

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПОСОБОВ СНИЖЕНИЯ ВЯЗКОСТИ ВОДОУГОЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Г.Р. МИНГАЛЕЕВА*, А.В. ГАЙНЕТДИНОВ**, Р.Р. ШАКИРОВ**,
Э.А. АХМЕТОВ**

*Казанский научный центр Российской академии наук

** Казанский государственный энергетический университет

Изучен механизм действия и исследовано влияние пластифицирующих веществ на реологические свойства суспензий, твердая фаза которых представлена монодисперсной и бифракционной угольной пылью. Приведены результаты экспериментальных исследований вязкости водоугольных топлив с содержанием Кузнецкого угля марки Т 60% (масс.), из которых мелкодисперсная фракция составляет 5% твердой фазы. Получена зависимость динамической вязкости водоугольных топлив от скорости сдвига с применением различных пластификаторов: каустическая и пищевая сода, сульфит натрия и лигносульфонат технический. Установлено, что наиболее эффективным из перечисленных пластификаторов является лигносульфонат технический.

Ключевые слова: водоугольное топливо, динамическая вязкость, пластификатор, бифракционный состав.

Введение

На сегодняшний день в нашей стране существуют тенденции к повышению цен на газовое и мазутное топливо. Это связано с быстрым уменьшением запасов нефтяных и газовых месторождений, которое происходит за последние несколько десятков лет в результате их массового использования. Таким образом, согласно Энергетической стратегии России до 2030 года, существующие тенденции предусматривают развитие угольной энергетики на базе новых экологически чистых технологий использования угля [1].

Как известно, начиная с 80-х годов прошлого века, угольное топливо было в значительной мере замещено природным газом и мазутом по причине низких экологических характеристик угля и высокой цены, обусловленной большой долей в его себестоимости транспортной составляющей (более 50 %) [2]. В настоящее время возобновился интерес к такой известной, и в то же время малоизученной, технологии использования угля, как приготовление водоугольных топлив (ВУТ) [1].

ВУТ – это альтернативный вид топлива, представляющий собой суспензию, дисперсной фазой которой является уголь с массовой долей 60–75%, а дисперсионной средой – вода с долей 25–40% от общей массы [3,4]. ВУТ обладает большей реакционной способностью, чем исходный уголь, и высокой степенью выгорания горючей массы. При его сжигании значительно снижается количество выбросов оксидов серы, азота, монооксида углерода, ароматических канцерогенов, сажи и пыли [5].

Транспортировка ВУТ осуществляется по трубопроводам. Суспензия транспортируется на большие расстояния в несколько сотен километров, что создает серьезные проблемы, связанные с высокой вязкостью, которые оказывают большое влияние на требуемую мощность для перекачивания ВУТ.

Для безопасной и экономичной эксплуатации трубопроводной системы и насосных установок необходимо рассмотреть реологические характеристики суспензии, которые имеют существенное значение при транспортировке, и выявить возможные способы улучшения данных характеристик с целью их промышленного внедрения [6, 7].

Теоретическая часть

Реологические свойства дисперсных систем регулируются путем воздействия на контактные взаимодействия между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой. В качестве основных способов могут быть рассмотрены следующие: приготовление ВУТ бифракционного состава и добавление различных веществ в качестве пластификаторов.

Вопросу влияния состава угольной пыли на динамическую вязкость ВУТ посвящено значительное количество публикаций, например [8], в том числе и работы авторов [9,10]. Были исследованы реологические характеристики водоугольного топлива с бифракционным составом угольной пыли и различными размерами частиц крупной и мелкой фракции на основе разработанной ранее математической модели, в которой учитывалось отношение крупных и мелких частиц дисперсной фазы водоугольной суспензии и определялось влияние этого параметра на вязкость и предел текучести суспензии. Накопленный материал экспериментальных исследований по реологии ВУС позволяет сделать выводы, что в дисперсных системах, содержащих частицы с сильно отличающимися размерами, происходит понижение как вязкости, так и предела текучести. Причина этого явления состоит в том, что поверхность крупной частицы в первом приближении можно принять за плоскую поверхность, и сила притяжения в этом случае по величине в два раза больше, чем сила в случае взаимодействия двух сферических частиц одного радиуса. Вследствие этого мелкие частицы буквально прилипают к поверхности крупных частиц. Далее при приложении сдвигового усилия происходит разрыв связей только между мелкими частицами, прилипшими к поверхности различных крупных частиц, которые образуют некоторую структуру.

В случае применения химических реагентов для регулирования реологических свойств дисперсных систем обычно имеет место адсорбционное модифицирование поверхности с проявлением электростатического фактора, влияющего на процессы структурообразования [11]. Опыт применения пластифицирующих веществ показывает возможность уменьшения динамической вязкости до 5 раз.

В связи с тем, что различные способы снижения вязкости, как свидетельствуют теоретические и экспериментальные исследования, могут дать аналогичный результат, выбор того или иного способа снижения вязкости должен основываться на результатах сравнительного анализа для конкретного типа ВУТ, что и является целью настоящей работы.

Рассмотрим некоторые результаты, полученные отечественными и зарубежными исследователями, по снижению вязкости ВУТ при применении пластифицирующих добавок различного типа.

Пластифицирующие добавки являются поверхностно-активными веществами (ПАВ), для которых разработаны различные классификации, в том числе и по физико-химическому механизму их воздействия на поверхность раздела фаз и дисперсную систему в целом [12]. Для снижения вязкости суспензий наиболее пригодны так называемые диспергаторы, действие которых основано на сильном понижении поверхностного натяжения жидкости на межфазной границе, что обеспечивает образование гидратного слоя на поверхности частиц и препятствует их агрегированию.

По химическому строению, для использования в качестве пластифицирующих добавок, выделяются органические ПАВ с дифильными молекулами, то есть содержащими, наряду с полярными (функциональными) гидрофильными группами, также углеводородные радикалы. Такие ПАВ делят на анионные, катионные, амфолитные и неионогенные. В основном в мире производятся анионные ПАВ, на долю которых приходится не менее 60% мирового производства, до 30% составляют неионогенные ПАВ, около 10% – катионные и доли процента – синтетические амфолитные ПАВ [12].

Анионные ПАВ (АПАВ) представляют собой органические соединения, диссоциирующие в воде и образующие анион с длинным углеводородным радикалом, который является поверхностно-активным, и при этом катион не активен. К данной группе относятся соли карбоновых кислот, алкиларилсульфонаты, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, фосфаты и др.

Катионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием развитого органического катиона, который является поверхностно-активным. В данную группу входят алифатические и ароматические амины и их соли, четырехзамещенные аммониевые основания, производные пиридина и др.

Амфолитные ПАВ – это соединения, содержащие в составе молекул как кислотную (чаще всего карбоксильную), так и основную группу (обычно аминогруппу разных степеней замещения). В зависимости от pH среды они проявляют свойства как катионных ПАВ, так и анионных, а также могут вести себя как неионогенные соединения. К этому типу относятся многие природные вещества, включая все аминокислоты и белки.

Неионогенные ПАВ (НПАВ) – это растворимые как в кислой, так и в щелочной среде соединения, не диссоциирующие в воде. Это продукты присоединения окиси этилена к веществам с развитыми углеводородными радикалами, а именно оксиэтилированные первичные и вторичные жирные спирты, полиэтиленгликолевые эфиры жирных кислот, оксиэтилированные алкилфенолы и др.

Все пластифицирующие добавки, в соответствии с классификацией ГОСТ 24211-2003, по величине пластифицирующего эффекта подразделяются на четыре разновидности:

- пластифицирующие добавки 1-й группы – суперпластификаторы (СП);
- пластифицирующие добавки 2-й группы – сильнопластифицирующие;
- пластифицирующие добавки 3-й группы – среднепластифицирующие;
- пластифицирующие добавки 4-й группы – слабопластифицирующие.

Действие пластифицирующих добавок, например, лигносульфонатов (ЛСТ, ЛСТМ и др.), связано, прежде всего, с диспергирующими и дефлокулирующими способностями этих добавок как поверхностно-активных веществ.

В статье Д.П. Савицкого [5] получены результаты исследования реологического поведения водоугольных суспензий в присутствии трех видов анионных поверхностно-активных веществ и неионогенных блоксополимеров оксида этилена-пропилена. Была достигнута вязкость 0,38 Па·с суспензии с содержанием угольной пыли 62% (масс.) при скорости сдвига 81 с^{-1} .

В работе [3] при добавлении формальдегида нафталина сульфоната натрия в суспензию с содержанием пыли полубитоминозного угля 65 % при скорости сдвига 100 с^{-1} вязкость составила порядка 0,7 Па·с.

Авторы статьи [13] показали, что с применением полиоксиэтилированного сорбитол олеата *Rokwinol 60* в качестве пластифицирующего агента для ВУТ с долей

угольной пыли 55% возможно получение значений вязкости до 0,1 Па·с при скорости сдвига 50 с⁻¹.

Обобщенные сравнительные данные для различных ПАВ, применяемых для снижения вязкости ВУТ, приведены в таблице.

Таблица

Характеристики ПАВ для снижения вязкости ВУТ

Наименование	Химическая формула, состав	Тип	Цена, руб/кг	Влияние на динамическую вязкость ВУТ (значения в Па·с)	Источник
Лигно-сульфонат технический		АПАВ	25-35	увеличение от 0,23 до 0,33 и снижение до 0,28	—
Сульфомеламинформальдегид		АПАВ	200-250	—	[5]
Сульфированный нафталинформальдегид		АПАВ	50-80	—	[5]
Блоксополимеры оксида этилена и пропилена ОЭ-ОП		НПАВ	400-600	—	[5]
Triton X-100	 $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ с $n = 9-10$	НПАВ	450-550	от 0,114 до 0,087 и обратно до 0,105	—
Rokwinol 60	$C_{64}H_{124}O_{26}$	НПАВ	500-700	от 0,7 до 0,08	[13]
Сода каустическая	NaOH	основание	20-30	от 4,16 до 0,49	—
Сода пищевая	 $NaHCO_3$	соль	10-20	от 2,72 до 0,43	—

Сульфит натрия	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}=\text{S}=\text{O} \end{array} \right]^{2-} \left[\text{Na}^+ \right]_2$ Na_2SO_3	вос- стано- витель	50-70	от 1,49 до 0,31	—
----------------	--	--------------------------	-------	--------------------	---

В данной работе выполнено экспериментальное исследование воздействия различных пластифицирующих веществ на реологические характеристики ВУТ моно- и бифракционного состава. Причем совмещение способов снижения вязкости может не дать синергетического эффекта.

Эффективность использования ВУТ бифракционного состава исследовалась авторами ранее [9,10], и были выявлены оптимальные соотношения крупной и мелкой фракции твердой фазы для Кузнецкого угля марки Т. Остановимся более подробно на рассмотрении механизма и эффективности действия различных ПАВ.

Для описания механизма действия ПАВ в водоугольных суспензиях воспользуемся аналогией действия пластифицирующих добавок, регулирующих реологические свойства бетонных и растворных смесей [14].

Твердое вещество в дисперсной системе, какой является водоугольная суспензия, представляет собой отдельную фазу. Зерна угля имеют размеры от десятков до сотен микрометров. При этом чем меньше размер частиц, тем больше их удельная поверхность. Вода должна равномерно распределиться на огромной поверхности. Однако вода обладает значительным поверхностным натяжением, которое препятствует ее растеканию по поверхности.

Вводя в воду небольшие количества ПАВ, удастся существенно снизить поверхностное натяжение воды на границе раздела фаз, тем самым облегчить ее распределение на поверхности твердых тел за счет улучшения смачиваемости поверхности (т.е. проявляются гидрофильные свойства добавки). Кроме того, введение в дисперсную систему добавок ПАВ приводит к нейтрализации на ней разноименных зарядов и пептизации, т.е. диспергированию флоккул, образованных частицами угля. В результате и проявляется эффект пластификации – снижение динамической вязкости суспензии.

Наиболее распространенными ПАВ с ярко выраженными пластифицирующими свойствами являются добавки на базе отходов или побочных продуктов целлюлозно-бумажной промышленности (сульфитно-спиртовая барда, сульфитно-дрожжевая бражка, лигносульфонат технический) и суперпластификаторы (С-3, 10-03, МФАС-100П и др.).

Введение в ВУТ ПАВ гидрофильного типа повышает молекулярное сродство частиц угля к воде, а также способствует образованию адсорбционных оболочек водного раствора на поверхности частиц угольной пыли. Адсорбируясь на зернах угля и поверхности гидратных новообразований, ПАВ проявляют себя не только как пластификаторы, но и как замедлители структурообразования.

Замедление структурообразования в присутствии большинства добавок ПАВ происходит в результате уменьшения диффузии воды через адсорбционную оболочку. Скорость гидратации твердых частиц в присутствии ПАВ зависит от химического состава добавки и ее концентрации. Технические лигносульфонаты, как правило, существенно замедляют гидратацию угля. В тоже время некоторые СП обладают прямо противоположным свойством.

Одним из специфических процессов взаимодействия гидрофильных добавок пластифицирующего типа с углем является пептизация, в результате которой удельная поверхность угля существенно возрастает. Одновременно с этим возрастает и седиментационная устойчивость суспензий, что приводит к уменьшению водоотделения ВУТ. Однако проявление отмеченной выше особенности ПАВ зависит от их концентрации.

При малых дозировках ПАВ гидрофильного типа наблюдается усиленная пептизация флокулированных агрегатов угольных зерен вследствие образования адсорбционных слоев и усиленное диспергирование зерен в процессе их гидратации. Вследствие увеличения числа частиц в единице объема и неполной их стабилизации происходит сетчатая коагуляция угольных частиц и гидратных новообразований с возникновением структурированной системы. В результате водоудерживающая способность системы повышается. При введении добавок в больших дозировках все частицы твердой фазы покрываются коллоидно-адсорбционными слоями молекул ПАВ. В результате затрудняется доступ воды к поверхности гидратирующегося угля, что приводит к замедлению гидратации и структурообразования.

Механизм действия анионных (АПАВ) и неионогенных (НПАВ) поверхностно-активных веществ существенно различается.

При адсорбции на гидрофобных участках поверхности частиц угля АПАВ ориентируются таким образом, чтобы полярные группы были направлены в сторону воды. На гидрофильных участках адсорбция АПАВ происходит в обратном порядке, и полярные группы ориентируются к поверхности.

Механоактивация угля в процессе диспергирования способствует образованию новых реакционноспособных участков поверхности, которые преимущественно являются гидрофобными. Применение НПАВ в качестве реагента понизителя вязкости обеспечивает хорошее смачивание не только гидрофобных, но и гидрофильных поверхностей за счет дифильности структуры полимера. В итоге поверхность угля покрывается адсорбционным слоем блоксополимера, который обеспечивает формирование структурно-механического барьера против сцепления частиц. Это дает возможность повысить концентрацию твердого вещества в суспензии с сохранением низких значений эффективной вязкости [5].

Экспериментальная часть

Для проведения сравнительного анализа различных способов снижения вязкости ВУТ были проведены экспериментальные исследования.

Пробы ВУТ готовили на основе Кузнецкого тощего угля и исследовали на экспериментальной установке, схема которой показана на рис. 1. Экспериментальная установка позволяет получить крупнодисперсную угольную пыль (размер частиц около 125 мкм) при помощи вибрационной мельницы 2 и мелкодисперсную (размер частиц около 10 мкм) в мельнице-активаторе 9.

Приготовление проб ВУТ проводилось следующим образом. Дробленый уголь из бункера 1 направлялся на измельчение в вибрационную мельницу 2. Полученная угольная пыль просеивалась на отдельные фракции на вибростенде 15, состоящем из пяти сит с размерами ячеек 0,2; 0,125; 0,09; 0,063; 0,05 мм. Частицы нужного размера отделялись и направлялись в бункер 3 для хранения. На весах 4 крупнодисперсная пыль взвешивалась и подавалась в сборную емкость 14 для смешения с мелкодисперсной пылью. Мелкодисперсная пыль получалась размолом в мельнице 9 угля, поступающего из бункера 8. Определение размера частиц проводилось с помощью электронного микроскопа 13, затем частицы взвешивались. После смешения мелко- и крупнодисперсной фракции в емкости 14 угольная пыль подавалась в

смеситель 6, в который дозировались вода из мерной емкости 5 и пластифицирующая добавка. Вязкость полученной смеси определялась с помощью ротационного вискозиметра 12 марки RM 100.

Были исследованы водоугольные суспензии с содержанием угольной пыли 60% (масс.). Угольная пыль состояла в первом случае из одной фракции, которая представляла собой остаток на сите 125 мкм и во втором случае – из двух фракций: крупная фракция – 125 мкм, мелкая фракция состояла из частиц со средним диаметром 10 мкм, который определяли при помощи микроскопа. Содержание мелких частиц в ВУТ бифракционного состава составляло 5 % от массы угольной пыли. Динамическую вязкость суспензий определяли в диапазоне скоростей сдвига от 2,01 до 303,70 с^{-1} . После статистической обработки определяли средние значения по результатам трех измерений.

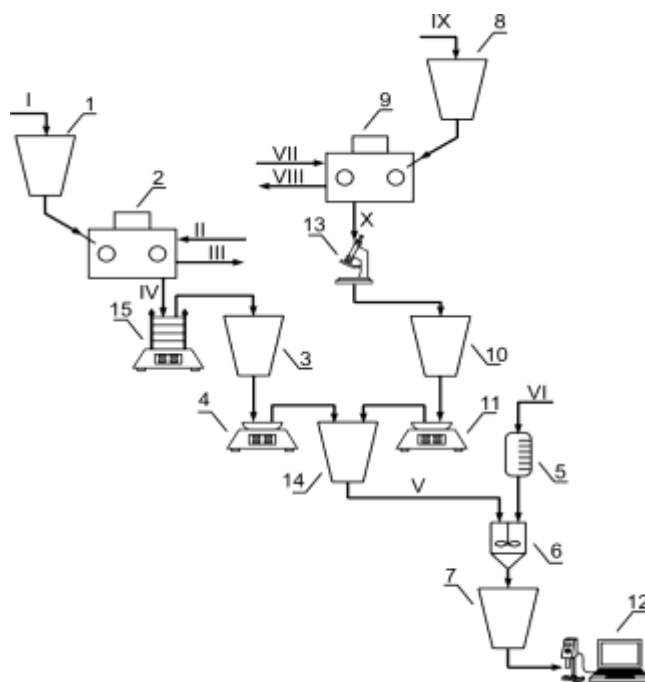


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментального стенда для приготовления ВУТ и исследования его реологических свойств: 1, 8 — бункер-питатель; 2 — вибрационная мельница; 3, 10 — бункер для пыли; 4, 11 — весы; 5 — мерная емкость; 6 — смеситель; 7 — бункер хранения; 9 — мельница-активатор; 12 — ротационный вискозиметр; 13 — микроскоп; 14 — сборная емкость; 15 — вибростенд; I — дробленый уголь; II — подача охлаждающей воды; III — отвод охлаждающей воды; IV — угольная пыль; V — угольная пыль на смешение; VI — вода для приготовления ВУТ; VII — дробленый уголь; VIII — молотый уголь

Основные результаты

На рис. 2 представлены результаты исследований в виде зависимостей динамической вязкости ВУТ от скорости сдвига в диапазоне от 12,05 до 148,80 с^{-1} .

Результаты исследований показали, что при отсутствии пластификаторов происходит значительное уменьшение динамической вязкости ВУТ от 3,86 до 1,39 Па·с при значениях скорости сдвига от 12,05 до 50,62 с^{-1} .

Различные пластификаторы имеют заметно большее воздействие на вязкость при низких скоростях сдвига. При добавлении каустической и пищевой соды значения

вязкости ВУТ практически не отличаются друг от друга и имеют одинаковый характер изменения от 1,2 до 0,6 Па·с на всем диапазоне скоростей сдвига.

В наибольшей степени отличаются показатели для ВУТ, пластификаторами в которых являются сульфит натрия и лигносульфонат технический. При скорости сдвига $12,05 \text{ с}^{-1}$ значения вязкости составляют 0,65 и 0,32 Па·с, что соответствует минимальным значениям при низких скоростях сдвига.

По сравнению с приготовлением ВУТ бифракционного состава применение пластификаторов более эффективно.

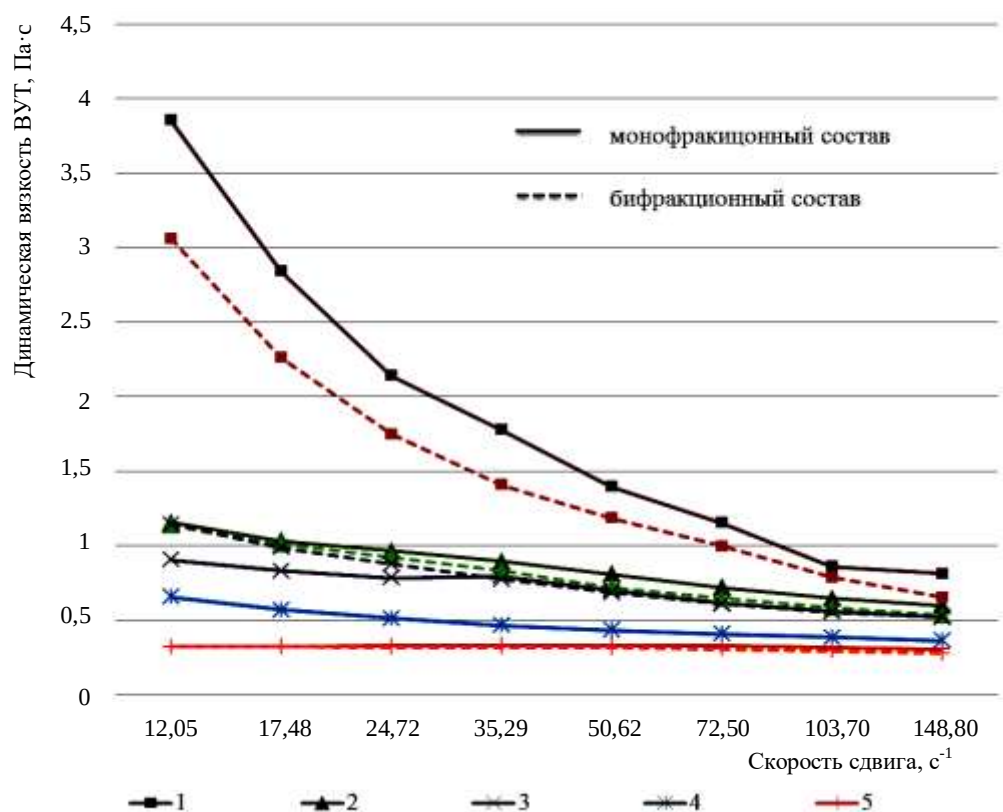


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости ВУТ монофракционного и бифракционного состава от скорости сдвига при отсутствии и наличии различных веществ в качестве пластификаторов:
1 — отсутствует; 2 — сода каустическая; 3 — сода пищевая; 4 — натрия сульфит;
5 — лигносульфонат технический

Заключение

Так как транспортировка ВУТ осуществляется при скорости сдвига примерно $10\text{--}15 \text{ с}^{-1}$ [15], соответствующей скоростям движения ВУТ в трубопроводах $0,2\text{--}0,5 \text{ м/с}$, можно сделать вывод о том, что наиболее эффективным пластификатором будет служить лигносульфонат технический. Таким образом, чтобы определить целесообразность применения того или иного способа понижения вязкости ВУТ, необходимо провести технико-экономический анализ и в дальнейшем осуществить исследование возможности его промышленного внедрения, учитывая все остальные факторы.

Summary

The mechanism of action and the effect of plasticizing agents on the rheological properties of the suspensions, the solid phase of which is represented monodisperse and bifractional coal dusts have been studied. The results of experimental studies of the viscosity of coal-water fuel with the content of the Kuznetsk coal brand T 60% (wt.), the fine fraction of which is 5% solids have been given. The dependence of the dynamic viscosity of coal-water fuel shear rate using different plasticizers: soda and baking soda, sodium sulphite and technical lignosulfonate have been obtained. It was found that the most effective of these plasticizers is technical lignosulfonate.

Key words: hydrocarbon fuel, dynamic viscosity plasticizer, bifractional composition.

Литература

1. Энергетическая стратегия России на период до 2030 года / Утверждена Распоряжением Правительства РФ от 13 ноября 2009 г. № 1715-р.
2. Гайнетдинов А.В., Шакиров Р.Р., Ахметов Э.А. Способы транспортировки каменного угля // XII межд. науч.-технич. конф. «Современные научно-технические проблемы теплоэнергетики»: сб. мат. док. Саратов: СГТУ, 2014. С. 209-211.
3. Ongsirimongkol N., Narasingha M.H. Effects of stabilizing agents on stability and rheological characteristics of the highly-loaded coal-water slurry // International Journal of Chemical Engineering and Applications. February 2012. Vol. 3, No. 1. pp. 49-52.
4. Boylu F., Dinçer H., Ateşok G. Effect of coal particle size distribution, volume fraction and rank on the rheology of coal–water slurries // Fuel Processing Technology. No 85. 2004. pp. 241– 250.
5. Савицкий Д.П. Реологические свойства водных суспензий угля в присутствии анионных ПАВ и блоксополимеров оксида этилена-пропилена // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2013. Т. 4. № 2. С. 211-218.
6. Sah B.K. Optimization of amount of additives to minimize relative viscosity of coal-water slurry // IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC) ISSN: 2278-5736, pp. 58-62.
7. Meikap B.C., Purohit N.K., Mahadevan V. Effect of microwave pretreatment of coal for improvement of rheological characteristics of coal–water slurries // Journal of Colloid and Interface Science. 2005. P. 285.
8. Ходаков Г.С. Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование // Российский хим. журнал. 2003. Т. XLVII. №2. С. 33-44.
9. Мингалеева Г.Р., Ермолаев Д.В., Афанасьева О.В., Тимофеева С.С. Экспериментальное исследование вязкости водоугольной суспензии с бифракционным составом дисперсной фазы // Теплоэнергетика. 2012. № 6. С. 28–30.
10. Мингалеева Г.Р., Шамсутдинов Э.В., Ермолаев Д.В. и др. О механизме влияния тонкодисперсной фракции угля на реологические свойства водоугольных топлив // Химия и технология топлив и масел. 2013. №6. С.3-7.
11. Макарова Е.В., Макаров А.С., Савицкий Д.П., Боровик Н.И. Влияние концентрации водорастворимых полимеров на реологические свойства водоугольных суспензий антрацита // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2014. Т. 5. № 2. С. 236-240.
12. Щукін Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. шк., 2004. 445 с.
13. Ślaczka A., Piszczynski Z. Effect of selected additives on the stability and rheology of Coal-Water Slurry Fuels (CWSF) // Gospodarka surowcami mineralnymi. 2008. Т.4. pp. 363-373.
14. Изотов В.С., Соколова Ю.А. Химические добавки для модификации бетона. Казань: Издательство «Палеотип», 2006. 244 с.
15. Урьев Н. Б. Текучесть суспензий и порошков. М.: Химия, 1992. 256 с.

Поступила в редакцию

18 мая 2015 г.

Мингалеева Гузель Рашидовна – д-р техн. наук, заведующая лабораторией моделирования систем производства энергии (МСПЭ) Казанского научного центра РАН. Тел: 8(917)2768769. E-mail: mingaleeva-gr@mail.ru.

Гайнетдинов Айдар Валерьевич – магистрант кафедры «Промышленная теплоэнергетика» (ПТЭ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). Тел: 8(937)6130780. E-mail: aydarikrbli@mail.ru.

Шакиров Ришат Ринатович – магистрант кафедры «Промышленная теплоэнергетика» (ПТЭ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). Тел: 8(937)7731182.

Ахметов Эдуард Адгамович – канд. техн. наук, доцент кафедры «Промышленная теплоэнергетика» (ПТЭ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). Тел: 8(987)2967162.