УДК 541.183:622.33 +622.693

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА

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

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

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены и проанализированы аспекты и возможности использования природных углей а также отходов углеобогащения в качестве водоугольного топлива. Определены основные физико-химические характеристики водоугольных суспензий различного состава. Изучено влияние химических реагентов, модифицирования поверхности, а также процессов механоактивации на реологические свойства водоугольного топлива.

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы топливно-энергетического комплекса Украины в первую очередь связаны с дефицитом энергоносителей, сокращением их запасов, добычи и качества. Только новейшие технологии в сфере энергетики могут обеспечить потребность страны в тепле и электричестве за счет внутренних резервов. Совершенно очевидной становится тенденция увеличения объемов добычи и использования угля, который в ближайшее время станет основным энергоносителем [1]. Не менее актуальным остается вопрос более эффективного использования этого вида топлива, а также снижения вредного воздействия продуктов сгорания на окружающую среду.

Одним из наиболее перспективных направлений топливного использования угля в процессах гидрогенизации и газификации, а также в качестве дизельного и водоугольного топлива являются высококонцентрированные водоугольные суспензии [2-7].

Технология получения водоугольного топлива (ВУТ) с максимальной концентрацией дисперсной фазы во многом зависит от физико-химических свойств угля. Поэтому целью нашей работы было исследование возможности получения ВУТ на основе углей разной стадии метаморфизма и отходов углеобогащения в связи с их физико-химическими свойствами.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕЙ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВУТ

Для получения ВУТ применялись угли марок Б (A^d=20%), Г (A^d=12,5%), Т (A^d=15%), А (A^d=10%). Водоугольные суспензии готовили методом механоактивации угля в дистиллированной воде с добавлением модификаторов различной химиической природы. Процесс механоактивации вели в фарфоровой планетарной мельнице рабочим объемом 2 дм^3. Основные реологические параметры суспензий: эффективная вязкость η (Па•с) и напряжение сдвига τ (Па) определяли на приборе "Rheotest–2". С целью исключения влияния фактора дисперсности на реологические свойства ВУТ все системы имели одинаковый бимодальный грансостав : 250-100 мкм – 3%; 100-50 мкм – 42%; 50-20 мкм – 15%; 20-5 мкм – 30%; 5-0 мкм – 10%.

При оценке углей в качестве сырья для получения ВУТ, исходят прежде всего из его химической структуры и физико-химических свойств. Согласно современным представлениям о структуре углей различают молекулярную структуру – объединение отдельных атомов силами химических связей в устойчивые

образования, являющиеся носителями химических свойств, и надмолекулярную организацию – объединение отдельных молекул силами физических связей, и являющиеся носителем в основном физических свойств. Угольное вещество в целом – это высокомолекулярная структурно-организованая система, которая содержит, кроме органического вещества, еще и минеральные примеси. Функциональные группы химической структуры угля: в органической массе низко- и среднеметаморфизованных углей преобладающим элементом среди гетероатомов (N,O,S) является кислород. При анализе распределения кислорода в структуре углей ограничиваются индентификацией четырех форм: $O_{фен}$. (фенольные гидроксилы), $O_{соон}$(карбоксильные группы), O_{OMe}(метоксигруппы – OCH3), $O_{с=о}$(карбонильный кислород). Основные изменения в содержании кислорода, выражаются в резком снижении практически для всех вышеуказаных форм, что характерно для длиннопламенных и газовых углей. На этих стадиях практически исчезают формы $O_{соон}$, O_{OMe}, $O_{с=о}$, $O_{эф}$. Наиболее заметными становятся лишь показатели $O_{фен.}$, $O_{фур.}$, из которых второй становится доминирующим уже на стадии газовых жирных углей. Наибольшей реакционной способностью среди форм кислорода обладают карбоксильные группы, а наибольшей устойчивостью по отношению к реакциям распада – форма $O_{фур}$. Для бурого угля по относительной активности формы кислорода составляют ряд $O_{соон}$> $O_{с=о}$> $O_{Оме}$> $O_{эф}$> $O_{фен.}$> $O_{фур}$. На длиннопламенной стадии в этом ряду меняются местами формы $O_{эф.}$ и $O_{фен.}$, а начиная с газовой, наиболее активными (после групп COOH) становятся фенольные гидроксилы. Среди атомов азота в ископаемых углях обнаруживаются две основные формы азота – пиррольного и пиридинового типа в виде карбазола и акридина[8].

Структура органической массы углей: органическая маса углей представляется многофазной системой, имеющая кросс-связанную сетчатую структуру и несвязанные макромолеку-лярные цепи, удерживаемые посредством нековалентных взаимодействий. Модель химической структуры органической массы углей содержит следующие структурные фрагменты: Ar – ароматические конденсированные кольца (число колец колеблется в среднем от 1до 5); CA – циклоалкановые фрагменты; X - функциональные группы (- OH, - COOH, - NH_2 , - SH); R – алкильные заместители (C_1 – C_n); M - “мостик” (-$(CH_2)_m$- , -O-, -O-CH_2 -, -NH-, -S-, -CA-). В ряду метаморфизма соотношение структурных фрагментов меняется, например, количество конденсированных колец (Ar) увеличивается, а количество M,R, X и CA уменьшается. Среди гетероатомов(N, O, S) в органической массе низко- и среднеметаморфизированных углей преобладает кислород, наибольшее общее содержание которого характерно для мацералов группы витринита. Структура неорганической массы углей: минеральные примеси углей могут быть различного происхождения. Они содержат: минеральную часть исходного растительного вещества, из которого образовались угли; минеральные осадки, попавшие в уголь во время накопления растительного вещества в начальных стадиях углеобразования (вторичная минерализация); минералы инфильтрации, попавшие в угольные пласты из вод; обломки почвы и кровли пластов, попавшие в уголь во время его добычи. Силикаты вместе с Al, Mg, K, Na и другими элементами входят в состав минералов – каолина, мусковита, ортоклаза и др. Кремнезем – кварцевый песок. Сульфиды Fe – пирит, марказит, карбонаты – сидерит, желтый камень, сульфаты и окислы – гематит, магнетит, лимонит. Карбонаты Ca – кальцит, анкерит, сульфаты – ангидрит, гипс, силикаты и окись кальция. Mg в виде карбонатов и силикатов. Na и K в виде силикатов, карбонатов и хлоридов. Тяжелые металлы: Pb в виде галенита, Cu – халькопирита, а также соединения Ni Mn и др. Редкие элементы: Be, Ge, Va, Mo, Pd, Ra, Pt, Au. Металлоиды: соединения серы – сульфиды и сульфаты; фосфора, фосфаты. Три основных класса минералов образуют основное количество веществ, сопровождающих ископаемые угли 1) силикаты, в основном алюмосиликаты, т.е. глины и сланцы. 2) сульфиды, в которых преобладает сульфид железа, и 3) карбонаты кальция, магния, железа. Эти три класса минералов составляют 95-98% всей минеральной части угля [9].

На основании реологических характеристик полученных ВУТ из углей разной стадии метаморфизма и отходов углеобогащения методом механохимической активации в присутствии лигносульфоната натрия (ЛСТNa), натриевой соли сульфированного нафталинформальдегида (НФ) и натриевой соли сульфированного меламинформ-альдегида (СМФ) сделан вывод о возможности достижения максимальных концентраций угля, приведенных в (табл.1,2).

Табл.1 Реологические свойства ВУТ на основе углей разной стадии метаморфизма.

Марка угля	Ad,%	Мас. доля твердого, %	η, (Па·с) Dr=9c-1	Стаб-ть, сутки, не менее
Б	10-30	58-60	0,7-1,5	20
Д	3-25	60-65	0,8-1,5	30
Г	3-25	60-65	0,8-1,5	30
Т	5-20	65-70	0,82-1,5	15
А	3-20	68-70	0,9-1,5	15

Табл.2 Реологические свойства ВУТ на основе отходов углеобогащения

Марка угля	Ad,%	Мас. доля твердого, %	η, (Па·с) Dr=9c-1	Стаб-ть, сутки, не менее
Д	42,2	65-70	0,84-1,5	30
Г	45,8	70-75	0,9-1,5	
Т	34,2	65-70	0,8-1,5	
А	25,3	68-70	0,9-1,4	15

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВУТ

При выборе химических реагентов для получения устойчивых и, вместе с тем, текучих высококонцентрированных водоугольных суспензий необходимо учитывать эффективность их влияния на три основных физико-химических процесса: смачивание твердой поверхности, диспергирование твердой фазы во время механоактивации и стабилизацию системы. От этих факторов будет зависеть характер дисперсной структуры, ее реологические свойства, агрегативная и седиментационная устойчивость.

ВУТ на основе отходов обогащения угля с мозаичной поверхностью, лиофобными и лиофильными участками, обнаруживают агрегативную неустойчивость, самопроизвольное агрегирование частиц (под действием молекулярных сил), с образованием агрегатов и пространственных структур. Если органическая часть шламов плохо смачивается дисперсионной средой, за счет высокого значения межфазного натяжения на границе твердой и жидкой фаз, то неорганическая часть ведет себя противоположно. При мокром измельчении диспергируемость и смачиваемость частиц шлама в ВУТ регулируется адсорбцией различных добавок на гидрофобных или гидрофильных участках поверхности. Чтобы исключить взаимодействие частиц шлама по гидрофобным участкам и предотвратить их агрегирование в водной среде, необходимо модифицировать поверхность твердой фазы водорастворимыми ПАВ. Молекулы ПАВ, в следствие дифильности строения, адсорбируются на органической составляющей шламов, лиофилизируют ее и увеличивают сродство межфазного слоя с дисперсионной средой. Следует отметить, что вещество, владеющее хорошими диспергирующими свойствами, не обязательно должно быть поверхностно активным. Но даже при достижении хорошего диспергирующего эффекта и высокой концентрации ВУТ, могут возникать проблемы его стабилизации. Диспергаторы, смачиватели поверхности, обеспечивая агрегативную устойчивость частиц высокодисперсной фазы, не предотвращают от седиментации крупные частицы, которые могут увлекать за собой и частицы меньшего размера.

Наиболее сильным фактором стабилизации концентрированных дисперсных систем является структурно-механический барьер, одним из проявлений которого является “стерическое отталкивание”. При достаточном содержании ПАВ и образовании структурированных гелеобразных слоев стабилизатора в адсорбционных слоях, обладающих упругими свойствами, происходит механическое (реологическое) сопротивление сближению частиц и их отталкивание при соприкосновении. Но структурно-механический барьер не предохраняет от сцепления наружных слоев самих оболочек, если поверхностная энергия на внешней стороне оболочек (в зоне контакта) недостаточно мала. Таким образом, эффективность барьера должна зависеть от природы поверхности. Если стабилизатор представляет собой полимер, то отталкивание имеет также энтропийную природу: при сближении частиц число возможных конформаций молекулярной цепи уменьшается.

В связи с большим количеством существующих добавок, эффективность действия каждой из них, либо их сочетания, а также порядок введения будет определяться составом угля, зольностью, степенью окисленности, наличием остатков флокулянтов. А также технологией получения и конечной целью использования ВУТ. Обобщая существующий опыт применения химических реагентов, их можно разделить на диспергаторы, пластификаторы и стабилизаторы.

Известно, что наиболее оптимальными свойствами обладают ВУТ, полученные при определенной концентрации химических реагентов, что связано с процессами мицеллообразования, а также электрическими свойствами модифицированной поверхности с помощью ионогенных поверхностно-активных веществ.

Нами установлено, что максимальный разжижающий эффект ЛСТNa для ВУТ на основе антрацита, наблюдается при концентрации реагента 1,0-1,5г/100г угля, в этой же области концентраций происходит максимальный рост ξ-потенциала в отрицательной области значений, что указывает на расширение двойного электрического слоя, а следовательно отталкивание частиц угля в суспензии (табл.3).

Табл.3 Влияние концентрации ЛСТNa на реологические свойства и ξ-потенциал частиц ВУТ на основе антрацита (A^d=5,4%, $C_т$=70%)

Концентрация реагента, г/100г угля	Вязкость, η(Па·с) при Dr=9с-1	ξ-потенциал, мВ (-)
0,1	2,0	62
0,5	1,8	65
0,8	1,5	75
1,0	1,48	87
1,2	1,48	92
1,5	1,48	95
1,8	1,5	95,2
2,0	2,3	96
2,2	2,5	96
2,5	2,8	96,1
2,7	2,97	96

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложены результаты исследования физико-химических свойств высококонцентрированного водоугольного топлива на основе углей разной стадии метаморфизма, а также отходов углеобогащения.

На основании реологических характеристик полученных ВУТ можно сделать вывод о том, что достижение наиболее высоких концентраций угля в топливных дисперсных системах возможно в случае антрацита, но при этом системы являются наименее стабильными.

Установлено, что оптимальные концентрации лигносульфоната натрия, при которых наблюдаются наименьшие значения вязкости водоугольного топлива на основе антрацита (1,48 Па·с), составляют 1,0-1,5 г/100 г угля. При этом значения электрокинетического потенциала колеблятся в диапазоне -87-95 мВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Основні положення енергетичної стратегії України на період до 2030 року. Ухв. Кабміном Укр. Від 15.03.06. – Київ: Мінпаливенерго України, 2006. – 129с.
2. Savitskii D.P., Makarov A.S., Zavgorodnii V. A. Rheological Properties of Water–Coal Slurries Based on Brown Coal in the Presence of Sodium Lignosulfonates and Alkali // Solid Fuel Chemistry. – 2009. – V.43. – №5. – P. 328–332.
3. Савицкий Д.П., Макарова К.В., Макаров А.С. Реологические свойства высококонцентрированных суспензий угля разной степени метаморфизма в присутствии триполифосфата натрия

// Украинский химический журнал. – 2011. – №4. Т.77. – С. 79 – 83.
4. Макарова К.В., Савицкий Д.П., Макаров А.С., Егурнов А.И. Водоугольное топливо на основе антрацита // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2010. – №5. – С. 3–5.
5. Ходаков Г.С. Водоугольные суспензии в энергетике // Теплоэнергетика. – 2007. - №1. – С. 35-45
6. Мурко В.И., Корочкин Г.К., Горлов Е.Г. и др. Экологические аспекты приготовления и транспорта водоугольных суспензий // Химия твердого топлива. – 1999. - №1. - С. 81-87.
7. Kosuke Aiuchi, Ryo Moriyama, Shohei Takeda. A pre-heating vaporization technology of coal-water-slurry for the gasification process // Fuel Processing Technology. - 2007. - V.88. - I.4. - P.325-331.
8. Гюльмалиев А.М., Гагарин С.Г., Головин Г.С. Структура и свойства органической массы горючих ископаемых.// Химия твердого топлива. – 2004. - №6. – С.10–31.
9. Агроскин А.А. Химия и технология угля. – М.: Недра, 1969. – 240с.