

Топливо и энергетика

УДК 541.183:622.33+622.693

Водоугольное топливо на основе антрацита

**Макарова К.В.¹, Савицкий Д.П.¹,
Макаров А.С.¹, Егурнов А.И.²**

¹ Институт колloidной химии и химии воды НАН Украины, Киев

² ЗАО «АНА-ТЕМС», Днепропетровск

Исследованы реологические свойства высококонцентрированных суспензий на основе антрацита. Показаны преимущества использования таких реагентов-стабилизаторов гидросуспензий антрацита, как карбоксиметилцеллюлоза, полиметилцеллюлоза, полиэфиркарбоксилат, которые дают возможность достичь необходимой текучести, седиментационной и агрегативной устойчивости водоугольного топлива. Рассмотрено влияние кислотно-основных свойств дисперсионной среды на стабильность суспензий антрацита.

Ключевые слова: водоугольное топливо, антрацит, реагенты-стабилизаторы.

Досліджено реологічні властивості висококонцентрованих суспензій на основі антрацита. Показано переваги використання таких реагентів-стабілізаторів гідросуспензій антрацита, як карбоксиметилцеллюлоза, поліметилцелюлоза, поліефіркарбоксилат, які дають можливість досягти необхідної текучості, седиментаційної та агрегативної стійкості водовугільного палива. Розглянуто вплив кислотно-основних властивостей дисперсійного середовища на стабільність суспензій антрацита.

Ключевые слова: водовугольное топливо, антрацит, реагенты-стабилизаторы.

Важной проблемой энергетической промышленности остается постоянный дефицит энергоносителей. Глобальное сокращение запасов нефти и газа, а также постоянное увеличение себестоимости их добычи приводят к необходимости перехода страны на собственные энергоресурсы. Поиск дополнительных дешевых источников энергии, которые можно быстро ввести в эксплуатацию, привел к поиску новых технологий, направленных на получение альтернативных видов топлива. Украина имеет достаточные запасы угля, даже при условии интенсивной добычи, что дает возможность обеспечить энергетические потребности страны на длительный период. Решение проблемы перевода тепло- и энергогенерирующих предприятий с газа или мазута на твердое топливо невозможно без учета экологических аспектов

такого перехода. Одним из принципиально важных решений в этой области является водоугольное топливо (ВУТ), к преимуществам которого относится повышенная реакционная способность по сравнению с исходным углем, меньшая температура воспламенения, высокая степень выгорания горючей массы топлива, кроме того, при его сжигании обеспечиваются допустимые уровни выбросов загрязняющих веществ [1, 2].

Сложность получения водоугольных суспензий (ВУС) на основе антрацита связана с тем, что он имеет высокую плотность ($\rho = 1,53 - 1,90 \text{ г}/\text{см}^3$) и более упорядоченную структуру поверхности по сравнению с другими марками углей, а также наименьшее количество активных центров на его поверхности. Основной проблемой при создании ВУТ на основе антра-

Характеристика ВУС на основе антрацита ($C_t = 70\%$, $C_d = 1\%$)

№ № п/п	Состав ВУС, % (мас.)	Вязкость η , Па·с	τ , Па	S_y , сут	pH раствора	pH ВУС
1	70 % А + 1 % (Осн + 1 % УЩР) + H ₂ O	0,19	1,79	0,042	12,2	10,0
2	70 % А + 1 % (Осн + 1 % ЛСТСа) + H ₂ O	0,53	4,78	0,042	11,8	9,2
3	70 % А + 1 % (Осн + 1 % ПАА) + H ₂ O	0,73	6,57	1	12,1	9,9
4	70 % А + 1 % (Осн + 1 % ПМЦ) + H ₂ O	1,06	9,55	2	12,1	11,1
5	70 % А + 1 % (Осн + 1 % КМЦ) + H ₂ O	1,33	11,94	7	12,3	11,3
6	70 % А + 1 % (Осн + 1 % ПЭК) + H ₂ O	1,46	13,13	7	12,3	10,7

Примечание. 69 % ЛСТСа + 30 % NaOH — основа. S_y — седиментационная устойчивость, τ — напряжение сдвига.

цита является его седиментационная и агрегативная неустойчивость. К наиболее эффективным подходам по регулированию структурно-реологических свойств и повышению стабильности ВУТ можно отнести уменьшение сил взаимодействия между частицами за счет модифицирования их поверхности с помощью эффективных диспергирующих и стабилизирующих реагентов, достижения бимодального гранулометрического состава, технологии приготовления [3].

Исследование проводили, используя антрацит зольностью $A_d = 10,2\%$ и влажностью $W = 9\%$. Для получения ВУС уголь подвергали механо-химической обработке в щековой дробилке до размера 0–3 мм, затем измельчали системы в одинаковых условиях методом мокрого помола в шаровой мельнице рабочим объемом 2 дм³. В качестве реагентов — регуляторов реологических свойств ВУТ — применяли лигносульфонат натрия (ЛСТСа), гидроксид натрия (NaOH), лигносульфонат кальция (ЛСТСа), углешелочной реагент (УЩР), полиакриламид (ПАА), карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ), полиметилцеллюлозу (ПМЦ), полиэфиркарбоксилат (ПЭК). В качестве дисперсионной среды использовали дистиллированную воду. Основные реологические параметры водоугольных суспензий: эффективная вязкость (η_{eff} , Па·с), напряжение сдвига (τ , Па) определяли на приборе «Rheotest'2» с помощью коаксиальных гладких цилиндров измерительной системы S/S_2 при скоростях сдвига $D_r = 1,0–437,4\text{ c}^{-1}$.

Эффективность действия применяемых химических добавок определяли при соотношениях концентраций твердой фазы (C_t , % (мас.)), дисперсионной среды и химических реагентов (C_d , % (мас.)), при которых системы обладают максимальной концентрацией твердой фазы, текучестью и наименьшей вязкостью. Таким образом, получены дисперсные системы с содержанием угля $C_t = 70\%$ и концентрацией добавки на массу твердого $C_d = 1\%$ при скорости сдвига $D_r = 9\text{ c}^{-1}$ со следующими характеристиками, представленными в таблице.

Из нее видно, что при концентрации твердой фазы $C_t = 70\%$ с указанными добавками наиболее седиментационно устойчивой является система, в которой применялись добавки КМЦ, ПЭК, а при использовании УЩР и ЛСТСа образуется плотный осадок и дальнейшее применение их нецелесообразно. Несмотря на то, что в системе № 4 образуется незначительный осадок, после гомогенизации суспензия восстанавливает свои свойства, вязкость такой дисперской системы не превышает 1,5 Па·с при скорости сдвига $D_r = 9\text{ c}^{-1}$.

Кривые течения ВУС на основе антрацита (рис.1) свидетельствуют о том, что при использовании УЩР система ведет себя подобно ньютоновским жидкостям — наблюдается линейная зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига, но при этом стабильность такой системы равна 1 ч. При применении других химических реагентов (кривые 2, 3) зависимости имеют вид вогнутых линий во всем диапазоне изменения D_r , что характерно для псевдопластичных жидкостей. В случае использования КМЦ, ПМЦ и ПЭК все кривые течения ВУС при $C_t = 70\%$ (кривые 4–6) имеют вогнутый вид, то есть проявляют псевдопластический характер течения, но обладают более высокой стабильностью, по сравнению с УЩР.

Зависимость вязкости от напряжения сдвига для ВУС, модифицированных УЩР, ПАА, ЛСТСа, на основе антрацита с концентрацией твердой фазы $C_t = 70\%$ показана на рис.2; вязкость уменьшается с ростом напряжения сдвига. При использовании реагентов ПАА и ЛСТСа структура ВУС легко разрушается и достигает ньютоновского характера течения (кривые 2, 3). С применением УЩР структура ВУС разру-

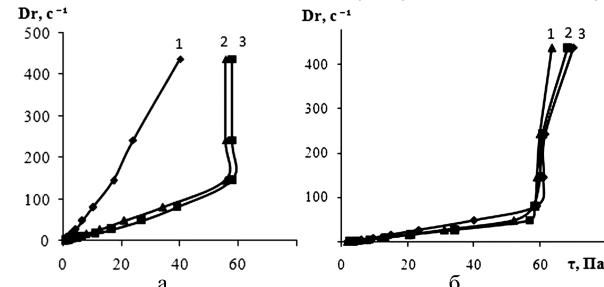


Рис.1. Кривые течения водоугольных суспензий на основе антрацита $C_t = 70\%$ с добавлением 1 % от массы твердого химических реагентов к основе 69 % ЛСТСа + 30 % NaOH в таком соотношении: 1 — 1 % УЩР; 2 — 1 % ПАА; 3 — 1 % ЛСТСа (а), 1 — 1 % ПМЦ; 2 — 1 % КМЦ; 3 — 1 % ПЭК (б).

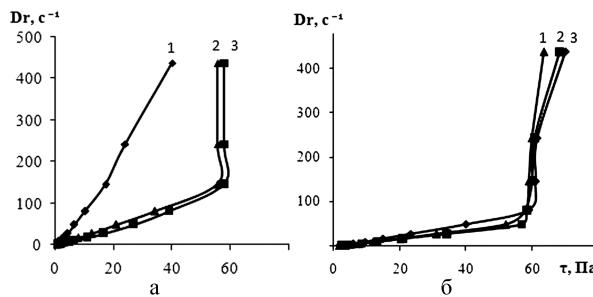


Рис.2. Зависимость эффективной вязкости ВУС на основе антрацита $C_T = 70\%$ с добавлением химических реагентов к основе (69 % ЛСТNa + 30 % NaOH) в данном соотношении от напряжения сдвига: 1 – 1 % УЦР; 2 – 1 % ПАА; 3 – 1 % ЛСТСа. (а), 1 – 1 % ПМЦ; 2 – 1 % ПЭК; 3 – 1 % КМЦ (б).

шается медленно и не достигает ньютоновского участка течения (кривая 1). Характер зависимости вязкости от напряжения сдвига ВУС, содержащих КМЦ, ПЭК и ПМЦ, свидетельствует о том, что образуется достаточно прочная коагуляционная структура, которая не поддается быстрому разрушению во всем диапазоне скоростей сдвига $D_g = 1,0-437,4 \text{ c}^{-1}$. Это, по-видимому, способствует хорошей стабилизации дисперсной системы за счет формирования структурной сетки из полимерных звеньев реагентов и связывания молекул воды внутри пространственного каркаса между частицами угля [4].

На основании данных таблицы можно сделать вывод, что pH среды также влияет на стабильность и текучесть суспензий антрацита, так как щелочь при механо-химической обработке угля подготавливает поверхность к лучшему присоединению других реагентов. В случае применения реагентов УЦР, ПАА, ЛСТСа pH ВУС по сравнению с pH раствора реагента незначительно уменьшается, но системы при этом нестабильны. Это связано, видимо, с тем, что реагенты-стабилизаторы не взаимодействуют в значительной мере с поверхностью [5]. При

введении в систему реагентов КМЦ, ПМЦ и ПЭК суспензии становятся более стабильными.

Так как в антраците доминируют $\pi-\pi$ -взаимодействия, между плоскими кластерами в структурных звеньях жестко удерживаются ароматическими кольцами, поэтому в его структуре наличие функциональных групп незначительно и взаимодействие лигносульфонатов и стабилизаторов с поверхностью частиц антрацита меньше по сравнению с углами других марок (Г, Д, Б) [6].

Таким образом, проведенные исследования показали, что использование добавок КМЦ, ПМЦ, ПЭК дает возможность достигать необходимой текучести системы и одновременно высокого содержания твердой фазы ВУС на основе антрацита. С помощью механо-химической активации и структурирования дисперсионной среды получены ВУС с $C_T = 70\%$ и вязкостью, не превышающей 1,5 Па·с; стабильность таких систем составляет 7 сут.

Список литературы

- Гребинников В.П., Гусев С.М. Современное состояние мировой угольной промышленности // Уголь. – 2002. – № 1. – С. 22–28.
- Решетняк А.А. Эффективность развития топливо-энергетического комплекса Украины. – Киев : Наук. думка, 1991. – 124 с.
- Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. – М. : Химия, 1988. – 256 с.
- Meikap B.C., Purohit N.K., Mahadevan V. Effect of microwave pretreatment of coal for improvement of rheological characteristics of coal-water slurries // J. of Colloid and Interface Sci. – 2005. – Vol. 281. – P. 225–235.
- Nishino J. Adsorption of water vapor and carbon dioxide at carboxylic functional groups on the surfaceal // Fuel'80. – 2001. – Р. 757–764.
- Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. – М. : Химия, 1980. – 319 с.

Поступила в редакцию 06.05.10

Water and Coal Fuel on Anthracite Basis

*Makarova K.V.¹, Savinskiy D.P.¹,
Makarov A.S.¹, Egurnov A.I.²*

¹ The Institute of Colloid Chemistry and Chemistry of Water of NASU, Kiev

² Closed JSC «ANA-TEMS», Dnepropetrovsk

Rheological properties of high concentrated suspension on anthracite basis are investigated. The advantages of such anthracite hydrosuspensions reagents-stabilizers as carboxymethylcellulose, polymethylcellulose, poliethircarboxyllate application are the required fluidity, water and coal fuel sedimentational and aggregative stability achievement. The influence of dispersion environment acid-base behavior on anthracite suspensions stability is considered.

Key words: water and coal fuel, anthracite, reagents-stabilizers.

Received May 6, 2010