

<sup>1</sup>\*Н.Е. Бектурганова, <sup>2</sup>М.Ж. Керимкулова, <sup>2</sup>К.Б. Мусабеков, <sup>3</sup>Ж.Ж. Кусаинова

Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева<sup>1</sup>, Казахстан, г. Алматы

Казахский национальный университет имени аль-Фараби<sup>2</sup>, Казахстан, г. Алматы

<sup>3</sup>Казахский национальный медицинский университет им.С.Асфендиарова, Казахстан, г. Алматы

E-mail: \*bektur\_n@mail.ru

### Способ получения композиционного водоугольного топлива

*Исследована стабилизация 30%-ной водоугольной суспензий композициями полимер/поверхностно-активное вещество. Определены ее реологические, адсорбционные и теплофизические свойства. Установлено, что полученная стабильная суспензия обладает низкими значениями вязкостных характеристик и не уступает по теплофизическим свойствам сухому углю.*

**Ключевые слова:** водоугольные суспензии, реологические свойства, теплофизические свойства, вязкость суспензии.

### Введение

Развитая угледобывающая промышленность и большие запасы угля в стране позволяют использовать уголь в виде базового топлива, который обеспечивал бы потребность страны в топливе на десятки лет. Однако огромные масштабы добычи угля вызывают необходимость разработки мероприятий и создания новых процессов безотходной технологии. Альтернативой твердому топливу является жидкое топливо. Перевод угля в жидкое топливо – водоугольное топливо (ВУТ) – позволит не только улучшить экологическую обстановку в районе добычи, но и получить существенный экономический эффект [1-4].

Жидкий уголь получают путем измельчения угля до микронных фракций и смешения его с водой. Замена угля на ВУТ позволит отказаться от сложных дорогостоящих процессов обезвоживания и сушки угля, приготовления тонкоизмельченной угольной шихты на промышленных предприятиях.

Но, несмотря на такие преимущества водоугольного топлива, имеются ряд недостатков, среди которых наиболее важным является неустойчивость жидкого топлива. Из курса коллоидной химии [5] известно, что нарушение устойчивости, выпадение частиц в осадок и расслоение дисперсной системы происходят вследствие различия удельных весов дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды. Поэтому, с теоретической точки зрения, для приготовления ВУТ целесообразно применять фракции с одинаковыми (соразмерными) размерами частиц угля. Другим не менее важным способом повышения устойчивости водоугольной суспензии (ВУС) является добавка стабилизаторов (полимеры и поверхностно-активные вещества), уменьшающих коагуляцию (коалесценцию) частиц угля и выпадение их в осадок. В наших ранних работах [6-8] проведены исследования по стабилизации водоугольной суспензий на основе бурого угля Шубаркольского месторождения (Казахстан) полимерами (полиэтиленмин (ПЭИ), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ) и ПАВ (сульфанол, олеат и стерат натрия, оксиэтилированный алкилфенол (ОП-10), доцеилсульфат натрия (NaДДС)) различной природы. Показано, что роль стабилизирующих добавок, придающих устойчивость суспензии, заключается в образовании на поверхности частиц угля полимолекулярного адсорбционного слоя. Образование такого насыщенного адсорбционного слоя уменьшает действие сил сцепления и препятствует непосредственному соприкосновению и коагуляции частиц (структурно-механический фактор Ребиндера).

Представленная работа является продолжением ранних исследований, здесь представлены результаты исследований влияния композиций полимер-ПАВ на устойчивость 30% ВУС, в частности, композиции NaДДС и ПЭИ, ОП-10 и NaКМЦ.

Для стабилизации водоугольной суспензий смесями водорастворимых полимеров и поверхностно-активных веществ целесообразно предварительное изучение свойств смесей в водных растворах.

В связи с этим, в настоящей работе исследовано взаимодействие водных растворов NaДДС с катионным полимером ПЭИ и ОП-10 с анионным полимером NaКМЦ посредством измерения оптической плотности ( $D$ ) и приведенной вязкости ( $\eta_{\text{прив.}}$ ).

### Экспериментальная часть

Титрование растворов водорастворимых полимеров растворами ПАВ приводит к резкому снижению вязкости и некоторому росту оптической плотности (рисунок 1).

Движущей силой взаимодействия ПЭИ и NaДДС являются электростатические взаимодействия противоположно заряженных функциональных групп макромолекул, в то время как связывание NaКМЦ и ОП-10 осуществляется посредством гидрофобных взаимодействий и водородных связей.

Подтверждением вышесказанному являются результаты исследования электрокинетического потенциала данных систем (рисунок 2).

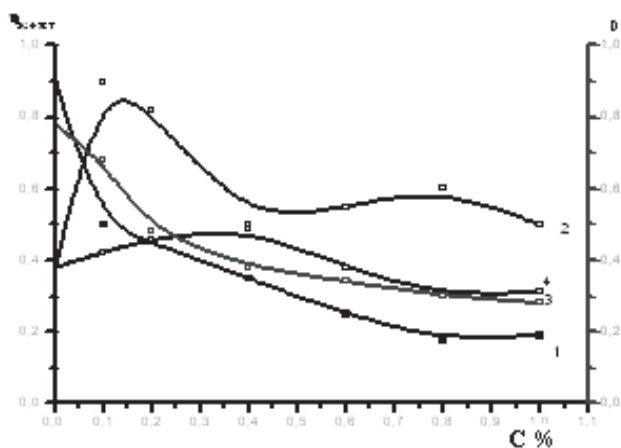


Рисунок 1 – Изменение приведенной вязкости (1,3) и оптической плотности (2,4) при титровании NaКМЦ раствором ОП-10 (1,2) и ПЭИ раствором NaДДС (3,4)

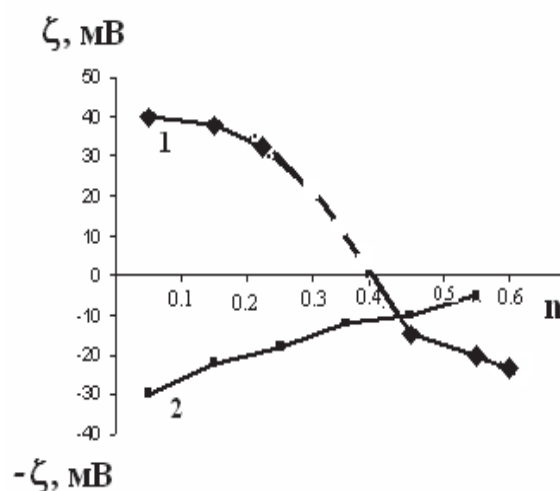


Рисунок 2 – Зависимость электрокинетического потенциала водных растворов ПЭИ/NaДДС (1) и NaКМЦ/ОП-10 от относительной концентрации ПАВ ( $n$ )

Из рисунка видно, что при титровании ПЭИ раствором додецилсульфата натрия положительный  $\zeta$ -потенциал полиэтиленimina сначала снижается, затем происходит перезарядка макромолекул полимера. Несколько иное действие оказывает оксиэтилированный алкилфенол на NaКМЦ. Это неионогенное ПАВ, значительно уменьшая отрицательный электрокинетический потенциал полимера, не приводит к его перезарядке. Это, вероятно, обусловлено стабилизацией системы гидрофобными взаимодействиями и водородными связями между атомами кислорода оксиэтилированных групп неионогенного ПАВ и карбоксильными группами NaКМЦ.

Таким образом, изучением реологических, оптических и электрохимических свойств систем ПЭИ/NaДДС и NaКМЦ/ОП-10 установлено образование сложных ассоциатов между полимерами и ПАВ.

Следующим этапом исследований явилось регулирование устойчивости суспензий Шубарковского угля в воде, используя смеси ПЭИ/NaДДС и NaКМЦ/ОП-10. Для достижения этой цели проведены исследования седиментационной устойчивости, вязкости, текучести и адсорбции ассоциатов полимер/ПАВ на поверхности частиц угля.

На рисунках 3,4 представлены кривые оседания. Данные показывают устойчивость системы до 1,5 суток в присутствии композиции ОП-10/NaКМЦ. Это объясняется гидрофилизацией поверхности угля вследствие адсорбции данной композиции.

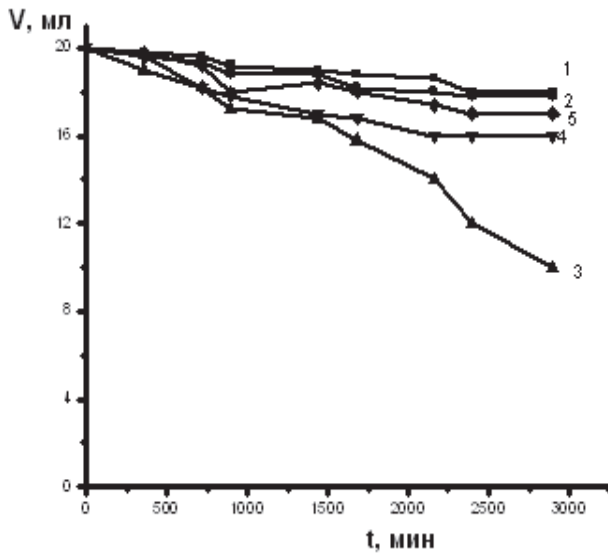


Рисунок 3 – Кинетические кривые оседания частиц Шубаркольского угля из его водных суспензий в присутствии ОП-10/NaКМЦ.  $C_{\text{NaКМЦ}}=0,8\%$ .  $C_{\text{ОП-10}}=0,1(1); 0,2(2); 0,4(3); 0,8(4); 1,0(5)$

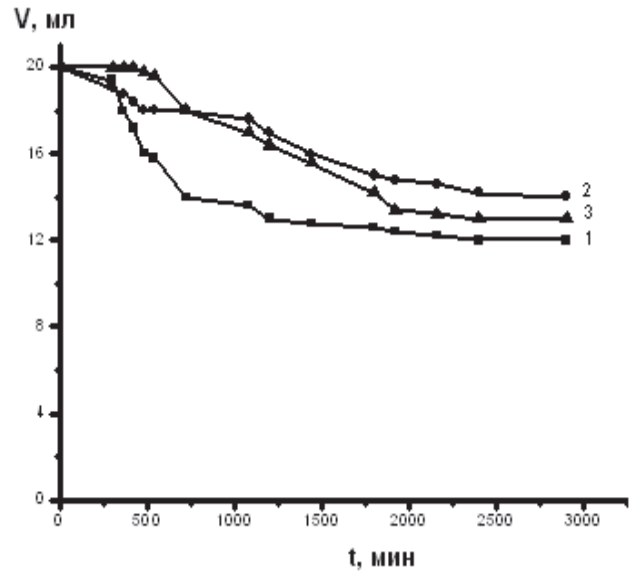


Рисунок 4 – Кинетические кривые оседания частиц Шубаркольского угля из его водных суспензий в присутствии NaДДС/ПЭИ.  $C_{\text{NaДДС}}=0,8\%$ .  $C_{\text{ПЭИ}}=0,4(1); 0,8(2); 1,0(3)$

Исследованиями реологических характеристик установлено, что влияние композиции ОП-10/NaКМЦ на вязкость и текучесть водоугольной суспензий проявляется сильнее, чем при композиции NaДДС/ПЭИ. При постоянной концентрации NaКМЦ увеличение содержания ОП-10 от 0,1% до 1,0% ведет к снижению  $\eta$  в 2 раза и росту  $1/\eta$  1,5 раза. Такое влияние этой композиции на реологические свойства суспензии угля можно объяснить тем, что ассоциат, адсорбируясь на поверхности угля, изменяет его гидрофильность и электрокинетический потенциал, в результате проявляется сильнейший фактор агрегативной устойчивости дисперсных систем – структурно-механический фактор Ребиндера.

Об этом же свидетельствуют и результаты исследования электрокинетического потенциала, представленные на рисунке 5.

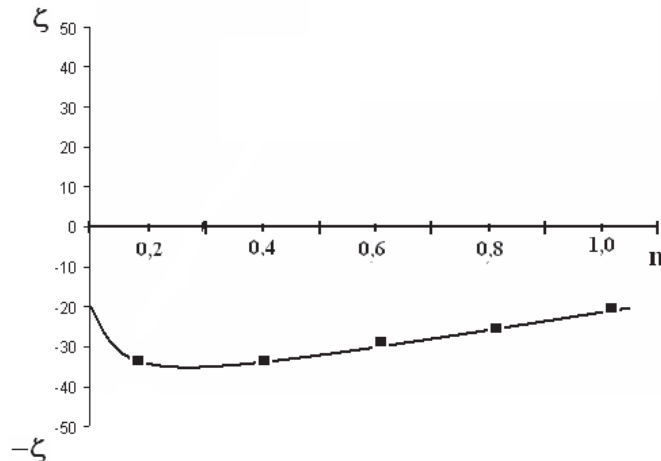


Рисунок 5 – Влияние композиции ОП-10/NaКМЦ на электрокинетический потенциал поверхности угля

Введение смеси ОП-10/NaКМЦ в суспензии угля ведет к некоторому увеличению отрицательного  $\zeta$ -потенциала угля. Эти данные говорят о возможности регулирования поверхностными свойствами угля композициями полимер/ПАВ.

Для применения водоугольной суспензий на практике были изучены такие важные теплофизические характеристики гидросуспензий Шубаркольского угля как теплоемкость ( $C$ ), коэффициент теплопроводности ( $\lambda$ ) и теплота сгорания ( $Q$ ). На рисунках 6-7 представлены зависимости  $C$  и  $\lambda$  различных образцов угля от температуры.

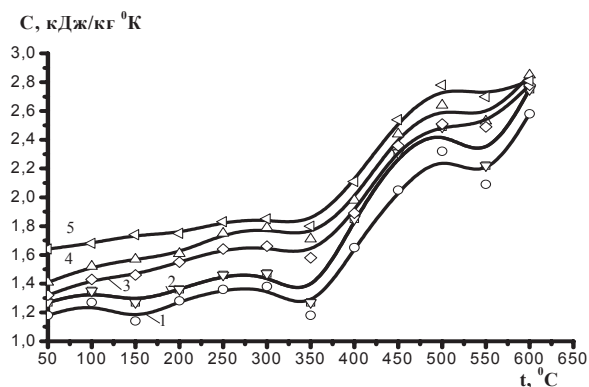


Рисунок 6 - Зависимость теплоемкости различных образцов угля от температуры: сухой уголь (1); 30% ВУС (2); ВУС+0,8%ОП-10(3); ВУС+1,0%NaKMЦ (4); ВУС+0,8% NaKMЦ/1,0% ОП-10 (5)

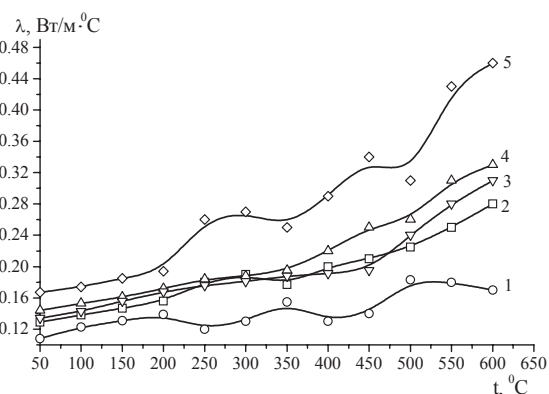


Рисунок 7 - Зависимость коэффициента теплопроводности различных образцов угля от температуры: сухой уголь (1); 30% ВУС (2); ВУС+0,8%ОП-10(3); ВУС+1,0%NaKMЦ (4); ВУС+0,8% NaKMЦ/1,0%ОП-10 (5)

Из рисунков видно, что теплоемкость увеличивается с ростом температуры. В интервале температур 300-400<sup>0</sup>С она изменяется пропорционально температуре, с дальнейшим ростом температуры теплопроводность резко возрастает. Это явление объясняется упорядочиванием структуры угля вследствие экзотермической реакции в данном температурном интервале.

Кривая же коэффициента теплопроводности сухого угля (рисунок 7) расположена ниже, чем кривые 30%-ных ВУС. При температурах выше 400<sup>0</sup>С  $\lambda$  резко возрастает.

С одной стороны, влияющим фактором, по-видимому, является зольность топлива, с изменением концентрации которой изменяется плотность угля. Вследствие этого изменение зольности углей сопровождается изменением их теплопроводности. С другой стороны, поверхностно-активные добавки оказывают сильные стабилизирующие действия, особенно комплекс 0,8% NaKMЦ/1,0%ОП-10 (рисунок 7, кривая 2). Это приводит к увеличению коэффициента теплопроводности с эндотермическими эффектами при температурах 250-300<sup>0</sup>С и 450-500<sup>0</sup>С.

Другой не менее важной характеристикой calorimetric measurements является теплота сгорания (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты calorimetric determination of the heat of combustion of Shubarukul'skoye coal and its hydro-suspensions

Образец	Масса горючих компонентов в образце, г	Значение $\Delta t$ , <sup>0</sup> С	Среднее значение $\Delta t_{cp}$	Значение $Q_{cp}$ , кДж	Значение $Q_{cp}$ , кДж/кг
1	2	3	4	5	6
Чистый уголь	4,0	9,21,9,25,9,20	9,22	102,15	25539,4
1	2	3	4	5	6
30% угольная суспензия	1,2	2,7, 2,5, 2,6	2,6	28,81	24006,7
30%-угольная суспензия в присутствии 1,0% раствора ПЭИ	1,24	2,70, 2,72, 2,71	2,71	30,03	24215,2
30%-угольная суспензия в присутствии 1,0% раствора ДДСNa	1,24	2,67, 2,67, 2,70	2,68	29,7	23947,1
30%-угольная суспензия в присутствии 0,8% раствора ОП-10	1,232	2,90, 2,87, 2,87	2,88	31,9	25901,3
30%-угольная суспензия в присутствии 1,0% раствора Na-KMЦ	1,24	2,79, 2,76, 2,76	2,77	30,7	24751,3
30%-угольная суспензия в присутствии композиции 0,8% раствор NaKMЦ + 1,0% раствор ОП-10	1,272	3,20, 3,22, 3,21	3,21	35,57	27961,3

30%-угольная суспензия в присутствии композиции 1,0% раствор ДДСNa + 1,0% раствор ПЭИ	1,28	2,94, 2,91, 2,91	2,92	32,35	25276,25
---	------	------------------	------	-------	----------

Представленные данные в таблице показывают, что топливные характеристики водоугольных суспензий Шубаркольского угля ничуть не хуже аналогичных характеристик чистого угля. В некоторых случаях, например, для 30%-ной гидросуспензии, стабилизированной композицией 0,8% NaКМЦ/1,0%ОП-10, значения теплот сгорания превосходят таковые для сухого угля. Такое явление наблюдается впервые. Его можно интерпретировать диссоциацией молекул воды при 900<sup>0</sup>С на ионы Н<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup>, которые участвуя в реакции горения угля, снижают температуру (до 300-400<sup>0</sup>С) возгорания топлива.

Таким образом, на основании проведенного комплексного исследования коллоидно-химических свойств композиции полимер/ПАВ и проведением корреляции между их реологическими, адсорбирующими, стабилизирующими и теплофизическими свойствами можно сделать вывод, что данные объекты исследования являются эффективными стабилизаторами 30%-ной гидросуспензии Шубаркольского угля и, в совокупности, позволяют получить новый вид жидкого топлива – композиционное водоугольное топливо, обладающее достаточно высокой текучестью.

## Литература

- 1 Зайденварг В.Е., Трубецкой К.Н., Мурко В.И., Нехороший И.Х. Производство и использование водоугольного топлива. – Москва: Изд. Академии горных наук, 2001. – 160 с.
- 2 Ходаков Г.С., Горлов Е.Г., Головин Г.С. Производство и трубопроводное транспортирование суспензионного водоугольного топлива // Химия твердого топлива. – 2006. – №4. – С.22-39.
- 3 Патент РФ RU2178455. Способ получения водоугольного топлива. Делягин Г.Н., Пертраков А.П., Ерохин С.Ф., Дуняшева В.Л.
- 3 Патент РФ Способ получения композиционного водоугольного топлива. Мурко В.И., Федяев В.И., Дзюба Д.А., Заостровский А.Н., Папина Т.А., Клейн М.С.2004.08.17
- 4 Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина. Коллоидная химия – 3-е изд. – М.: Высш. Школа, 2004. – 190 с.
- 5 Мусабеков К. Б., Керимкулова М.Ж., Тажибаева С.М., Бектурганова Н.Е. Современное состояние проблемы получения и эксплуатации водоугольных суспензий // Известия НТО «Кахак» – 2010. –№1 (26). – С. 37-41.
- 6 Керимкулова М.Ж., Мусабеков К.Б., Тажибаева С.М., Бектурганова Н.Е. Получение водоугольной суспензии из угля Шубаркольского месторождения и влияние на ее устойчивость ПАВ и полимеров (Сообщение I) // Вестник КазНУ, Сер. хим. – 2010. – №3 (59). – С. 365-370.
- 7 Керимкулова М.Ж., Мусабеков К.Б., Тажибаева С.М., Бектурганова Н.Е. Влияние композиций полимер-ПАВ на физико-химические свойства водоугольной суспензии на основе Шубаркольского угля (Сообщение II) // Вестник КазНУ, Сер. хим. – 2010 – №3 (59) – С. 370-373.

Н.Е. Бектурганова, М.Ж. Керимкулова, К.Б. Мусабеков, Ж.Ж.Кусаинова  
**Көмір-су отынының композициясын алу әдістері**

30%- көмір-су суспензиясын полимер/беттік-активті заттар композициясымен тұрақтандыру және оның реологиялық, адсорбциялық, жылуфизикалық қасиеттері зерттелді. Алынған тұрақты суспензияның тұтқырлығы төмен, жылуфизикалық қасиеттері қатты көмірден кем түспейтіні анықталды.

**Кілттік сөздер:** көмір-су суспензиялары, реологиялық қасиеттер, жылуфизикалық қасиеттер, суспензия тұтқырлығы.

N.E. Bekturganova, M.Zh. Kerimkulova, K.B. Mussabekov, Zh.Zh.Kusainova  
**Way of preparation of water coal fuel composition**

Stabilization of 30 % water coal suspensions by compositions polymer/surface-active substance was investigated. The rheological, adsorptional and thermo physical properties of suspension were defined. It was established that the stable suspension possesses low values of viscosity and doesn't concede on thermo physical properties of dry coal.

**Keywords:** coal-water suspensions, rheological properties, thermophysical properties, viscosity of the suspension.