від кількості гліцерину в дисперсних системах 1 - 0% мас., 2 - 30% мас., 3 – 40% мас.

На гранулометричний склад колоїдних систем також мають вплив процеси взаємодії між частинками вугілля у водно-гліцериновому дисперсійному середовищі. Вугілля має амфіфільну поверхню отже, гідрофільний гліцерин буде просочувати пори на поверхні вугілля, в першу чергу, під дією капілярних сил, а потім надлишок гліцерину буде поступово покривати відносно більш гідрофільні ділянки вугілля, що в свою чергу може призводити до коалесценції

частинок вугілля, причому цей процес має більш виражений характер зі зростанням кількості гліцерину в дисперсійному середовищі.

Також було досліджено залежність гранулометричного складу гліцериновмісних дисперсних систем від ступеню метаморфізму вугілля. На рисунку 3.8 показано розподіл частинок вугілля за розмірами при вмісті твердої фази 50% мас. та вмісті гліцерину 10% мас. і 40% мас. води, а на рисунку 3.9 – при вмісті гліцерину 20% мас. і 30% мас. води відповідно.

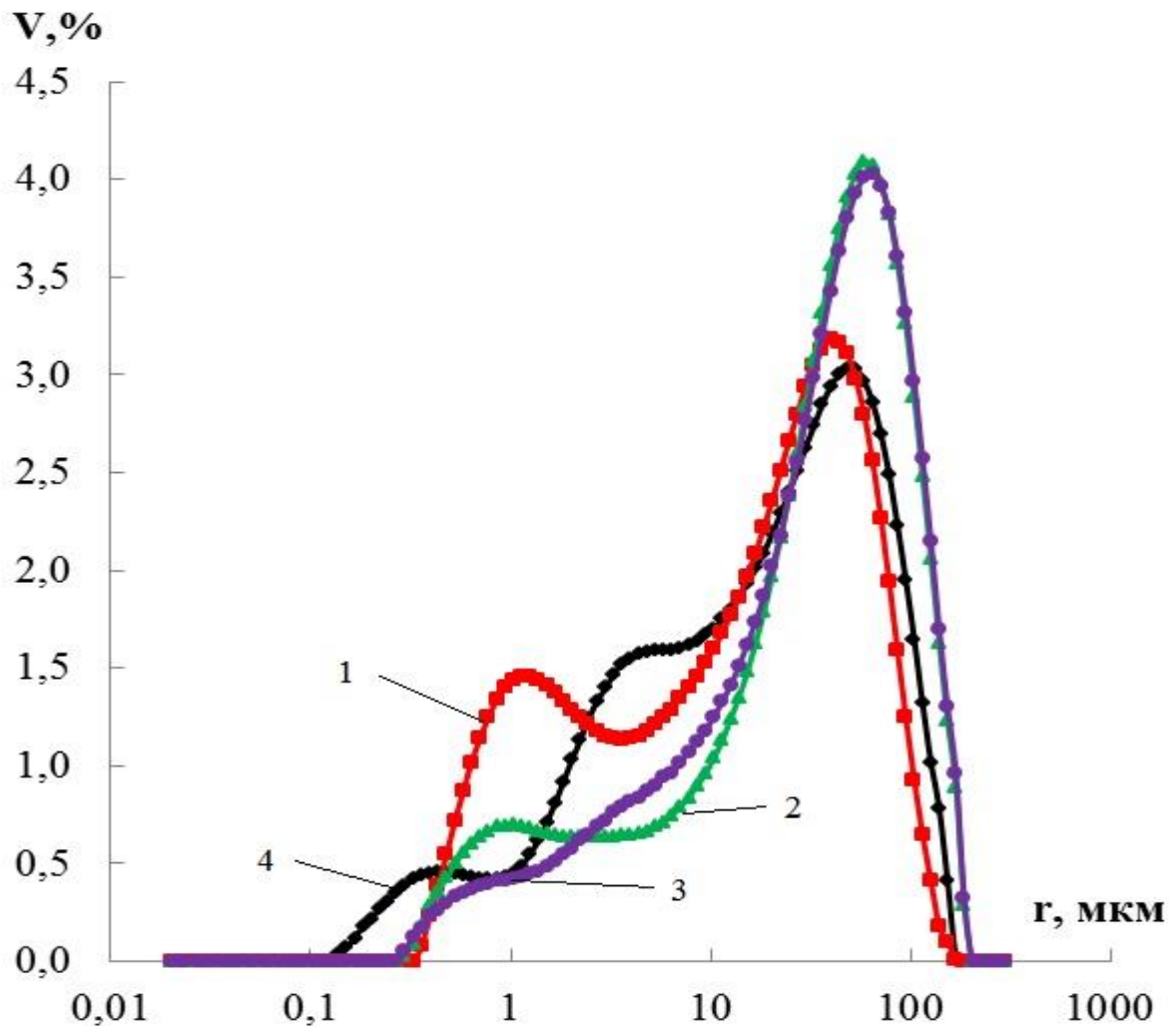


Рис. 3.8. Залежність гранулометричного розподілу частинок в дисперсних системах при вмісті гліцерину 10% мас. залежно від ступеню метаморфізму вугілля 1 - Б, 2 - ДГ, 3 - Т, 4 - А.

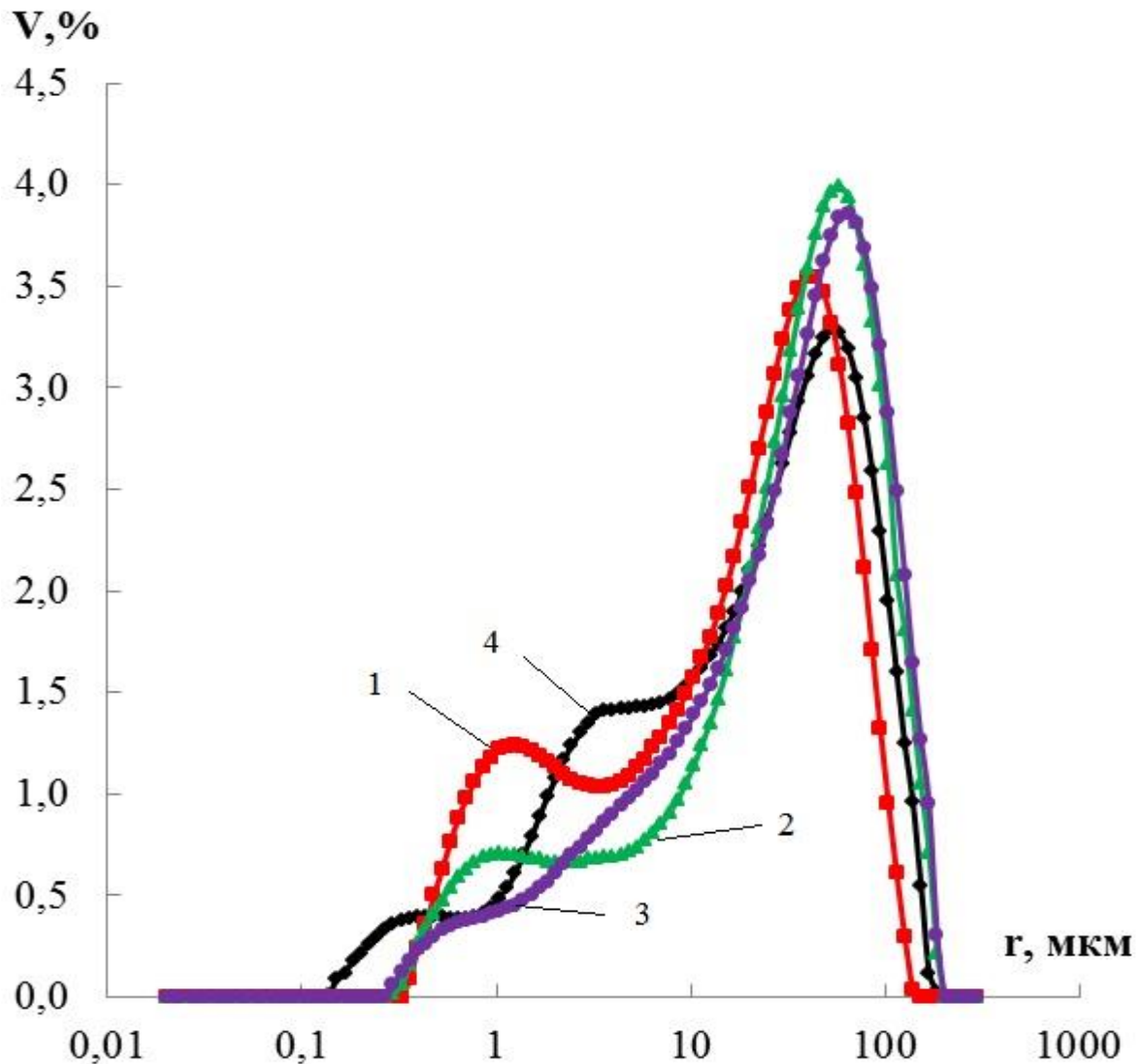


Рис. 3.9. Залежність гранулометричного розподілу частинок в дисперсних системах при вмісті гліцерину 20% мас. залежно від ступеню метаморфізму вугілля 1 - Б, 2 - ДГ, 3 – Т, 4 – А.

Отже, розглядаючи залежність гранулометричного складу частинок вугілля у водно – гліцериновому дисперсійному середовищі від ступеню метаморфізму вугілля, можна зробити висновок, що в таких системах переважають частинки розміром від 10 до 70 мкм, причому найменше частинок даного розміру міститься в суспензії на основі вугілля марки А.

У результаті вивчення реологічних властивостей суспензій вугілля з водно-гліцериновим дисперсійним середовищем було встановлено, що з

підвищенням стадії метаморфізму вугілля та їх густини, тобто при переході від бурого вугілля до антрациту, суспензії характеризуються меншими значеннями ефективної в'язкості при однаковому масовому вмісті дисперсної фази ($C_T, \%$) (рис. 3.10–3.11). Наприклад, 50%-ві вугільні суспензії, дисперсійне середовище яких вміщує 5 і 20 мас. % гліцерину, мають такі значення ефективної в'язкості: у випадку вугілля марки Б – 0,79 і 2,3 Па·с, марки Г – 0,7 і 2,0 Па·с, марки Т – 0,6 і 1,8 Па·с, марки А – 0,5 і 1,78 Па·с.

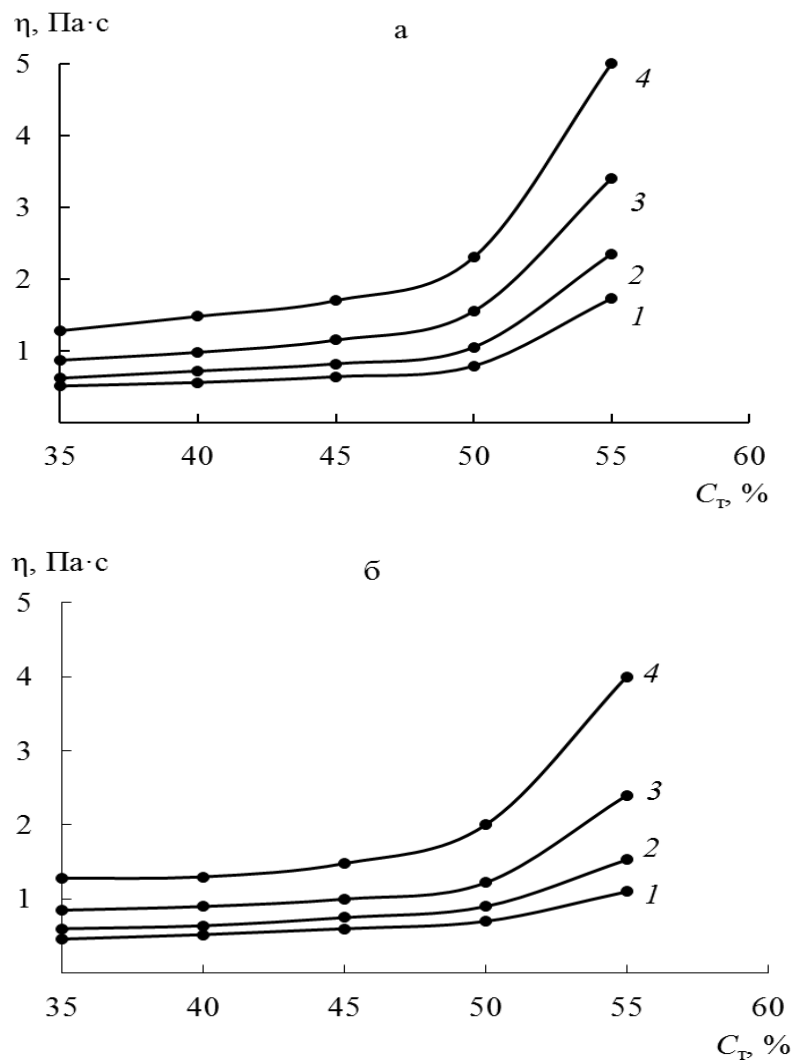


Рис. 3.10. Залежність в'язкості суспензій вугілля марок Б (а) та Г (б) від концентрації дисперсної фази при вмісті гліцерину в суспензії 5 (1), 10 (2), 15 (3) і 20 мас. % (4).

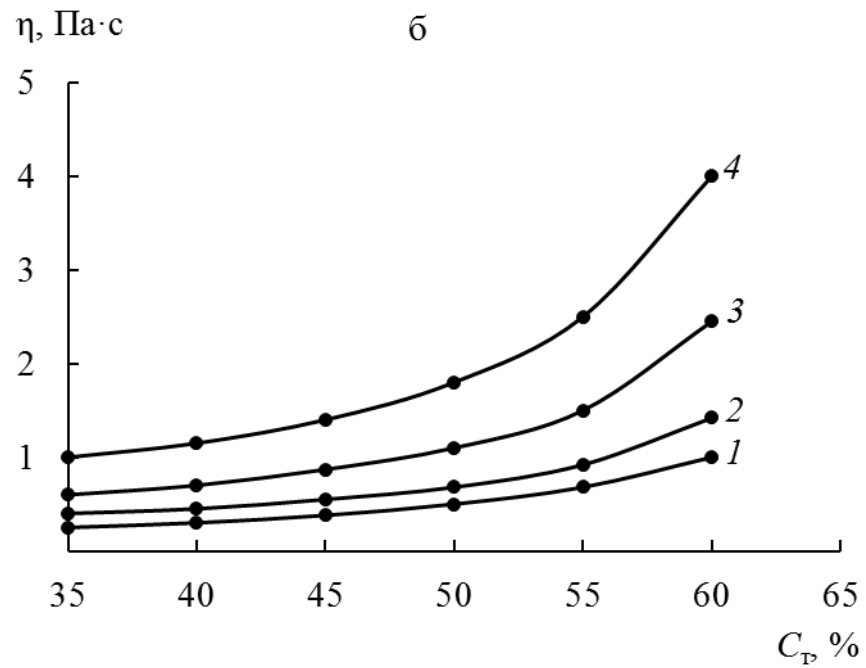
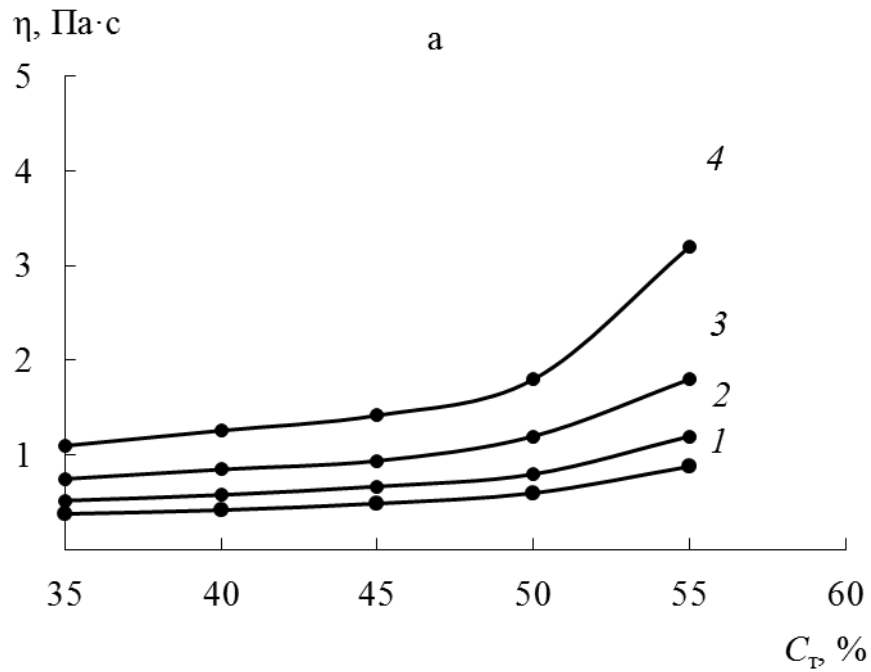


Рис. 3.11. Залежність в'язкості суспензій вугілля марок Т (а) та А (б) від концентрації дисперсної фази при вмісті гліцерину в суспензії 5 (1), 10 (2), 15 (3) і 20 мас. % (4).

Загальновідомо, що ефективна в'язкість суспензій незалежно від способів і умов її вимірювання пропорційна в'язкості дисперсійного середовища. При цьому багато суспензій, призначених для промислового використання, мають певні обмеження за в'язкістю. Так, ефективна в'язкість суспензій вугілля, які спалюють факельним способом, як правило, не повинна перевищувати 1,5 Па·с [114]. Якщо як дисперсійне середовище суспензії застосовуються дві або кілька рідин, величина і характер зміни в'язкості дисперсійного середовища, як і в'язкості суспензії, будуть визначатися, за інших рівних умов, їх відносним вмістом. У силу того, що міжмолекулярні взаємодії в сумішах рідин призводять до утворення різних за структурою асоціатів, в'язкість суміші може як збільшуватися, так і зменшуватися, залежно від її складу [115, 116]. Тому в процесі приготування суспензій вугілля з використанням як дисперсійного середовища сумішей рідин необхідно встановити оптимальне співвідношення компонентів, при якому ефективна в'язкість суспензій не перевищує порогового значення.

Вимірювання в'язкості водно-гліцеринових суспензій вугілля показали, що для кожної марки вугілля існує своя гранична концентрація гліцерину в дисперсійному середовищі, при якій в'язкість суспензій не перевищує 1,5 Па·с (рис. 3.12).

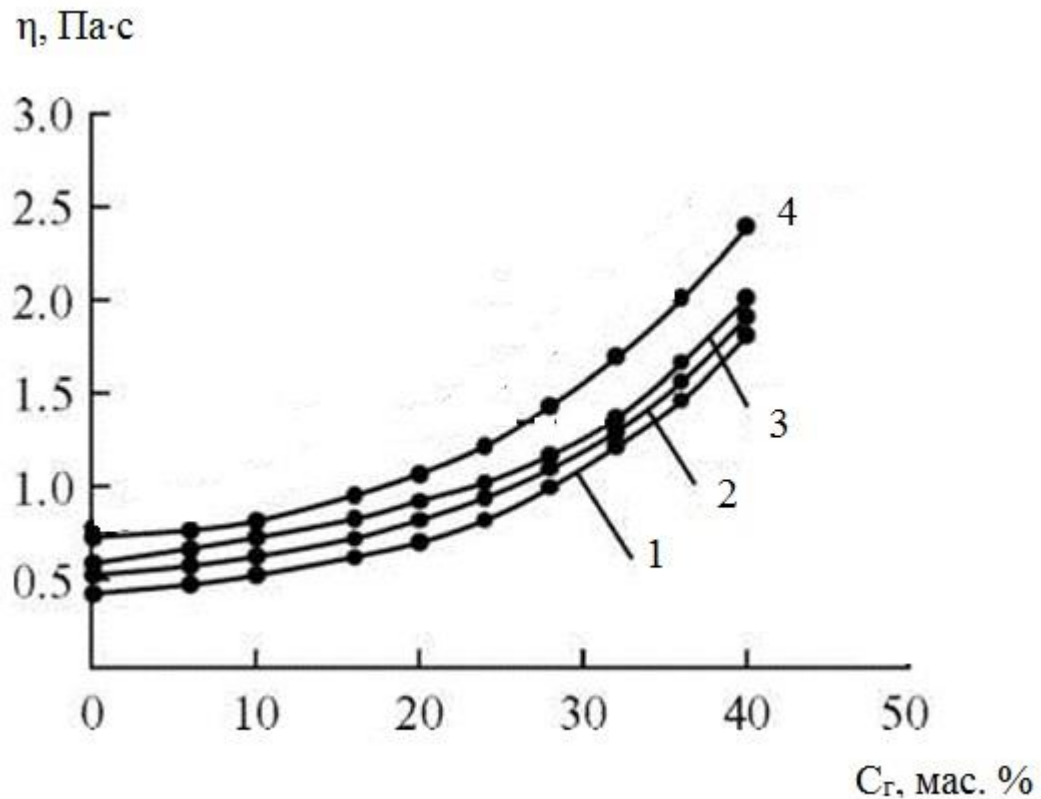


Рис. 3.12. Залежності в'язкості суспензій вугілля марок А (1), Т (2), Г (3) і Б (4) від вмісту гліцерину у воді при концентрації вугілля в системі $C_T = 50$ мас. %.

Досліджувані в даній роботі суспензії дуже часто піддаються різним механічним впливам: переміщування, перекачування, розпиленню. Тому дуже важливо розуміти, яким чином змінюються реологічні властивості дисперсної системи в широкому діапазоні механічних навантажень. Отримані залежності напруги зсуву від швидкості зсуву, вказують на зміцнення структури суспензій вугілля з підвищенням вмісту в них гліцерину (рис. 3.9а–3.9г). Графіки наведені для суспензій з максимальним вмістом дисперсної фази, оскільки концентрація вугілля визначає калорійність паливних дисперсних систем. У міру підвищення швидкості зсуву і руйнування структури суспензій вугілля криві течії "виположуються". При цьому кут нахилу кривих щодо осі абсцис зростає зі збільшенням концентрації гліцерину ($C_{глі.}$) в суспензії.

Залежності напруги зсуву τ від швидкості зсуву D_r (рис. 3.13) апроксимували ступеневою функцією в рамках моделі Оствальда-Вейля, яка характеризує течію псевдопластичної рідини: $\tau = kD_r^n$, де k -показник консистенції, n - індекс течії. Якщо $n=1$, рідина є ньютонівською і коефіцієнт k збігається зі значенням ньютонівської в'язкості. Відхилення n від одиниці характеризує ступінь відхилення властивостей системи від ньютонівської. Для

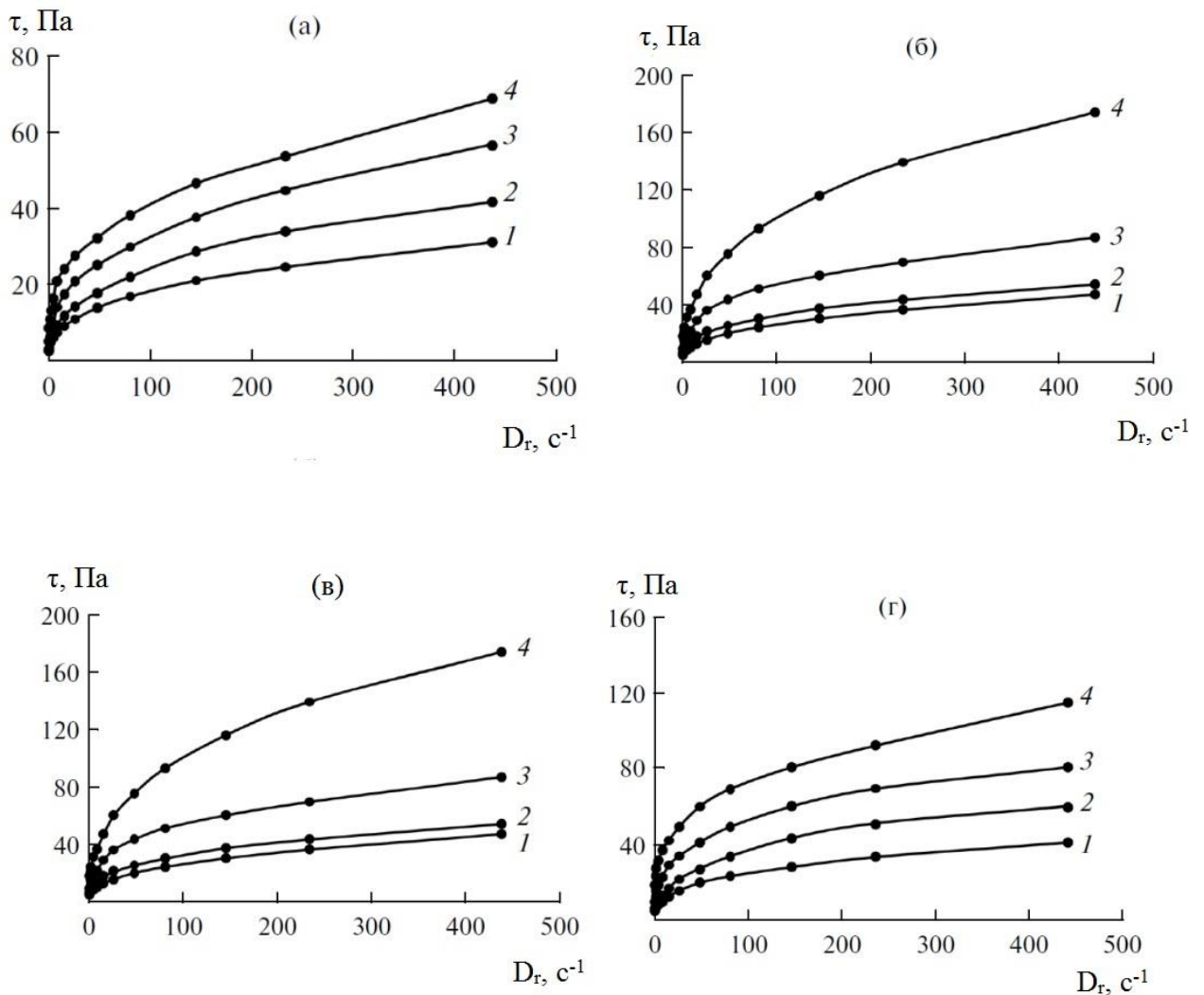


Рис. 3.13. Криві течії водно-гліцеринових суспензій вугілля різних марок: (а) - Б (Ст = 50%), (б) - Г (Ст = 55%), (в) - Т (Ст = 55%), (г) - А (Ст = 60%).

Вміст гліцерину в суспензіях: 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 мас. % (4).

псевдопластичних рідин ($n < 1$) характерне підвищення напруги зсуву та зменшення ньютонівської в'язкості з ростом швидкості зсуву. Значення показника консистенції, індексу течії і коефіцієнта кореляції (R^2) для водно-гліцеринових суспензій досліджуваного вугілля наведені в табл. 3.4. Дані цієї таблиці вказують на зростання k суспензій зі збільшенням концентрації гліцерину $C_{\text{гл.}}$, що характерно для вугілля всіх стадій метаморфізму. Параметр k , по суті, є мірою в'язкості рідини – чим він більший, тим вища в'язкість.

Таблиця 3.4

Коефіцієнти рівняння, що описує криві течії водно-гліцеринових суспензій вугілля, і значення коефіцієнта кореляції

Марка	$C_{\text{T}}, \%$	$C_{\text{гл.}}, \%$	k	n	R^2
Б	50	5	2.83	0.402	0.993
		10	3.352	0.429	0.995
		15	4.946	0.411	0.992
		20	9.029	0.333	0.995
Г	55	5	4.630	0.373	0.998
		10	5.908	0.368	0.997
		15	9.455	0.375	0.993
		20	16.46	0.386	0.997
Т	55	5	3.811	0.332	0.993
		10	4.570	0.423	0.994
		15	6.985	0.389	0.997
		20	14.76	0.309	0.997
А	60	5	4.213	0.376	0.998
		10	5.630	0.398	0.997
		15	9.787	0.360	0.995
		20	18.73	0.295	0.998

Внаслідок хімічної неоднорідності поверхні вугілля міцність контактів, що виникають між частинками однієї і тієї ж дисперсної фази, може різко відрізнятися залежно від того, по яких ділянках поверхні реалізується контакт. З огляду на те, що реологічні властивості дисперсних систем

"відображають" всю складну сукупність фізико-хімічних чинників, що впливають на процеси структуроутворення, слід згадати електростатичний фактор, роль якого полягає в зменшенні міжфазного натягу внаслідок виникнення подвійного електричного шару на поверхні частинок. При цьому формування однойменних зарядів на поверхні частинок дисперсної фази має запобігати їх агрегуванню в дисперсійному середовищі. Однак роль електростатичного фактора у відштовхуванні частинок слабшає при підвищенні концентрації гліцерину в суспензіях вугілля, оскільки при цьому зменшується діелектрична проникність оточуючої їх рідкої фази. Більшою мірою на реологічні властивості суспензій вугілля впливають фізичні характеристики дисперсійного середовища (табл. 3.10). Підвищення в'язкості і зменшення діелектричної проникності водно-гліцеринових розчинів з ростом вмісту в них органічного компоненту призводить до підвищення напруги зсуву і в'язкості суспензій вугілля, приготованих на основі цих розчинів. Важливу роль у зміні реологічних властивостей вугільних суспензій також відіграють процеси адсорбції і змочування. Порівняння адсорбції гліцерину на різних за своєю природою поверхнях показало, що на вуглецевій поверхні гліцерин адсорбується набагато краще, ніж на поверхні глини [117]. Деякі джерела також вказують на те, що гідрофобні поверхні графіту [118] та низькозольного вугілля [119] краще змочуються гліцерином, ніж водою.

Вірогідно, що в водно-гліцеринових середовищах відбувається вибіркова адсорбція молекул гліцерину на гідрофобних ділянках поверхні частинок вугілля. Загалом же, в результаті вирівнювання полярності фаз за рахунок різного роду взаємодій між молекулами дисперсійного середовища і гетерогенною поверхнею вугілля формується така коагуляційна структура суспензій, реологічні властивості якої залежать від концентрації гліцерину у водному розчині. При цьому величина адсорбції гліцерину з водних розчинів на

гідрофобних ділянках поверхні частинок вугілля визначатиме в'язкість не тільки вихідного розчину, але і суспензії в цілому.

Слід зазначити, що водно-гліцеринові суспензії вугілля не розшаровуються протягом тижня при зберіганні в статичних умовах навіть за відсутності стабілізуючих реагентів. При цьому водовугільні суспензії в тих же умовах є стабільними не більше доби. Структура осаду вугільних суспензій теж залежить від природи дисперсійного середовища. Якщо в першому випадку вона є досить рихлою, то в другому – щільною. В умовах герметичного зберігання в'язкість водно-гліцеринових суспензій після розшарування легко відновити шляхом простого перемішування. Однак стабільність суспензій в статичних умовах не є гарантією такої в динамічних умовах. Стабільність структурованих суспензій в динамічних умовах визначається градієнтом швидкості однорідного зсуву по всьому об'єму дисперсної системи. Створення по всьому об'єму суспензії однакового градієнта швидкості зсуву можна здійснити в зазорі між двома коаксіальними циліндрами ротаційних приладів [120]. Для визначення стабільності водно-гліцеринових суспензій в динамічних умовах їх зразки витримували в зазорі між коаксіальними циліндрами ротаційного віскозиметра при значеннях швидкості зсуву $D_r = 121,5$ і 1312 с^{-1} протягом години. З'ясувалося, що в динамічних умовах ($D_r = 121,5 \text{ с}^{-1}$) суспензії не розшаровуються, а ось при $D_r = 1312 \text{ с}^{-1}$ відбувається незначне відділення дисперсійного середовища (1 см^3 на загальний об'єм суспензії 100 см^3) з утворенням досить рихлого осаду.

3.4. Отримання паливних суспензій з використанням як дисперсійного середовища водно-гліцеринових розчинів

Характеристики вугілля різних марок дуже відрізняються (табл. 3.5), що ускладнює процес приготування дисперсних систем на їх основі [121]. Але, незважаючи на це, необхідно досліджувати можливість отримання паливних суспензій для вугілля різного ступеня метаморфізму.

Таблиця 3.5

Технічний аналіз та елементний склад вугілля різних марок

Марка вугілля	Вміст, %							
	W ^a	A ^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	O ^{daf}	S ^d
А	3,60	10,0	2,4	93,70	1,90	0,50	3,9	1,50
Т	3,60	6,7	14,8	89,80	4,10	0,40	2,6	3,10
Г	0,83	7,5	10,37	86,05	5,03	1,36	6,2	1,36
Б	5,30	20,0	63,6	58,51	6,81	1,87	26,9	5,91

Для визначення співвідношення вода – гліцерин в дисперсійному середовищі, при якому суспензії будуть мати допустиму в'язкість та стійкість, було приготовано цілий ряд суспензій зі зростаючою часткою гліцерину в них і постійному вмісті твердої фази (табл. 3.6). Зі збільшенням частки гліцерину у всіх розглянутих дисперсних системах спостерігається поступове зростання в'язкості, що закономірно, враховуючи, що гліцерин має в'язкість набагато вищу, ніж вода.

Таблиця 3.6

Залежність в'язкості суспензій (η , Па·с) на основі антрациту ($A^d = 10\%$, 59% мас.) від кількості гліцерину у їх складі, ($C_{\text{гл.}}$, % мас.)

$C_{\text{гл.}}$, % мас.	3	5	9	12	15	18	21	24	27	30
η , Па·с	0,93	1,06	0,99	1,19	1,33	1,33	1,33	1,53	1,66	1,69

З точки зору оптимальної в'язкості суспензій, доцільно додавати до 21% гліцерину, при цьому в'язкість системи не перевищить 1,5 Па·с. Криві течії (рис.3.14) демонструють збільшення напруги зсуву зі зростанням швидкості зсуву. Вид кривих вказує на поступове зміцнення структури суспензій і посилення неньютонівського характеру течії при підвищенні концентрації гліцерину в суспензіях. При збільшенні швидкості зсуву у всіх перерахованих дисперсних системах зменшується в'язкість, що говорить про зміну зв'язку між структурними елементами і часткове руйнування зв'язків між елементами структури. Отримані криві залежності в'язкості від швидкості зсуву суспензій на основі вугілля марки Т (рис. 3.15) схожі і відрізняються незначним збільшенням в'язкості в міру зростання кількості гліцерину. Криві для систем на основі вугілля інших марок аналогічні. В'язкість досліджуваних гліцериновмісних систем знижується у міру зростання швидкості зсуву, і прагне до ньютонівської в діапазоні $D_r = 145,8 - 437,4 \text{ с}^{-1}$, при цьому, не досягаючи лінійної ділянки. Така поведінка дисперсних систем характерна для маломіцних твердоподібних структур, у яких встановлення течії з постійною найменшою в'язкістю відбувається не завдяки руйнуванню зв'язків структури, а внаслідок орієнтації кінетичних одиниць течії в потоці. Для таких систем також характерна

виняткова стабільність без застосування будь-яких стабілізуючих реагентів, що дуже практично при тривалому зберіганні композиційних палив і дозволить заощадити на стабілізуючих добавках. Реологічна поведінка суспензій в основному визначається концентрацією твердої фази, гранулометричним складом та формою частинок, а також характером взаємодій між частинками, який, в свою чергу, залежить від природи дисперсної фази і дисперсійного середовища [122]. Оскільки гліцерин має вищу густину і набагато вищу в'язкість, ніж вода, то, відповідно до закону Стокса, швидкість осадження твердих частинок зменшується, що в свою чергу призводить до підвищення стабільності суспензії.

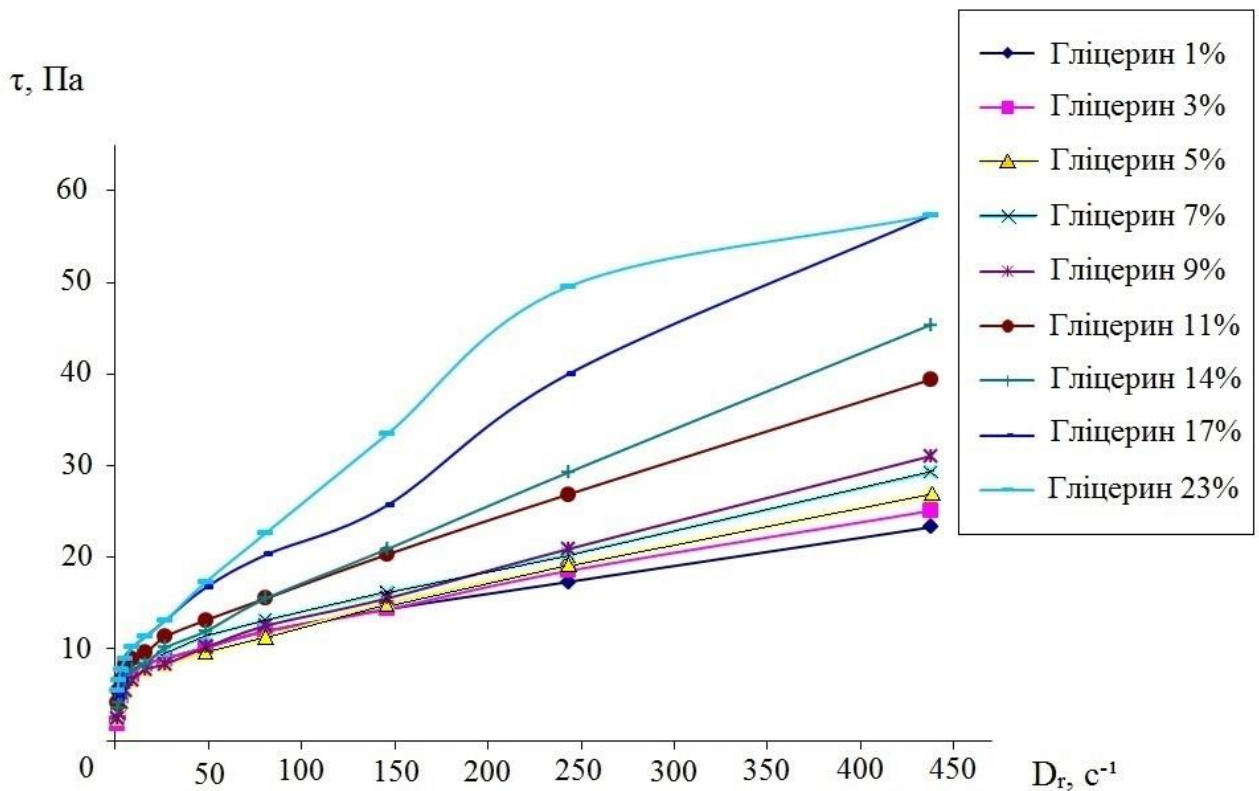


Рис. 3.14. Криві течії суспензій на основі вугілля марки Т (50%) з різною концентрацією гліцерину.

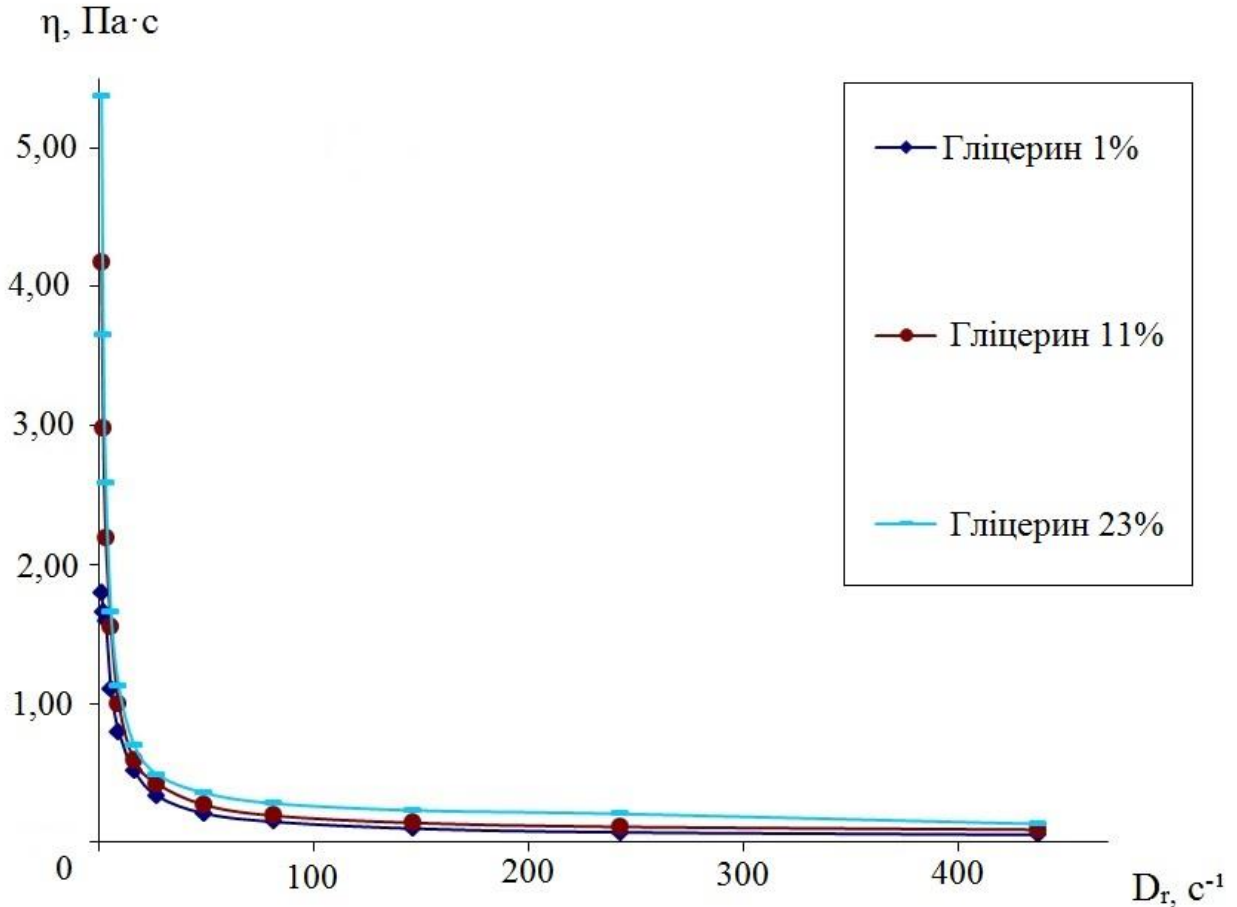


Рис. 3.15. Криві в'язкості суспензій на основі вугілля марки Т (50%) з різною концентрацією гліцерину.

Процеси взаємодії між частинками в дисперсійному середовищі також мають значення при формуванні коагуляційної структури дисперсної системи, що впливає на її реологічну поведінку. Вугілля має амфіфільну поверхню [124] отже, гідрофільний гліцерин буде просочувати пори на поверхні вугілля, в першу чергу, під дією капілярних сил, а потім надлишок гліцерину буде поступово покривати відносно більш гідрофільні ділянки вугілля. Не слід також виключати можливості гідрофобних взаємодій, за рахунок орієнтації алкільних радикалів гліцерину до гідрофобних центрів поверхні вугілля внаслідок чого може утворюватися захисний бар'єр навколо частинок вугілля, що в свою чергу,

призводить до підвищення стабільності і зменшення в'язкості таких гліцериновмісних паливних систем.

Розглянемо також зміну в'язкості суспензій на основі антрациту залежно від його концентрації і вмісту гліцерину в них (табл. 3.7).

Таблиця 3.7

Реологічні властивості суспензій з різним вмістом антрациту

А, A ^d =10%			
C _т , % мас.	C _{гл} , % мас.	η, Па·с	S _t , доба
45	5	0,19	7
	10	0,4	7
	20	0,58	8
50	5	0,58	8
	10	1,06	9
	20	1,19	9
60	5	1,06	11
	10	1,19	12
	20	1,33	12

З даних таблиці видно, що зростання кількості вугілля і гліцерину призводить до зростання в'язкості суспензій, причому без перевищення допустимих значень (1,5 Па·с). Всі отримані суспензії характеризуються стабільністю не менше 8 діб. Також в'язкість суспензій зменшується зі збільшенням ступеня метаморфізму вугілля, але для вугілля марки А можна отримати систему з більш високим вмістом твердої фази, ніж для вугілля марки Б за інших рівних умов (табл. 3.8). Також дані демонструють збільшення

стабільності таких колоїдних систем при зменшенні ступеню метаморфізму вугілля.

Таблиця 3.8

Залежність в'язкості суспензій з вмістом гліцерину (5%) від ступеня метаморфізму вугілля ($C_T = 50\%$)

Вугілля	В'язкість, Па·с	Зольність, %	Стабільність, доба
А	0,58	10,0	8
Т	0,73	6,7	9
Г	0,83	7,5	9
Б	1,26	20,0	11

Нами була визначена нижча теплота згоряння суспензій на основі вугілля різного ступеня метаморфізму з вмістом гліцерину в межах 5 – 20% (табл. 3.9). Дані показують, що такі суспензії за своєю калорійністю наближаються до вугілля. Це вказує на доцільність використання суспензій з вмістом не менш як 50% твердої фракції для бурого вугілля, 55% для газового вугілля і 60% для пісного вугілля і антрациту.

Таблиця 3.9

Нижча теплота згоряння (Q , МДж/кг) та в'язкість (η , Па·с) органоводовугільних суспензій (ОВС) на основі вугілля різного ступеня метаморфізму з різним вмістом гліцерину

C_T	$C_{\text{гл.}}$ %	$C_{\text{H}_2\text{O}}$ %	Б		Г		Т		А	
			Q	η	Q	H	Q	H	Q	η
45 %	0	55	7,20	1,55	10,35	1,49	11,12	1,47	12,96	1,41
	5	50	9,83	0,87	11,99	0,61	13,21	0,54	14,78	0,45
	10	45	10,66	0,97	12,82	0,65	14,04	0,57	15,61	0,49
	15	40	11,49	0,98	13,65	0,68	14,87	0,60	16,44	0,53
	20	35	12,32	0,99	14,48	0,73	15,70	0,65	17,27	0,58
50 %	0	50	8,00	1,69	11,50	1,52	12,35	1,46	14,40	1,39
	5	45	10,83	1,05	13,23	0,82	14,58	0,73	16,33	0,66
	10	40	11,66	1,12	14,06	0,89	15,41	0,81	17,16	0,75
	15	35	12,49	1,26	14,89	1,03	16,24	0,95	17,99	0,87
	20	30	13,32	1,35	15,72	1,32	17,07	1,25	18,82	1,16
55 %	0	45	8,80	1,75	12,65	1,50	13,58	1,43	15,84	1,38
	5	40	11,83	1,30	14,47	1,08	15,96	0,99	17,88	0,90
	10	35	12,66	1,34	15,30	1,12	16,79	1,03	18,71	0,96
	15	30	13,49	1,35	16,13	1,13	17,62	1,06	19,54	0,99
	20	25	14,42	1,37	16,96	1,15	18,45	1,07	20,37	1,01
60 %	0	40	9,60	1,89	13,80	1,48	14,82	1,41	17,28	1,36
	5	35	12,83	1,41	15,71	1,18	17,33	1,08	19,43	0,99
	10	30	13,66	1,45	16,54	1,21	18,16	1,12	20,26	1,04
	15	25	14,49	1,46	17,37	1,24	18,99	1,16	21,09	1,07
	20	20	15,42	1,48	18,20	1,27	19,82	1,19	21,92	1,12

Також перевагою використання відходів виробництва біодизельного пального (гліцерол) в складі паливних дисперсних систем є те, що додавання гліцеролу до таких суспензій дозволяє отримувати паливо з допустимою в'язкістю (до 1,5 Па·с) та стабільністю без використання інших реагентів – диспергаторів та стабілізаторів. Тобто приготування таких систем дозволяє отримувати отримувати більш калорійне, порівняно з водовугільним, паливо без використання хімічних реагентів та утилізувати відходи виробництва біодизельного пального – сирий, неочищений гліцерол.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

Досліджено реологічні властивості суспензій вугілля, отриманих із застосуванням як дисперсійного середовища етанолу та гліцеролу. Встановлено, що найкращі характеристики мають суспензії з вмістом етанолу, в складі яких були неіоногенні поверхнево-активні речовини з досить довгими аліфатичними ланцюжками (не менше C_{17}) – найменшу в'язкість (1,46 Па·с) мала система із додаванням стеарокс-920, трохи більшу – із застосуванням стеарату натрію (1,52 Па·с), найбільшу в'язкість, але вищу стабільність – система із вмістом синтамід-5 (1,66 Па·с, розшарування 3 мм проти 10 і 6 мм для перших двох речовин відповідно). Показано, що найкращий розріджуючий і стабілізуючий ефект мають реагенти при концентрації їх в системі, яка перевищує критичну концентрацію міцелоутворення.

Визначено залежність гранулометричного складу суспензій вугілля залежно від концентрації гліцерину в них. Показано, що збільшення кількості крупних частинок (10-70 мкм) в дисперсійній системі відбувається зі зростанням кількості гліцерину в них, причому така тенденція має більш виражений характер після досягнення концентрації в суспензії понад 30 % мас.

У результаті вивчення реологічних властивостей суспензій вугілля з водно-гліцериновим дисперсійним середовищем було встановлено, що з підвищенням стадії метаморфізму вугілля, тобто при переході від бурого вугілля до антрациту, суспензії характеризуються меншими значеннями ефективної в'язкості при однаковому масовому вмісті дисперсної фази. Наприклад, 50%-ві вугільні суспензії, дисперсійне середовище яких вміщує 5 і 20 мас. % гліцерину, мають такі значення ефективної в'язкості: у випадку вугілля марки Б – 0,79 і 2,3 Па·с, марки Г – 0,7 і 2,0 Па·с, марки Т – 0,6 і 1,8 Па·с, марки А – 0,5 і 1,78 Па·с.

Отримано суспензії з максимальним вмістом вугілля 60% мас. і

допустимою в'язкістю (до 1,5 Па · с) з високою седиментаційною стійкістю (не менше 8 діб) та калорійністю (15,42 МДж/кг для вугілля марки Б; 18,20 МДж/кг – Г; 19,82 МДж/кг – Т; 21,92 МДж/кг – А при вмісті гліцерину 20% мас.).

РОЗДІЛ 4

РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ПАЛИВНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПРИРОДНОГО ВУГІЛЛЯ ТА ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ ХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

4.1. Фізико-хімічні характеристики паливних дисперсних системи на основі природного вугілля та рідких органічних відходів

Перші фундаментальні дослідження паливних суспензій та емульсій з добавками води, висвітлені в роботах [85, 86, 87] показали, що водяна пара в зоні горіння виконує каталітичну роль. Наприклад, краплі водомазутної емульсії, потрапляючи в камеру згорання, піддаються впливу високих температур. У результаті різниці у температурах кипіння води та мазуту, пари води розривають вихідну краплю емульсії. Відбувається так званий “мікробибух”, який відіграє роль вторинного диспергування палива, що сприяє підвищенню швидкості та повноти його вигорання. Водяна пара також є каталізатором горіння монооксиду вуглецю. Одночасне зменшення часу перебування продуктів згорання в зоні високих температур, відсутність локальних високотемпературних зон у самому факелі та зменшення концентрації окисника (повітря) сприяє зниженню утворення оксидів азоту більшою мірою, ніж при безпосередньому вприскуванні води чи водяної пари в зону горіння.

До основних фізико-хімічних властивостей паливних дисперсних систем на основі природного вугілля та рідких органічних середовищ належать: 1) реологічні, 2) теплотворні, 3) екологічні. Згідно з рисунком 4.1 паливні дисперсні системи на основі вугілля та рідких органічних середовищ та води, можуть представляти собою різного роду композиції.

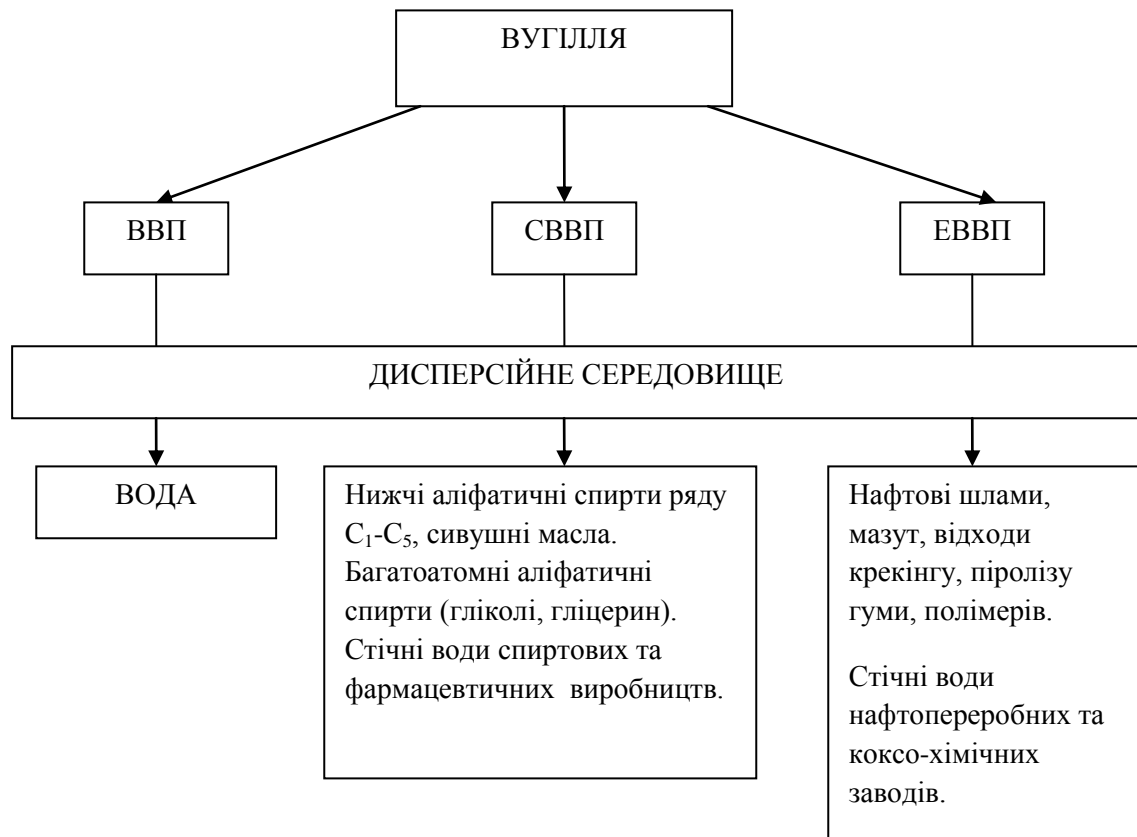


Рис. 4.1. Паливні дисперсні системи на основі природного вугілля, рідких органічних середовищ та води: ВВП – водовугільне паливо, СВВП – спиртоводовугільне паливо, ЕВВП – емульсійне органоводовугільне паливо.

Розглянемо фізико-хімічні характеристики деяких з них. Для дослідження реологічних властивостей паливних суспензій використовували вугілля марки «Б» (Дніпровський басейн, ГХК «Александріявугілля», Протопопівський розріз), марки «ДГ» і «Т» (Донецький басейн, ГХК «Луганськвугілля», шахта Пролетарська і шахта ім. Артема), марка «А» (Донецький басейн, ГХК «Свердловантрацит», шахта ім. Свердлова). Технічний та елементний аналіз вугілля приведено в (табл. 4.1). З метою виключення впливу фактора дисперсності на реологічну поведінку дисперсних систем, всі зразки вугілля мали однаковий гранулометричний склад: 250–160 мкм – 40%, 160–100 мкм – 20%, 100–63 мкм – 5%, 63–40 мкм – 32%, < 40 мкм – 3%.

Таблиця 4.1

Технічний та елементний аналіз вугілля

Марка вугілля	Технічний аналіз, мас.%			Елементний аналіз, % на daf				
	W ^a	A ^d	V ^{daf}	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	10,5	3,8	95,7	2,3	0,4	1,1	0,5

Як дисперсійне середовище використовували сивушні масла (ДП “Стадницький спиртовий завод”, Київська обл., вміст води 3%), характеристики яких наведено в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Технічні характеристики сивушного масла

Параметри	Значення
Густина, г/см ³	0,84
Вязкість, мПа·с	5,8
Температура займання, °С	38
Температура самозаймання, °С	400
Теплота згорання (Q), ккал/кг	8100

Текучість суспензій вугілля, отриманих із застосуванням сивушних масел, описується рівнянням Оствальда-Вейля ($\tau = k \cdot D_r^n$), де k – показник консистентності, n – індекс потоку, що характеризує поведінку псевдопластичних рідин. Параметри апроксимації систем при концентрації дисперсної фази ($C=40\%$ мас.): коефіцієнт кореляції (R^2), мінімальні і максимальні значення напруги зсуву та динамічної в’язкості τ_{\min} , η_{\max}

($D_r=1,0 \text{ c}^{-1}$), τ_{\max} , η_{\min} ($D_r=437,4 \text{ c}^{-1}$), а також ефективна в'язкість η_{ef} ($D_r=9,0 \text{ c}^{-1}$) приведені в табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Реологічні параметри суспензій вугілля ($C_T = 40\%$), отриманих із застосуванням сивушних масел

Марка вугілля	k	n	R^2	τ_{\min} , Па	τ_{\max} , Па	η_{\min} , Па·с	η_{\max} , Па·с	η_{ef} , Па·с
Б	0,057	2,073	0,992	4,18	74,75	0,17	4,18	1,13
ДГ	0,041	2,314	0,986	4,90	57,50	0,13	4,90	0,96
Т	0,056	2,357	0,995	3,58	42,98	0,09	3,58	0,86
А	0,085	2,358	0,991	2,5	37,64	0,09	2,5	0,77

Згідно з даними таблиці 4.4, введення до складу суспензій вугілля сивушних масел сприяє підвищенню теплотворної здатності (Q , МДж/кг) та повноти вигорання палива (F , мас.%).

Таблиця 4.4

Теплотворна здатність та повнота вигорання суспензій вугілля ($C_T = 40\%$), отриманих із застосуванням сивушних масел

Марка угля	Вихідне вугілля		Суспензія	
	Q , МДж/кг	F , %	Q , МДж/кг	F , %
Б	20,0	80	24,2	99,5
ДГ	24,8	85	28,5	99,8
Т	27,5	85	30,0	99,8
А	31,0	90	31,5	99,8

При виробництві біодизеля утворюється побічний продукт – неочищений гліцерин (гліцерол). На 1 т біодизеля припадає 100 кг гліцерину. Наразі в світі

отримують близько 15 млн. т біодизеля, а потребу в гліцерині оцінюють від 1 до 1,5 млн. т в рік. Тобто світове виробництво гліцерину тільки на біодизельних заводах вже перебиває потребу в цій речовині. Ціна на гліцерин на світовому ринку швидко падає, тому дозволити собі його очистку можуть лише найбільш крупні компанії [76]. Нами отримано паливні дисперсні системи на основі природного вугілля та гліцеролу ($\eta=1,49$ Па·с, $\rho=1,263$ г/см³, $Q=16,6$ МДж/кг), характеристики яких наведено у таблиці 4.5.

Таблиця 4.5

Технологічні характеристики паливних дисперсних систем на основі вугілля, гліцеролу та води

Марка угля	Вугілля	Вода	Гліцерол	η_{ef} , Па·с	Q , МДж/кг	F , %
С, %						
Б	50	32	18	1,40	13,10	99,2
ДГ	55	27	18	1,35	16,20	99,5
Т	58	22	20	1,38	19,10	99,4
А	60	20	20	1,42	21,85	99,4

Значний інтерес для використання як дисперсійного середовища вуглевмісних паливних дисперсних систем представляють відходи нафти та нафтопродуктів, оскільки вони характеризуються високою калорійністю. У (табл. 4.6) наведено характеристики палива отриманого із застосуванням вугілля та нафтових шлаків ($\eta=1,9$ Па·с, $\rho=0,92$ г/см³, $Q=21,5$ МДж/кг), (Нафтопром, Івано-Франківська обл.).

Таблиця 4.6

Технологічні характеристики паливних дисперсних систем на основі вугілля та нафтових шламів

Марка угля	Вугілля	Вода	Нафтові шлами	η_{ef} , Па·с	Q, МДж/кг	F, %
C, %						
Б	50	35	15	1,42	13,2	99,5
ДГ	55	27	18	1,45	17,3	99,8
Т	58	24	18	1,40	19,7	99,8
А	60	20	20	1,43	21,9	99,8

Отже, використання рідких органічних відходів, спиртових, біодизельних, нафтових виробництв у складі паливних дисперсних систем на основі природного вугілля має ряд переваг: підвищення калорійності палива, більш повне згорання, утилізація промислових відходів, що робить таке використання цих речовин досить перспективним та доцільним.

4.2. Отримання паливних дисперсних систем з вмістом сивушних масел

Реологічна поведінка суспензій, в основному, визначається концентрацією, гранулометричним складом та формою частинок, а також характером взаємодій між частинками. Характер взаємодій між частинками залежить від природи дисперсної фази і дисперсійного середовища [88]. У даному випадку дисперсійне середовище є постійним, змінюється тільки тип вугілля. Відповідно процеси структуроутворення в суспензіях вугілля, в першу чергу, будуть залежати від їх фізико-хімічних властивостей.

Для вивчення реологічних властивостей суспензій вугілля, отриманих із застосуванням сивушних масел, були побудовані криві течії (рис. 4.2), на яких

спостерігається збільшення напруги зсуву залежно від швидкості зсуву. Вид кривих вказує на зміцнення структури суспензій і посилення неньютонівського характеру течії при переході від вугілля високої стадії метаморфізму до вугілля низької стадії метаморфізму. Тобто, руйнування структури суспензій на основі вугілля марки "А" відбувається при менших значеннях напруги зсуву, ніж на основі вугілля марки "Б". З ростом концентрації вугілля і зменшенням концентрації сивушних масел спостерігається така ж тенденція, при цьому збільшуються значення напруг зсуву. Течія суспензій вугілля, отриманих із застосуванням сивушних масел, описується рівнянням Оствальда-Вейля ($\tau = k \cdot D_r^n$), де k – показник консистентності, n – індекс потоку, що характеризує поведінку псевдопластичних рідин. Параметри кривих апроксимації, коефіцієнт кореляції (R^2), мінімальні і максимальні значення напруг зсуву та динамічної в'язкості τ_{\min} , η_{\max} ($D_r=1,0 \text{ c}^{-1}$), τ_{\max} , η_{\min} ($D_r=437,4 \text{ c}^{-1}$), наведені в таблиці 4.7.

Динамічна в'язкість суспензій вугілля, отриманих із застосуванням сивушних масел, зменшується зі збільшенням швидкості зсуву (рис. 4.1). Криві наведені тільки для суспензій вугілля марки "А" і "Б". Для суспензій вугілля марки "ДГ" і "Т" криві не наводяться, з метою уникнути накладання, оскільки мають таку ж залежність у всьому діапазоні досліджених концентрацій і відрізняються тільки значеннями динамічної в'язкості (табл. 4.7). Найбільш інтенсивне руйнування структури суспензій при концентрації вугілля ($C_T=35\%$) відбувається в діапазоні швидкостей зсуву $D_r=1,0-16,2 \text{ c}^{-1}$, при $C_T=40\%$ в діапазоні $D_r=1,0-27,0 \text{ c}^{-1}$, при $C_T=45\%$ в діапазоні $D_r=1,0-48,6 \text{ c}^{-1}$. Порівняння кривих в'язкості суспензій на основі вугілля марки "А" (рис. 4.3, крива 1) і суспензій на основі вугілля марки "Б" (рис. 4.3, крива 2) показує, що вихід на неньютонівські ділянки течії в першому випадку відбувається при менших швидкостях зсуву. Крім того, суспензії на основі вугілля марки "А" мають

менші значення динамічної в'язкості, ніж суспензії на основі вугілля марки "Б", при тих же концентраціях (табл. 4.7).

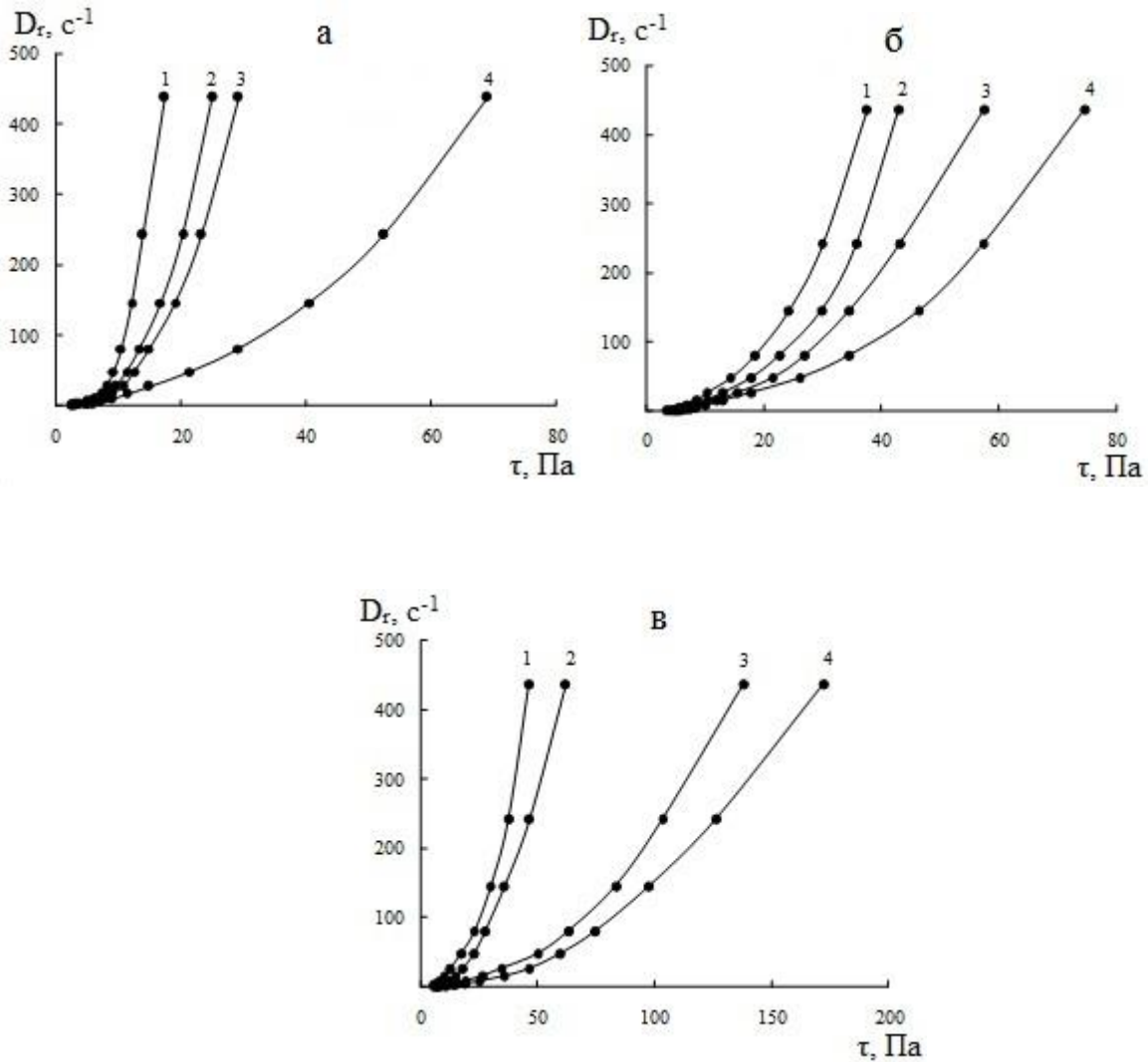


Рис. 4.2. Реологічні криві суспензій вугілля марки: 1 - А, 2 - Т, 3 - ДГ, 4 - Б, отриманих із застосуванням сивушних масел, при $Ст = 35\%$ (а), 40% (б), 45% (в).

Таблиця 4.7

Реологічні параметри суспензій вугілля, отриманих із застосуванням сивушних масел

Марка вугілля	C_T , %	k	n	R^2	τ_{min} , Па	τ_{max} , Па	η_{min} , Па·с	η_{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	3,89	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

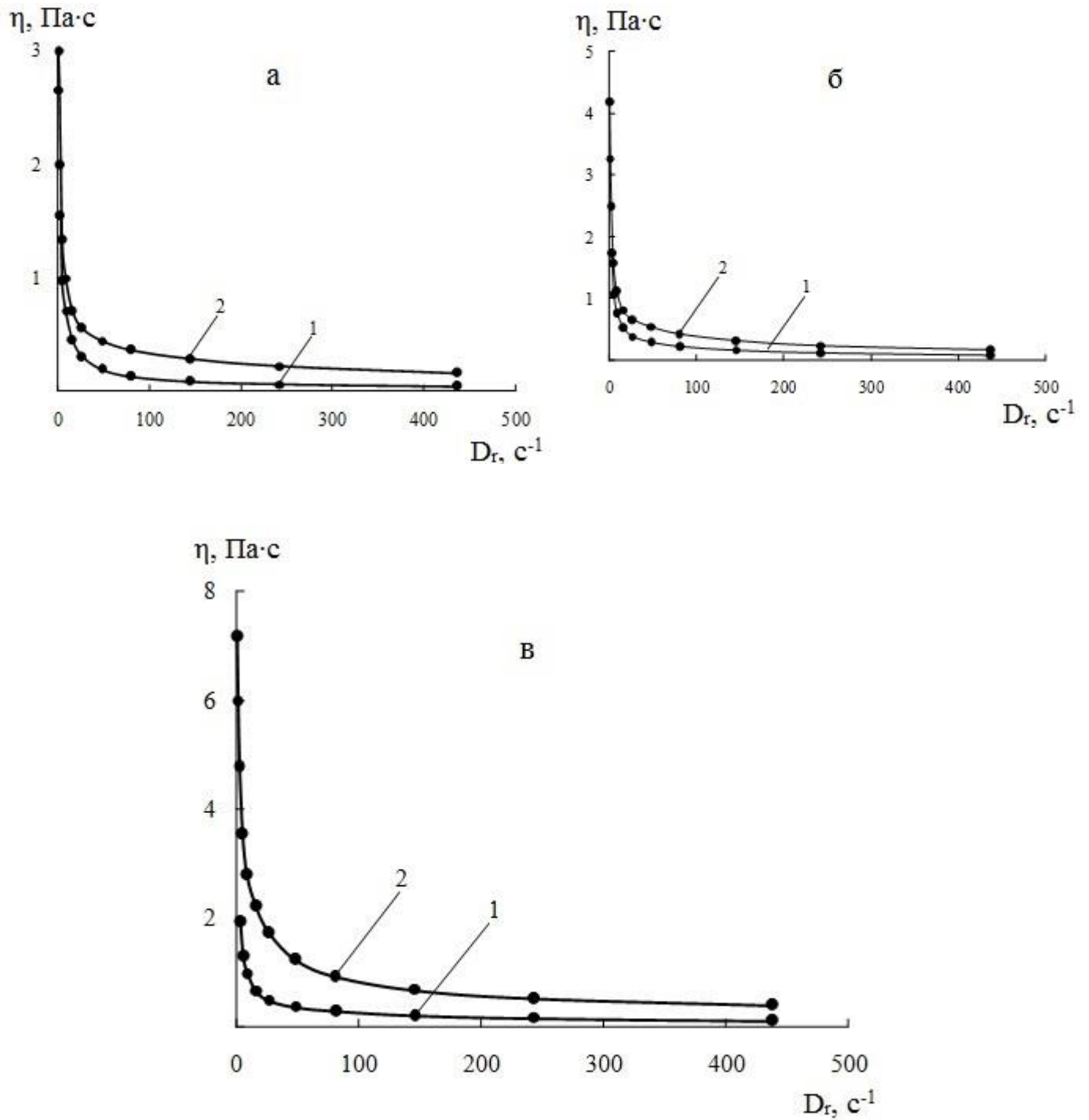


Рис. 4.3. Реологічні криві в'язкості суспензій вугілля марки: 1 - А, 2 - Б, отриманих із застосуванням сивушних масел, при Ст = 35% (а), 40% (б), 45% (в).

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 за міцністю і в'язкістю структури суспензій вугілля різної стадії метаморфізму, в основному, пов'язано зі зміною їх щільності і пористості. У досліджених зразків вугілля підвищення стадії метаморфізму супроводжується збільшенням щільності і зменшенням пористості [89], що сприяє досягненню більш високих концентрацій дисперсної фази суспензій. Залежність ефективної в'язкості ($D_r = 9,0 \text{ c}^{-1}$) суспензій вугілля, отриманих із застосуванням сивушних масел від концентрації вугілля (рис. 4.4), підтверджує вищесказане. Наприклад, ефективна в'язкість суспензій вугілля досліджених марок в області $C_T = 30\text{--}40\%$ 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 $1,5 \text{ Па}\cdot\text{с}$ [90, 91–93]. Результати виконаної роботи показують, що максимальні концентрації вугілля і ефективна в'язкість суспензій, отриманих із застосуванням сивушних масел, мають таке значення: "Б" – ($C_T = 40\%$, $\eta = 1,13 \text{ Па}\cdot\text{с}$), "ДГ" – ($C_T = 40\%$, $\eta = 0,96 \text{ Па}\cdot\text{с}$), "Т" – ($C_T = 45\%$, $\eta = 1,39 \text{ Па}\cdot\text{с}$), "А" – ($C_T = 50\%$, $\eta = 1,54 \text{ Па}\cdot\text{с}$).

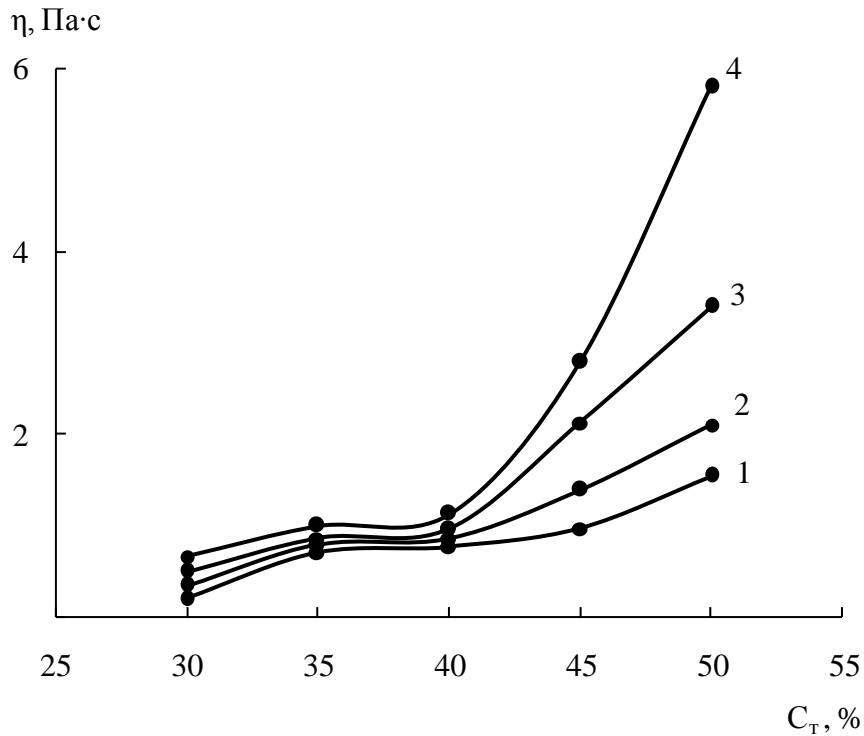


Рис. 4.4. Залежність ефективної в'язкості суспензій вугілля марки: 1 - А, 2 - Т, 3 - ДГ, 4 - Б, отриманих із застосуванням сивушних масел, від концентрації вугілля.

Слід зазначити, що висококонцентровані водовугільні суспензії характеризуються дещо меншими значеннями в'язкості і міцності [92, 93], ніж досліджені нами суспензії вугілля, отримані із застосуванням сивушних масел. Така відмінність може бути пов'язана з електроповерхневими явищами, що відбуваються на межі поділу фаз вугілля – дисперсійне середовище. Відомо, що формування однойменних зарядів на поверхні частинок в довірливих суспензіях запобігає їх агрегуванню в дисперсійному середовищі [94]. Якщо у водних середовищах значення електрокінетичного потенціалу частинок вугілля коливається в межах від -30 до -50 мВ [95, 96], то в органічних від -9 до -16 мВ [97]. Отже, зниження полярності дисперсійного середовища призводить до ослаблення взаємного електростатичного відштовхування частинок вугілля, що викликає агрегування з відповідним підвищенням

міцності і в'язкості суспензій.

Оскільки безперервне зростання парку автомобілів у всіх розвинених країнах призводить до постійного збільшення кількості зношених автомобільних шин, то питання їх утилізації постає досить гостро. Відповідно до даних Європейської Асоціації щодо вторинної переробки шин в Європі щорічно утворюється понад 2,5 млн. тонн автомобільних шин. У той же час загальний обсяг їх переробки не перевищує 30%. Зношені шини, що вийшли з експлуатації є джерелом тривалого забруднення навколишнього середовища, оскільки вони не піддаються біологічному розкладанню. Шини також вогнебезпечні і, в разі загоряння, погасити їх досить складно.

В даний час в усьому світі ведуться дослідницькі роботи зі створення досконалих способів рециклінгу зношених шин - великотоннажного джерела вторинної сировини. Наразі застосовують кілька основних технологій переробки і утилізації гумових відходів і зношених автомобільних шин: спалювання відпрацьованих шин з отриманням енергії; подрібнення гумових відходів з вилученням крихти і порошку; виробництво з гумових відходів і старих шин регенованого промислового матеріалу, а також піроліз гуми. Найбільш перспективними в цьому напрямку є методи, засновані на термічному розкладанні відходів вуглеводневої сировини, так званому піролізі [123]. При такому підході постає питання доцільного використання продуктів піролізу. Нами запропоновано використання рідкої фази, склад якої було визначено за допомогою газорідного хроматографу з мас-селективним детектуванням (таблиця 4.8), як дисперсійного середовища паливних дисперсних систем на основі вугілля різного ступеня метаморфізму.

Таблиця 4.8

Склад рідкої фракції продуктів піролізу автомобільних покришок

Компонент	Вміст, % мас.
Толуол	26,6
Неароматичні сполуки до бензолу	14,3
Бензол	15,7
м+п - Ксилол	13,7
о - Ксилол	4,5
Інден	0,9
Нафталін	0,4
Тіофен	0,3

Для дослідження паливних дисперсних систем з вмістом рідких продуктів піролізу як дисперсійного середовища на основі вугілля різного ступеня метаморфізму в калориметричній бомбі було визначено їх теплотворну здатність та визначено їх в'язкість за допомогою віскозиметру "Rheotest-2" з використанням вимірювальної системи S/S2 (коаксіальні гладкі циліндри) в діапазоні швидкостей зсуву $1,0\text{--}437,4\text{ c}^{-1}$. Отримані дані наведено у таблиці 4.9, причому в'язкість вказано при швидкості зсуву $9,0\text{ c}^{-1}$, що відповідає ламінарному потоку.

Таблиця 4.9

Нижча теплота згорання (Q , МДж/кг) та в'язкість (η , Па·с) суспензій з вмістом продуктів піролізу високомолекулярних полімерів на основі вугілля різного ступеню метаморфізму

C_T	$C_{\text{пір.}}$ %	$C_{\text{H}_2\text{O}}$ %	Б		Г		Т		А	
			Q	η	Q	η	Q	η	Q	η
45 %	0	55	7,2	1,42	10,35	1,39	11,12	1,37	12,96	1,21
	10	45	10,3	1,47	13,45	1,34	14,21	1,34	16,55	1,32
	20	35	13,4	1,42	16,55	1,27	17,31	1,36	19,65	1,27
	30	25	16,5	1,38	19,65	1,36	20,41	1,31	22,75	1,31
	40	15	19,6	1,41	22,75	1,38	23,51	1,38	25,85	1,33
50 %	0	50	8,0	1,37	11,50	1,32	12,35	1,26	14,40	1,18
	10	40	11,1	1,45	14,60	1,36	15,45	1,38	18,05	1,35
	20	30	14,2	1,39	17,70	1,31	18,55	1,27	21,15	1,30
	30	20	17,3	1,44	20,80	1,35	21,65	1,36	24,25	1,29
	40	10	20,4	1,49	23,90	1,38	24,75	1,39	27,35	1,32

Дані паливні дисперсні системи мають високу стабільність та калорійність, яка при високому вмісті твердої фази та продуктів піролізу близька до вихідного вугілля або перевищує її. При цьому отримані суспензії мають набагато вищу калорійність, ніж аналогічні водовугільні, та характеризуються низьким викидом шкідливих газів при спалюванні.

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

Технологія приготування паливних дисперсних систем на основі вугілля складається із трьох основних стадій: а) подрібнення вихідного вугілля до розміру частинок 10–20 мм, б) диспергування (перемелювання) вугілля до необхідного гранулометричного складу в дисперсійному середовищі, в) гомогенізація. Розглядаючи кожну стадію окремо, слід відмітити, що вибір принципової схеми отримання паливних дисперсних систем буде залежати від структурно-механічних властивостей марки вугілля, а також природи дисперсійного середовища. Для подрібнення вугілля на першій стадії використовуються стандартні дробарки: молоткові, валкові, шоккові. Для диспергування, яке супроводжується процесами механоактивації та механохімічної активації за наявності хімічних реагентів, використовуються кульові, стержневі, вібраційні, колоїдні млини, дезінтегратори, кавітатори. При помелі можна використовувати як сухе вугілля, так і з добавкою дисперсійного середовища та хімічних реагентів (так званий “мокрый” помол). Останній варіант є більш вигідним з точки зору енергозатрат і реологічних характеристик отримуваних систем згідно з реалізацією “ефекту Ребіндера” [125]. Стадія гомогенізації використовується для реалізації процесу змішування мікрочастинок вугілля із дисперсійним середовищем та хімічними реагентами або ж для перемішування вже готових систем. На цій стадії застосовують лопатні перемішувачі, перистальтичні насоси, насоси-гомогенізатори з регуляторами тиску та температури.

Для отримання водовугільних суспензій найчастіше застосовується технологія двостадійного “мокрого” помелу, коли в одному млині відбувається грубодисперсний, а в іншому – високодисперсний помел вугілля [113]. Хоча технологія двостадійного помелу ($d < 63 \text{ мкм} \approx 30\text{--}35\%$, $d = 160\text{--}250 \text{ мкм} \approx 65\text{--}$

70%) має високу надійність і відрізняється простотою регулювання гранулометричного складу частинок вугілля, вона все ж таки є затратною. Згідно з проектною технологічною схемою (рис 4.5), на отримання тонкої фракції витрачається 150 кВт·год/т вугілля. На отримання грубої фракції – 20 кВт·год/т вугілля. Основна причина великого розходу електроенергії обумовлена низьким коефіцієнтом корисної дії кульових млинів, який не перевищує 20%. Іншим недоліком традиційної технології є механічна та корозійна зношуваність мелючих тіл (400–1000 г на тону продукції). Більш економічні, але й більш складні за складом механізмів і систем управління одностадійні схеми приготування водовугільного палива були апробовані в НПО “Гідротрубопровід”. Існують також технології приготування водовугільного палива в сепараційних помольних агрегатах з затратами електроенергії 24 кВт·год/т вугілля. Практика використання вібромлинів для приготування водовугільного палива показала, що для досягнення проектних значень гранулометричного складу на виході вібромлина обов’язково повинен бути встановлений класифікатор для розділення продуктів. Для розмелювання у вібромлинах використовуються кулі діаметром 20–50 мм. Вибір діаметра куль визначається гранулометричним складом палива на виході. Додатково до мокрого помелу в вібромлинах доцільно використовувати гомогенізатори. Енергозатрати на мокрий помел в вібромлинах складають не менше 55 кВт·год/т, без врахування рециркуляції продукту. Детальний розгляд світових технологій приготування водовугільного палива наведено в роботах [126, 127].

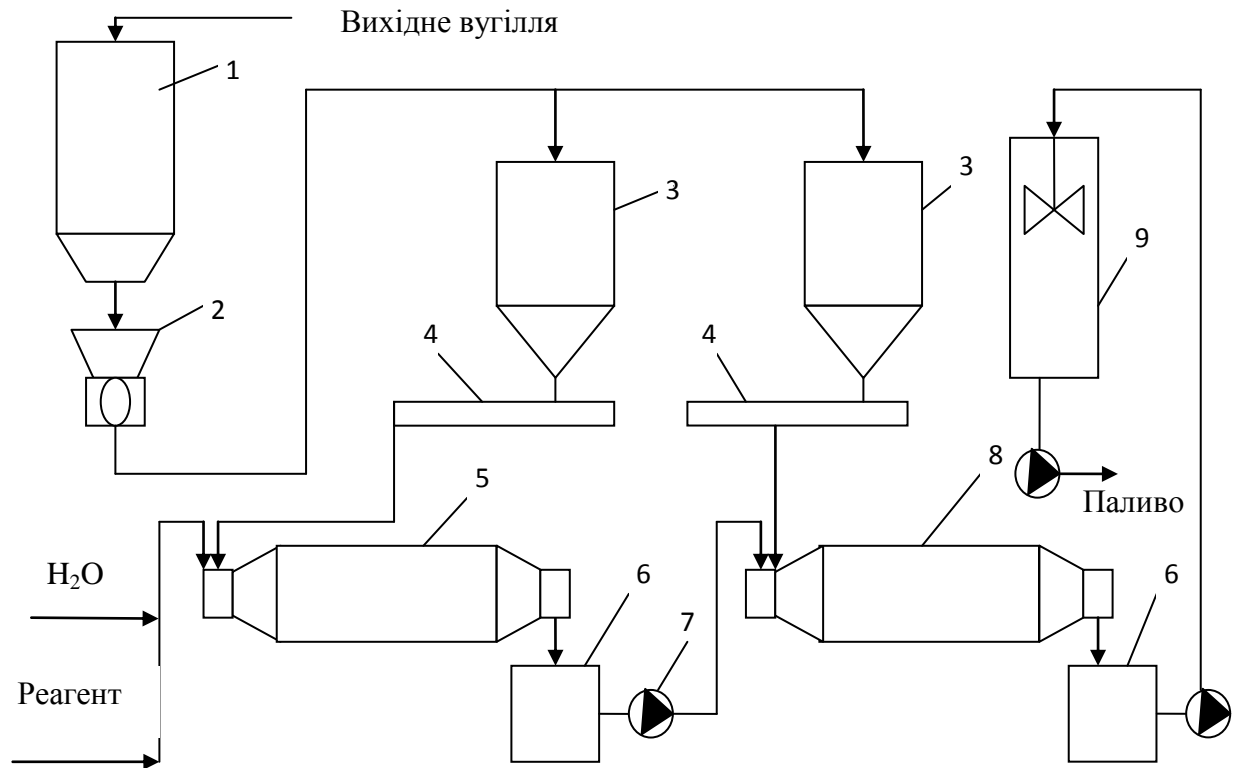


Рис. 4.5. Принципова схема приготування водовугільного палива: 1 – бункер вихідного вугілля, 2 – молоткова дробарка, 3 – бункери подрібненого вугілля, 4 – стрічковий дозатор, 5 – кульовий млин тонкого помолу, 6 – зумпф, 7 – насос, 8 – стержневий млин, 9 – гомогенізатор.

Технології приготування паливних дисперсних систем на основі вугілля та рідких органічних відходів перебувають на стадії розробки. Якщо як дисперсійне середовище застосовуються рідини, в яких диспергування вугілля є можливим, технології принципово не відрізняються від технологій отримання водовугільного палива. При застосуванні високов'язких органічних середовищ потрібно застосовувати інші підходи. Згідно з розробками співробітників відділу фізико-хімічної механіки дисперсних систем Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського, нами запропоновано наступну принципову схему приготування паливних дисперсних систем на основі вугілля та рідких органічних відходів (рис. 4.6). Зрозуміло, що схема може доповнюватись рядом

технічних операцій та відповідними обладнанням. Взагалі можна виділити два підходи приготування паливних дисперсних систем на основі вугілля та рідких органічних середовищ. Перший спосіб базується на приготуванні водовугільного палива з подальшою добавкою органічних відходів, хімічних реагентів та необхідної кількості тонкомолотого вугілля. Другий спосіб полягає в отриманні тонкомолотого вугілля та безпосередньому змішуванні з органічними відходами та хімічними реагентами в потужних кавітаторах або колоїдних млинах.

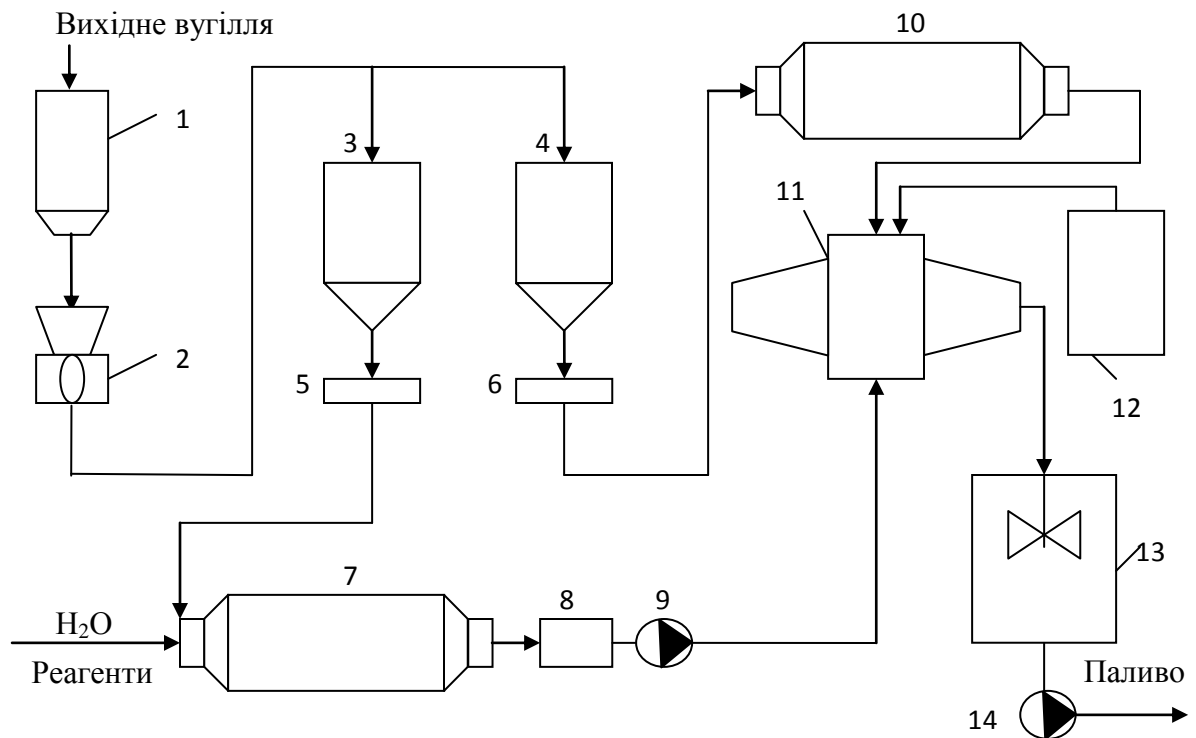


Рис. 4.6. Принципова схема приготування паливних дисперсних систем на основі вугілля та рідких органічних відходів: 1 – бункер вихідного вугілля, 2 – дробарка, 3,4 – бункери подрібненого вугілля, 5,6 – дозатори, 7 – млин тонкого помелу, 8 – зумпф, 9,14 – насоси, 10 – млин надтонкого помелу, 11 – колоїдний млин, 12 – цистерна для органічних рідин, 13 – гомогенізатор.

Оскільки паливні дисперсні системи можуть представляти собою не тільки суспензії, але й емульсії, технологія їх приготування повинна включати застосування емульгаторів. При застосуванні високов'язких нафтопродуктів як дисперсійного середовища процес може ускладнюватись проблемою агрегації частинок вугілля. Для однорідного їх розподілу в емульсії необхідно використовувати високооборотні механізми, які б забезпечили максимальний контакт поверхні частинок з середовищем.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

Визначено фізико-хімічні характеристики паливних дисперсних систем на основі природного вугілля, отриманих із застосуванням відходів спиртових, біодизельних та нафтопереробних підприємств. Встановлено, що з підвищенням стадії метаморфізму вугілля, тобто при переході від бурого вугілля до антрациту, ефективна в'язкість та напруга зсуву суспензій зменшується, що дозволяє побудувати наступний ряд: $A < T < ДГ < Б$, який характеризує зменшення зазначених реологічних параметрів при однаковому вмісті вугілля в суспензії. Показано, що максимальні концентрації вугілля і ефективна в'язкість суспензій, отриманих із застосуванням сивушних масел, мають таке значення: "Б" – ($C_T = 40\%$, $\eta = 1,13 \text{ Па}\cdot\text{с}$), "ДГ" – ($C_T = 40\%$, $\eta = 0,96 \text{ Па}\cdot\text{с}$), "Т" – ($C_T = 45\%$, $\eta = 1,39 \text{ Па}\cdot\text{с}$), "А" – ($C_T = 50\%$, $\eta = 1,54 \text{ Па}\cdot\text{с}$).

Отримано стійкі паливні дисперсні системи з вмістом рідких органічних відходів (сивушні масла, продукти піролізу) які мають вищу калорійність, порівняно з аналогічними водовугільними суспензіями: 24,52; 23,51 та 11,12 МДж/кг відповідно, при вмісті вугілля 45 % мас. та вмісті води 15 % мас. в органоводовугільних суспензіях.

Запропоновано принципову схему отримання паливних дисперсних систем на основі вугілля та рідких органічних відходів.

Отримані паливні дисперсні системи характеризуються наступними перевагами порівняно з вугіллям та водовугільним паливом: зменшеним викидом шкідливих газів; меншою температурою запалювання; повнотою згорання; підвищеною калорійністю.

ВИСНОВКИ

1. Вперше досліджено вплив поверхнево-активних речовин різних класів (катіонактивні, аніонактивні, неіоногенні) на колоїдно-хімічні характеристики суспензій на основі вугілля різного ступеня метаморфізму з метою одержання стабільних дисперсних систем з максимальними концентраціями твердої фази і в'язкістю, яка не перевищує 1,5 Па·с. Встановлено, що найкращі характеристики мають суспензії з вмістом етанолу, в складі яких були неіоногенні поверхнево-активні речовини з досить довгими аліфатичними ланцюжками (не менше C₁₇). Визначено, що найменшу в'язкість (1,46 Па·с) мала система із додаванням стеарокс-920, трохи більшу – із застосуванням стеарату натрію (1,52 Па·с), найбільшу в'язкість, але вищу стабільність – система із вмістом синтамід-5. Показано, що найкращий розріджуючий і стабілізуючий ефект мають реагенти при концентрації їх в системі, яка перевищує критичну концентрацію міцелоутворення.

2. У результаті вивчення реологічних властивостей суспензій вугілля з водно-гліцеринним дисперсійним середовищем було встановлено, що з підвищенням стадії метаморфізму вугілля, тобто при переході від бурого вугілля до антрациту, суспензії характеризуються меншими значеннями ефективної в'язкості при однаковому масовому вмісті дисперсної фази. Отримано суспензії з максимальним вмістом вугілля 60% мас. і допустимою в'язкістю (до 1,5 Па·с) з високою седиментаційною стійкістю (не менше 8 діб) та калорійністю (15,42 МДж/кг для вугілля марки Б; 18,20 МДж/кг – Г; 19,82 МДж/кг – Т; 21,92 МДж/кг – А при вмісті гліцерину 20% мас.).

3. Визначено фізико-хімічні характеристики паливних дисперсних систем на основі природного вугілля, отриманих із застосуванням відходів спиртових, біодизельних та нафтопереробних підприємств. Встановлено, що з підвищенням

стадії метаморфізму вугілля, тобто при переході від бурого вугілля до антрациту, ефективна в'язкість та напруга зсуву суспензій зменшується, що дозволяє побудувати наступний ряд: $A < T < ДГ < Б$, який характеризує зменшення зазначених реологічних параметрів при однаковому вмісті вугілля в суспензії.

4. Отримано стійкі паливні дисперсні системи з вмістом рідких органічних відходів (сивушні масла, продукти піролізу) які мають вищу калорійність, порівняно з аналогічними водовугільними суспензіями: 24,52; 23,51 та 11,12 МДж/кг відповідно, при вмісті вугілля 45 % мас. та вмісті води 15 % мас. в органоводовугільних суспензіях.

5. Запропоновано принципову схему отримання суспензійних паливних дисперсних систем на основі вугілля та рідких органічних середовищ. Результати науково–дослідницької розробки, апробовані на пілотних установках ЗАТ «АНА–ТЕМС», підтверджують можливість використання даних паливних суспензій як палива.



УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО «АНА-ТЕМС»

С.Н. Базарный

15 ноября 2017 г.

АКТ

проведения испытаний по приготовлению глицеринсодержащих топлив на основе углей разной стадии метаморфизма

Рабочая группа в составе: руководитель группы к.т.н. Егурнов А.И. (директор по науке и перспективному развитию ООО «АНА-ТЕМС»), члены группы – главный инженер ООО «АНА-ТЕМС» Коханюк А.Л. (г. Днепр), заведующий отделом физико-химической механики дисперсных систем д.т.н. Макаров А.С., к.х.н., с.н.с. Макарова Е.В., ведущий инженер Садовский Д.Ю. (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" (Донецкий бассейн, Луганская область, шахта им. Свердлова, образцы 2013 г.), "Т" и "Г" (Донецкий бассейн, Луганская область, шахта Пролетарская и шахта им. Артема, образцы 2013 г.), "Б" (Днепровский бассейн, город Александрия, Протопоповский разрез, образцы 2013г.) по одностадийной технологии помола в шаровой мельнице периодического действия. В качестве дисперсионной среды были использованы глицерин производства ООО «Запорожский Биотопливный Завод» ($\eta=1,49 \text{ Па}\cdot\text{с}$, $\rho=1,263 \text{ г/см}^3$, $Q=16,6 \text{ МДж/кг}$) и вода.

Табл. 1. Технический анализ и элементный состав углей различных марок.

Марка углей	Содержание, %							
	W^a	A^d	V^{daf}	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	O^{daf}	S^d
А	3,6	10,0	2,4	93,7	1,9	0,5	3,9	1,5
Т	3,6	6,7	14,8	89,8	4,1	0,4	2,6	3,1
Г	0,83	7,5	10,37	86,05	5,03	1,36	6,2	1,36
Б	5,3	20,0	63,6	58,51	6,81	1,87	26,9	5,91

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 $105 \text{ }^\circ\text{C}$, 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.

Табл. 2. Низшая теплота сгорания (Q, МДж/кг) и вязкость (η , Па·с) глицеринсодержащих суспензий на основе углей разной степени метаморфизма.






C _T	C _{глиц.} , %	C _{H₂O} , %	Б		Г		Т		А	
			Q	η	Q	H	Q	H	Q	η
45 %	0	55	7,2	1,55	10,35	1,49	11,12	1,47	12,96	1,41
	5	50	9,83	0,87	11,99	0,61	13,21	0,54	14,78	0,45
	10	45	10,66	0,97	12,82	0,65	14,04	0,57	15,61	0,49
	15	40	11,49	0,98	13,65	0,68	14,87	0,60	16,44	0,53
	20	35	12,32	0,99	14,48	0,73	15,70	0,65	17,27	0,58
50 %	0	50	8,0	1,69	11,5	1,52	12,35	1,46	14,4	1,39
	5	45	10,83	1,05	13,23	0,82	14,58	0,73	16,33	0,66
	10	40	11,66	1,12	14,06	0,89	15,41	0,81	17,16	0,75
	15	35	12,49	1,26	14,89	1,03	16,24	0,95	17,99	0,87
	20	30	13,32	1,35	15,72	1,32	17,07	1,25	18,82	1,16
55 %	0	45	8,8	1,75	12,65	1,50	13,58	1,43	15,84	1,38
	5	40	11,83	1,30	14,47	1,08	15,96	0,99	17,88	0,90
	10	35	12,66	1,34	15,30	1,12	16,79	1,03	18,71	0,96
	15	30	13,49	1,35	16,13	1,13	17,62	1,06	19,54	0,99
	20	25	14,42	1,37	16,96	1,15	18,45	1,07	20,37	1,01
60 %	0	40	9,6	1,89	13,8	1,48	14,82	1,41	17,28	1,36
	5	35	12,83	1,41	15,71	1,18	17,33	1,08	19,43	0,99
	10	30	13,66	1,45	16,54	1,21	18,16	1,12	20,26	1,04
	15	25	14,49	1,46	17,37	1,24	18,99	1,16	21,09	1,07
	20	20	15,42	1,48	18,20	1,27	19,82	1,19	21,92	1,12

Определение реологических параметров топлива: эффективной вязкости (η , Па·с) и напряжения сдвига при скорости сдвига $D_{\dot{\gamma}}=9c^{-1}$), как основных технологических показателей водоугольного топлива (ВУТ), проводили на ротационном вискозиметре "Rheotest-2" с набором цилиндров S/S₂.

Теплотворную способность топлива определяли в калориметрической бомбе В-08, низшую теплоту сгорания рассчитывали по (ДСТУ ISO 198-2006. Паливні тверді мінеральні. Визначення найвищої теплоти спалювання в калориметричній бомбі та обчислення найвищої теплоти згорання.).

Топливные суспензии на основе природных углей марок "А", "Т", "Г", "Б" с содержанием глицерина имеют калорийность и стабильность значительно выше аналогичных водоугольных систем и удовлетворяют техническим требованиям и условиям 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. Коханюк.

 А.С. Макаров

 Е.В. Макарова

 Д.Ю. Садовский

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика дисперсных структур / П. А. Ребиндер // В сб. Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966. – 400 с.
2. Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов / Ф. Д. Овчаренко. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961. – 76 с.
3. Ничипоренко С. П. Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики / С. П. Ничипоренко – Киев: Наук. думка, 1968. – 78 с.
4. Круглицкий Н. Н. Физико-химические основы регулирования свойств химических глинистых минералов / Н. Н. Круглицкий – Киев: Наук. думка, 1968. – 320 с.
5. Третинник В. Ю. Методы изучения реологических свойств технических дисперсий / В. Ю. Третинник, Б. Б. Пархоменко – Киев: Наук. думка, 1987. – 31 с.
6. Макаров А. С. Формування дисперсних структур кремнеземів в органічних середовищах / А. С. Макаров, Б. О. Сушко // Вісн. АН УРСР. – 1977. – № 7. – С. 62-68.
7. Ребиндер П. А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1978. – 368 с.
8. Михайлов Н. В. Структурно-механические свойства дисперсных и высокомолекулярных структур / Н. В. Михайлов, П. А. Ребиндер // Коллоидный журнал. – 1955. – Т.17, № 5. – С. 107-109.
9. Ходаков Г. С. Основные закономерности и анализ схем получения ВВУС, предназначенных для гидротранспортирования / Г. С. Ходаков. – М.: Недра, 1985. – 75 с.
10. Ходаков Г. С. Влияние среды на процессы измельчения твердых тел / Г.

С. Ходаков, П. А. Ребиндер // Коллоидный журнал – 1960. – Т.22, Вып.3. – С. 365-375.

11. Ходаков Г. С. Физика измельчения / Г. С. Ходаков. – М.: Наука, 1972. – 308 с.

12. Щукин Е. Д. Влияние жидкой среды на прочность и диспергируемость угля / Е. Д. Щукин, С. И. Конторович, А. И. Бессонов и др. // Коллоидный журнал. – 1987. – Т.49, № 4. – С. 728-737.

13. Щукин Е. Д. Некоторые задачи физико-химической теории прочности дисперсных структур / Е. Д. Щукин // В сб. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – Киев: Наук. думка, 1984. – Вып. 13. – С. 46-53.

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

15. Молчанов В. И. Физические и химические свойства тонкодиспергированных материалов / В. И. Молчанов, Г. С. Юсупов. – М.: Недра. – 1975. – 160 с.

16. Овчинников П. Ф. Реология тиксотропных систем / П. Ф. Овчинников, К. Н. Круглицкий, Н. Б. Михайлов. – Киев: Наук. думка, 1972. – 120 с.

17. Перцов Н. Б. Механизмы действия ПАВ при разрушении материалов Н. Б. Перцов // В сб. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – Киев: Наук. думка, 1986. – Вып. 18. – С. 5-11.

18. Морару В. Н. Адсорбция оксиэтилированных неионных ПАВ и ее влияние на стабильность водных дисперсий графита / В. Н. Морару, Ф. Д. Овчаренко, Л. И. Кобылинская, Т. В. Кармазина // Коллоидный журнал. – 1984. – Т.46, №6. – С. 1148-1153.

19. Морару В. Н. Изучение строения лиофилизующих слоев неионных ПАВ на графите по данным адсорбции и электрофореза // В. Н. Морару, Ф. Д. Овчаренко, Л. И. Кобылинская // Коллоидный журнал. – 1987. – Т.49, №6. – С. 1090-1095.

20. Швец В. И. О диспергирующем действии неионных ПАВ в водных суспензиях органических пигментов и сажи / В. И. Швец // Коллоидный журнал. – 1987. – Т.49, № 1. – С. 104-107.

21. Арипов Э. А. Управление структурообразованием минеральных дисперсий с применением водорастворимых полимеров и поверхностно-активных веществ / Э. А. Арипов, Ф. И. Глекель, С. С. Хамраев // Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. – 1989. – Т.34, № 2. – С. 219-225.

22. Фролов Ю. Г. Агрегаты частиц в седиментационно–неустойчивых системах / Ю. Г. Фролов, А. С. Гродский // Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. – 1989. – Т. 34, № 2. – С. 182-191.

23. Овчаренко Ф. Д. Исследования в области физико-химической механики дисперсий глинистых минералов / Ф. Д. Овчаренко, С. П. Ничипоренко, Н. Н. Круглицкий, В. Ю. Третинник. – Киев: Наук. думка, 1965. – 178 с.

24. Третинник В. Ю. Физико–химические исследования процессов стабилизации алюмосиликатных дисперсий / В. Ю. Третинник // В сб. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – Киев: Наук. думка, 1980. – Вып. 12. – С. 40-56.

25. Третинник В. Ю. Методы получения тиксотропных силикатных суспензий с низким содержанием твердой фазы / В. Ю. Третинник // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – Киев: Наук. думка, 1983. – Вып. 15. – С. 13-19.

26. Гранковский И. Г. Структурообразование в минеральных вязущих системах / И. Г. Гранковский. – Киев: Наук. думка, 1984. – 300 с.

27. Дейнега Ю. Ф. Электрореологический эффект в мылоуглеводных системах / Ю. Ф. Дейнега, И. Я. Ковганич // Докл. АН УССР. –1972.– №4.– С. 357-359.

28. Ищук Ю. Д. ПАВ в комплексных кальциевых смазках на 12-оксистеариновой кислоте / Ю. Д. Ищук, В. В. Синицын, О. Я. Крентковская // Химия и технология топлив и масел. – 1972. –№ . – С. 22-25.

29. Круглицкий Н. Н. Поверхностно-активные вещества и пути решения проблемы борьбы с пылью и внезапными выбросами угля, породы и газа / Н. Н. Круглицкий, В. Ю. Третинник, А. Д. Алексеев // *Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем.* – 1981. – № 13. – С. 95-99.

30. Круглицкий М. М. Фізико-хімічні основи застосування поверхнево-активних речовин і полімерів у меліорації / М. М. Круглицкий, В. П. Батюк, Ю. Ф. Ковальчук. – Київ: Наук. думка, 1971. – 200 с.

31. Мчедлов-Петросян О.П. Принципы управления структурообразованием цементного камня / О. П. Мчедлов-Петросян, I. Г. Платов // В сб. *Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем.* – Киев: Наук. думка, 1980. – № 12. – С. 30-39.

32. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.

33. Хандель Д. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса / Д. Хандель, Г. Бреннер. –М.: Мир, 1976. – 630 с.

34. 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.

35. Олофинский Е. П. Исследование гидромеханики трубопроводного транспортирования суспензий / Е. П. Олофинский // В сб. *Исследование*

гидромеханики суспензий в трубопроводном транспорте. – М.: ВНИИПИ гидротрубопровод, 1985. – С. 4-8.

36. Яминский. В. В. Коагуляционные контакты дисперсных систем / В. В. Яминский, Е. А. Амелина, Б. Д. Щукин. – М.: Химия, 1982. – 184 с.

37. Эстрела-Льопис В. Р. Потенциальные кривые с двумя максимумами для лиофильных коллоидов / В. Р. Эстрела-Льопис, Ф. Д. Овчаренко, В. В. Дудник // Коллоидный журнал. –1986. – Т. 48, № 4. – С. 838-839.

38. Конспект общего курса коллоидной химии по лекциям акад. П. А. Ребиндера / Составл. доц. К. А. Поспеловой // М: Изд-во Московского университета, 1950. – 113 с.

39. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы / А. И. Китайгородский. – М.: Наука, 1971. – 425 с.

40. Бернал Дж. Экспериментальное моделирование простых жидкостей. Дж. Бернал, С. Кинг // В кн. Физика простых жидкостей. Статистическая теория. – М.: Мир, 1989. – 309 с.

41. Goodarz–Nia I. Floe simulation: effect of particle size and shape / I. Goodarz–Nia, D. N. Sutherland // Chem. Eng. Sci. – 1975. – V.50, № 4. – P. 407-412.

42. Medalia A. I. Computer simulation of colloidal systems - In: Surface in colloid science / A. I. Medalia // New York Wiley -Interscience, 1971. – V. 4. – P. 1-91.

43. Jansen I. Stereological functions for estimating surface areas and volume of random floes / I. Jansen, J. Goodarz–Nia // J. Colloid Interface Sci. – 1979. – V. 69, № 3. – P. 476-485.

44. Мартынов Г. А. Уравнение кинетики коагуляции с учетом распада образующих агрегатов / Г. А. Мартынов, В. М. Муллер // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 207, № 5. – С. 1161-1164.

45. Буевич Ю. А. Структурирование умеренно концентрированных легкодисперсных систем. Равновесные свойства / Ю. А. Буевич, А. А. Рыбкин // Коллоидный журнал. – 1979. – Т. 41, № 4. – С. 632-639.

46. Щукин Е. Д. Образование новых поверхностей при деформации и разрушении твердого тела в поверхностно-активной среде / Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер // Коллоидный журнал. – 1958. – Т. 20, № 5. – С. 645-654.

47. Щукин Е. Д. Лиофильность и самопроизвольное диспергирование / Е. Д. Щукин // В кн.: Успехи коллоидной химии. – Киев: Наук. думка, 1983. – 256 с.

48. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – М.: Химия, 1976. – 513 с.

49. Hamaker H. C. The London - van der Waals attraction between spherical particles / H. C. Hamaker // Physica. – 1937. – V. 4, № 10. – P. 1058-1072.

50. Дерягин Б. В. Расклинивающее давление в тонких слоях бинарных растворов неполярных жидкостей / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев // Докл. АН СССР. – 1975. – Т. 37, № 6. – С. 1075-1081.

51. Napper D. H. Steric stabilization / D. H. Napper // J. Colloid Interface Sci. – 1977. – V. 58, № 2 – P. 390-407.

52. Яминский В. В. Взаимодействие неполярных твердых частиц в средах различной полярности: Автореф. дис. ... канд. хим. наук / В. В. Яминский. – Москва, 1976. – 15 с.

53. Глущенко И. М. К вопросу о молекулярной структуре веществ углей / И. М. Глущенко // Химия твердого топлива. – 1969. – № 5. – С. 34-39.

54. Смирнов Р. Н. Современные представления о структуре углей / Р. Н. Смирнов // Успехи химии. – 1959. – Т. 28, № 7. – С. 826-849.

55. Нестеренко Л. Л. Состояние знаний о молекулярной структуре веществ ископаемых углей и методы её изучения / Л. Л. Нестеренко // Химия твердого

топлива. – 1969. – № 4. – С. 6-32.

56. Глущенко И. М. К вопросу о молекулярной структуре веществ углей / И. М. Глущенко // Химия твердого топлива. – 1969. – № 5. – С. 34-39.

57. Мусял С. А. Физическая и химическая характеристика микрокомпонентов ископаемых углей / С. А. Мусял, Н. И. Бабинкова // Химия твердого топлива. – 1969. – № 2. – С. 20-33.

58. Шапиро М. Д. Уголь – природный полимер / М. Д. Шапиро, Л. С. Альтерман // Химия твердого топлива. – 1968. – № 4. – С. 60-70.

59. Нестеренко Л. Л. К вопросу о теории процессов образования пластической массы и спекания углей / Л. Л. Нестеренко, М. Г. Скляр, В. Н. Щустиков // Кокс и химия. – 1965. – № 1. – С. 4-10.

60. Касаточкин В. И. Некоторые вопросы исследования тонкой структуры ископаемых углей / В. И. Касаточкин // Изв. АН СССР ОТН. – 1951. – № 9. – С. 1325-1329.

61. Веселовский В. С. Химическая природа горючих ископаемых / В. С. Веселовский. – М.: Изв. АН СССР, 1965. – 424 с.

62. Медведев К. П. Применение радиоизотопов в коксохимии / К. П. Медведев. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 144 с.

63. Екатеринина Л. Н. Современные представления о структуре углей / Л. Н. Екатеринина, Н. К. Ларина, В. В. Лебедев, Р. Н. Смирнов // Химия твердого топлива. – 1973. – № 1. – С. 45-49.

64. Лазаров Л. Структура каменных углей / Л. Лазаров, Г. Ангелова // Химия твердого топлива. – 1976. – № 3. – С. 15-23.

65. Саркар С. О. О кислородсодержащих функциональных группах, определяемых в каменных углях / С. О. Саркар // Химия и технология топлив и масел. – 1960. – № 14. – С. 31-36.

66. Зубкова Ю. Н. Исследование электрокинетических свойств ископаемых

каменных углей / Ю. Н. Зубкова, Д. П. Родин, Р. В. Кучер // Химия твердого топлива. – 1973. – № 4. – С. 16-19.

67. Родин Д. П. Влияние поверхностно–активных веществ на электрокинетические свойства углей / Д. П. Родин, Ю. Н. Зубкова, Р. В. Кучер // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. –1974. – № 6. –С. 41-44.

68. 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, // Вісник НАН України. – 2015. – № 3. – С. 61-72..

69. Ребиндер П. А. Избранные труды / П. А. Ребиндер. – Москва: Наука, 1978. – 371 с.

70. Бабак В. Г. Прочность дисперсной пористой структуры в разных напряженных состояниях / В. Г. Бабак, Е. Д. Щукин // Коллоидный журнал.– 1973. –Т. 35, № 5. – С. 942-945.

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

72. Матвеев В. Н. Вязкость и структура дисперсных систем / В. Н. Матвеев, Е. А. Кирсанов // Вестник Московского университета. Химия. – 2011. – Т. 52, № 4. – С. 243-276.

73. Фройштетер Г. Б. Реологические и теплофизические свойства пластичных смазок / Г. Б. Фройштетер, К. К. Трилистий, Ю. Л. Ищук, П. М. Ступак. Под ред. Г. В. Виноградова. – Москва: Химия, 1980. – 176 с.

74. Урьев Н. Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов / Н. Б. Урьев. – Москва: Химия, 1988. – 255 с.

75. Ходаков Г.С. Реология суспензий. Теория фазового течения и ее

экспериментальное обоснование / Г. С. Ходаков // Российский химический журнал. – 2003. – Т. 48, № 2. – С. 33-44.

76. Малкин А. Я. Реология: концепции, методы, приложения / А. Я. Малкин, А. И. Исаев; пер. с англ.– Санкт-Петербург: Профессия, 2007. – 560 с.

77. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии / Г. Шрамм. – Москва: Колосс, 2003. – 312 с.

78. Barnes Н. А. Thixotropy a review / Н. А. Barnes // Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. – 1997. – V. 70. – P. 1-33.

79. Яхнин Е. Д. К вопросу о структурообразовании в дисперсных системах / Е. Д. Яхнин // Докл. АН СССР. – 1964. – Т. 155, № 1. – С. 179-182.

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

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

82. Schick M. J. Surfactants in coal technology / M. J. Schick, J. L. Villa // Journal of the American oil chemists society. – 1983. – V. 60, № 7. – P. 1349-1359.

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

84. Гюльмалиев А. М. Теоретические основы химии угля / А. М. Гюльмалиев, Г. С. Головин, Т. Г. Гладун. – Москва: Издательство Московского государственного горного университета, 2003. – 556 с.

82. Патент на корисну модель № 105722 UA, C10 L 1/32 (2006.01). Спосіб відновлення реологічних властивостей некондиційної водовугільної суспензії / Макаров А.С., Кузнєцов О.С., Лобанов О.Ю., Садовський Д.Ю., Макарова

К.В., Савіцький Д.П., Кліщенко Р. Є.– заявник та власник патенту Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. – № 2014100761; заявл. 27.01.2014; опубл. 11.04.2016. Бюл. № 7.

86. Макаров А. С. Водугольное топливо на основе углей различной стадии метаморфизма / А. С. Макаров, Д. П. Савицкий, А. И. Егурнов // Современная наука. – 2011. – Т. 6, № 1. – С. 16-20.

87. Акасов Р. Куда девать глицерин? / Р. Акасов // Химия и жизнь. – 2011. – № 3. – С. 28-31.

88. Делягин Г. Н. Жидкое топливо на основе угольных суспензий; возможности и перспективы использования / Г. Н. Делягин, Я. М. Каган, А. С. Кондратьев // Рос. хим. журнал. – 1994. – № 3. – С. 22-27.

89. Садовский Д. Ю. Получение топливных дисперсных систем на основе природных углей и низших спиртов / Д. Ю. Садовский, Д. П. Савицкий, Т. А. Пахар // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2013. – № 3. – С. 5-10.

90. Макаров А. С. Физико-химические основы получения высококонцентрированных водугольных суспензий / А. С. Макаров, Е. П. Олофинский, Т. Д. Дегтяренко // Вестн. АН УРСР. – 1989. – № 2. – С. 66-75.

91. Ходаков Г. С. Производство и трубопроводное транспортирование водугольного топлива / Г. С. Ходаков, Е. Г. Горлов, Г. С. Головин // Хим. тверд. топлива. – 2005. – № 6. – С. 15-32.

92. Mishra S. K. Rheological behavior of coal-water slurry / S. K. Mishra, P. K. Senapati, D. Panda // Energy Sources. – 2012. – V.24, № 2. – P. 169-167.

93. Макарова Е. В. Влияние технологии стабилизации на реологические свойства и стабильность водугольных суспензий / Е. В. Макарова, Д. П. Савицкий, А. С. Макаров, Д. Ю. Садовский // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2016. – № 3. – С. 13-18.

94. Namieh T. Effect of mineral impurities on the charge and surface potential

of coal: Application to obtaining concentrated suspensions of coal in water / T. Namieh, B. Siffert // *Colloids and Surfaces*. – 1991. – V. 61. – P. 83-96.

95. Савицкий Д. П. Влияние сивушных масел на реологические свойства суспензий угля / Д. П. Савицкий, Я. М. Станишевский, Д. Ю. Садовский, А. С. Макаров, // *Химия и технология топлив и масел*. – 2016. – № 4. – С. 3-6.

96. Беденко В. Г. Физико-химическая механика дисперсных структур в разбавленных дисперсных системах / В. Г. Беденко // *Хим. тверд. топлива*. – 1986. – № 6. – С. 114-117.

97. Делягин Г. Н. Водные дисперсные системы на основе бурых углей как энергетическое и технологическое топливо / Г. Н. Делягин, А. П. Петраков, Г. С. Головин, Е. Г. Горлов. // *Рос. хим. журн.* – 1997. – № 6. – С. 72-77.

98. Долинский А. А. Нанотехнологии в энергетике и проблемы теплофизики / А. А. Долинский, А. А. Халатов // *Пром. теплотехника*. – 2007. – № 5. – С. 70-79.

99. Мурко В. И. Применение экологически чистого водоугольного топлива один из путей энергосбережения / В. И. Мурко // *Энергосбережение*. – 2003. – № 10. – С. 17-21.

100. 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. 13-16.

101. Bayer A. Pipeline transport of fossil raw-materials with methanol / A. Bayer, K. Gruber, K. Hentschel, W. Keim // *Erdöl & Kohle, Erdgas, Petrochem.* – 1982. – № 10. – P. 474-482.

102. Белов К. А. Способ получения гранул из отходов флотации угля / К. А. Белов, Е. М. Соколова, С. А., Устиновская и др. // *Рукопись деп. в УкрНИИНТИ 03.02.86, № 384Ук.*

103. Novel fuel for use in energy generating Pat. 4762529 USA. – Publ. Aug 9

1988.

104. Golovin G. S. Improving the quality of water-coal suspensions from Kansk-Achinsk Basin coals by barothermal treatment / G. S. Golovin, E. G. Gorlov, O. A. Borovkova // Int. Symp. CoalFired Power Gener., Environ. and Publ. Accept. (Draft. Doc.). – Ankara, 1995. – P. 207 (РЖХим. 1995. 24П143).

105. Патент на корисну модель № 103924 UA, C10 L 1/32 (2006.01). Водоспиртова суспензія вугілля / Савіцький Д.П., Садовський Д.Ю., Макаров А.С., Лобанов О.Ю.– заявник та власник патенту Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. – № u 201505467; заявл. 03.06.2015; опубл. 12.01.2016. Бюл. № 1.

106. Головин Г. С. Экологически чистое производство спиртоводоугольных суспензий на основе бурых углей Канск-Ачинского Бассейна / Г.С. Головин, Е.Г. Горлов, А.Л. Лapidус // Хим. тв. топлива. – 1994. – № 3. – С. 3-9.

107. Takeshi S. Single droplet combustion of coal-methanol slurry / S. Takeshi, S. Masayoshi, S. Masahiro // Fuel. – 1985. – № 2. – P. 163-166.

108. Садовский Д. Ю. Влияние поверхностно-активных веществ на реологические свойства суспензий угля, полученных с применением водно-этанольных растворов / Д. Ю. Садовский, А. С. Макаров Д. П. Савицкий, // Украинский Химический Журнал. – 2015. – № 2. – С. 97-100.

109. Mishra S. K. Rheological behavior of coal-water slurry / S.K. Mishra, P.K. Senapati, D. Panda // Energy Sourc. – 2012. – № 2. – P. 167-169.

110. Dowdy R. H. Alcohol water interactions on montmorillonite surfaces / R. H. Dowdy// Soil Sci. – 1969. – № 4. – P. 36-43.

111. Stabilized, high solids, low viscosity smectite slurries, and method of preparation Pat. 5407480 USA. – Publ. Apr 18 1995.

112. Verwey E. Properties of suspensions, especially in non-aqueous media / E. Verwey, J. H. de Boer // Rec. Trav. Chim. – 1938. – № 4. – P. 383-389.

113. Мурко В. И. Физико–технические основы водоугольного топлива / В. И. Мурко, В. И. Федяев, В. А. Хамяляйнен. – Кемерово: Кузбассвуиздат, 2009. – 187 с.

114. Ходаков Г. С. Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование / Г. С. Ходаков // Рос. хим. журн. – 2003. – Т 47, № 2. – С. 33-44.

115. Садовский Д. Ю. Получение композиционного водоугольного топлива с использованием глицерина / Д. Ю. Садовский, А. С. Макаров Д. П. Савицкий, Р. Р. Масляк// Вопросы химии и химической технологии. – 2017. – № 1. – С. 59-63.

116. Liu S. The effect of water – glycerol mixtures on rheological properties of coal slurries/ S. Liu, S. R. Musuku, S. Adhikari, S. Fernando // Environ. Techol. – 2009. – V. 30. – P. 505.

117. Wang S. Wettability and surface free energy of grapheme films/ S. Wang, Y. Zhang, N. Abidi, L. Cabrales // Langmuir. – 2009. – V. 25. – P. 11078.

118. Botsaris D. G. Interfacial phenomena in coal technology / D. G. Botsaris, Yu. M. Glazman. –New York: Marcel Dekker, 1989 – P. 161-172.

119. Белкин И. М. Ротационные приборы. Измерение вязкости и физико-механических характеристик материалов / И. М. Белкин, Г. В. Виноградов, А. И. Леонов. – М.: Машиностроение, 1968 – С. 186.

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

121. Малкин А. Я. Реология: концепции, методы, приложения / А. Я. Малкин, А. И. Исаев; пер. с англ. – СПб.: Профессия, Санкт – Петербург, 2007. – 560 с.

122. Savitskii D. P. Rheological Properties of alcohol-coal suspensions based on Ukrainian coals of different ranks / D. P. Savitskii, D. Yu. Sadovskii // *Khimiya Tverdogo Topliva*. – 2014. – N. 3, – P. 12-20.

123. Лисовский В. А. Переработка утилизированных шин – энергоэффективное мероприятие / В. А. Лисовский // *Проблемы сбора, переработка и утилизация отходов: Сб. научн. статей*. – 2001. – №. 1. – С. 150-154.

124. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико–химическая механика. Избранные труды. / П. А. Ребиндер. – Москва: Наука, 1979. – 384 с.

125. Ходаков Г. С. Производство и трубопроводное транспортирование суспензионного водоугольного топлива / Г. С. Ходаков, Е. Г. Горлов, Г. С. Головин // *Химия твердого топлива*. – 2005. – № 4. – С. 22-39.

126. Зайденварг В. Е. Современное состояние мирового производства и использования водоугольного топлива / В. Е. Зайденварг, К. Н. Трубецкой, В. И. Мурко, И. Х. Нехороший. – Москва: Недра, 2001. – 184 с.

127. Патент на корисну модель № 105724 UA, C10 L 1/32 (2006.01). Спосіб одержання водовугільної суспензії / Макаров А.С., Савіцький Д.П., Садовський Д.Ю., Лобанов О.Ю. – заявник та власник патенту Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. – № 201405438; заявл. 21.05.2014; опубл. 11.04.2016. Бюл. № 7.

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

129. 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.

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

131. 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.

132. 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.

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

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

135. 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.

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

137. Tayssir H. Determiation 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.

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

139. 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.

140. 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.

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

142. 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.

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