

В.Г. САМОЙЛИК, канд. техн. наук
(Україна, Донецьк, Донецький національний технічний університет)

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА ОТ СОСТАВА И УРОВНЯ ЗОЛЬНОСТИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами. Основными технологическими характеристиками водоугольного топлива (ВУТ) являются теплотворная способность, текучесть и седиментационная устойчивость в процессе длительного хранения. Повышение калорийности топлива сокращает удельные затраты на его сжигание, способствует сокращению выбросов вредных веществ в атмосферу.

Увеличения теплотворной способности ВУТ можно добиться повышением содержания твердого в суспензии и снижением зольности твердой фазы.

Рост концентрации твердой фазы неразрывно связан с увеличением вязкости водоугольного топлива. При определенных ее значениях, соответствующих второй критической концентрации структурообразования [1-2], суспензия теряет текучесть, способность к транспортированию по трубопроводам и распыливанию в топках котлов. Следовательно, в процессе разработки технологии получения ВУТ необходимо учитывать зависимость реологических параметров суспензии от содержания в ней твердой фазы.

Снижение зольности твердой фазы ВУТ связано с подбором оптимальной технологической схемы обогащения. Процессы, в которых используются аполлярные реагенты, оказывают отрицательное воздействие на реологические параметры водоугольного топлива [3-4]. Кроме того, глубина обеззоливания угля определяется его обогатимостью и технологическими возможностями существующих методов обогащения.

Важной составляющей при выборе схемы обогащения является экономическая целесообразность достижения минимального уровня зольности твердой фазы. Использование энергоемких обогатительных процессов может отрицательно сказаться на себестоимости конечного продукта (ВУТ). Необходимо также учитывать влияние степени обеззоливания на текучесть и устойчивость водоугольной суспензии.

В связи с этим определение зависимости реологических параметров водоугольного топлива от концентрации, состава и уровня зольности твердой фазы является актуальной научной и практической задачей.

Анализ исследований и публикаций. Концентрация твердой фазы является одним из основных факторов, определяющих свойства высокодисперсных систем, к которым относится и водоугольное топливо. По мере повышения концентрации дисперсной фазы структурная вязкость и прочность дисперсной системы возрастает вследствие увеличения числа контактов между частицами в единице объема. В связи с этим повышается структурная устойчивость дисперсных систем, увеличивается скорость тиксотропного восстановления разрушенной структуры.

Загальні питання технології збагачення

Полная тиксотропная обратимость сохраняется в коагуляционных структурах лишь до определенного в каждом конкретном случае сочетания значений объемного содержания φ_{c2} (вторая критическая концентрация структурообразования) и дисперсности частиц твердой фазы $S_{кр}$ в жидкой среде. При увеличении φ и S выше этих значений вначале исчезает способность к тиксотропному восстановлению во всем объеме деформируемой системы, а по мере последующего относительного снижения содержания жидкой среды в дисперсной системе она теряет высокоэластические, а затем и пластические свойства [5].

Уровень содержания минеральных примесей и их состав также оказывает существенное влияние на реологические параметры высококонцентрированных водоугольных суспензий. Как показали результаты выполненных ранее исследований [6], снижение зольности угля способствует повышению текучести водоугольного топлива. Кроме того, степень влияния содержания минеральных примесей на реологические характеристики ВУТ определяется их составом. Установлено [7], что минералы групп слюды и монтмориллонита отрицательно влияют на стабильность реологических параметров ВУТ во времени. Добавки в твердую фазу водоугольных суспензий каолинита и кварца существенно не изменяют их реологические параметры. Однако в присутствии кварца снижается седиментационная устойчивость дисперсных систем.

Следовательно, при разработке технологии обогащения углей, используемых для приготовления ВУТ, определении глубины их обеззоливания необходимо учитывать влияние состава твердой фазы на текучесть и устойчивость водоугольного топлива.

Постановка задачи. Цель работы – прогнозирование зависимости реологических параметров водоугольного топлива от концентрации, состава и уровня зольности твердой фазы.

Изложение материала и результаты. Для проведения исследований использовались измельченный уголь крупностью менее 0,2 мм с зольностью 1,8% и минеральные добавки: монтмориллонит, кварц, гидрослюда и каолинит.

Реологические характеристики суспензий измеряли на ротационном вискозиметре RHEOTEST-2 VEB MLW с использованием системы коаксиальных гладких цилиндров (S2). Радиальный зазор между наружным и внутренним цилиндрами составлял 1,13 мм, а соотношение радиусов цилиндров $S = 1,06$. Диапазон изменения скорости деформации (сдвига) находился в диапазоне: $\dot{\epsilon} = 0,5 \div 437,4 \text{ с}^{-1}$. Температура измерения реологических параметров составляла $(20 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$. Получали кривые течения суспензий – зависимости изменения напряжения сдвига (P) от скорости деформации, $P = f(\dot{\epsilon})$. При этом контролировали значения эффективной вязкости $\eta_{эф}$ при $\dot{\epsilon} = 9,0 \text{ с}^{-1}$. Эксперименты велись в области концентраций твердого 62-66%. Содержание минеральных добавок в твердой фазе изменялось от 1,5 до 5%.

Для определения стабильности ВУТ образцы суспензий отстаивались в течение 48 часов в плексигласовых цилиндрах высотой 150 мм и диаметром 25 мм. По истечении времени выдержки цилиндры помещались в холодильную камеру и находились в ней до полного замерзания суспензии. От замерзших образцов отделялись верхняя и нижняя части высотой по 50 мм. По стандартной методике (ГОСТ 11014-98) определялась концентрация в них твердой фазы.

Оценка седиментационной устойчивости ВУТ осуществлялась при помощи коэффициента стабильности:

$$K = \frac{C_n - C_v}{C_n} \cdot 10, \quad (1)$$

где C_n, C_v – концентрация твердой фазы в нижней и верхней частях цилиндра.

Суспензии считаются стабильными при $K \leq 1$.

Исследование совместного воздействия минералов различной природы на реологические свойства ВУТ проводилось на основании Д-оптимального симплекс-решетчатого плана типа (4.3). В качестве варьируемых параметров принято содержание минералов в неорганической части твердой фазы водоугольной суспензии: x_1 – монтмориллонита, x_2 – гидрослюды, x_3 – каолинита, x_4 – кварца. В качестве выходных переменных – эффективная вязкость $\eta_{эф}$ (y_1) при скорости сдвига 9 с^{-1} и коэффициент стабильности K (y_2).

Для описания математической модели использовался неполный полином третьей степени вида

$$F(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{1 < i < j \leq n} \beta_{ij} x_i x_j + \dots + \sum_{1 < i < j < k \leq n} \beta_{ijk} x_i x_j x_k. \quad (2)$$

Коэффициенты моделей определялись по следующему алгоритму:

$$\begin{aligned} \beta_i &= y_i; \\ \beta_{ij} &= 4y_{ij} - 2(y_i + y_j); \\ \beta_{ijk} &= 3(y_i + y_j + y_k) - 12(y_{ij} + y_{ik} + y_{jk}) + 27y_{ijk}. \end{aligned} \quad (3)$$

В таблице представлен план и результаты исследований свойств ВУТ при концентрации твердой фазы 65% и содержании минеральных добавок 5%. В каждой точке плана опыты дублировались.

На основании данных таблицы и выражений (2; 3) были рассчитаны коэффициенты и составлена математическая модель для параметров $\eta_{эф}$ и K .

$$\begin{aligned} \eta_{эф} &= 8,31 x_1 + 3,21 x_2 + 0,6 x_3 + 0,43 x_4 + 1,84 x_1 x_2 - 1,34 x_1 x_3 - \\ &2,2 x_1 x_4 - 0,7 x_2 x_3 - 0,92 x_2 x_4 - 0,1 x_3 x_4 + 1,68 x_1 x_2 x_3 - \\ &1,11 x_1 x_2 x_4 + 0,03 x_1 x_3 x_4 - 1,14 x_2 x_3 x_4. \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} K &= 0,16 x_1 + 0,45 x_2 + 0,68 x_3 + 2,33 x_4 - 0,42 x_1 x_2 - 0,52 x_1 x_3 - \\ &3,54 x_1 x_4 - 0,22 x_2 x_3 - 3,04 x_2 x_4 - 1,5 x_3 x_4 - 2,19 x_1 x_2 x_3 + \\ &6,69 x_1 x_2 x_4 + 12,45 x_1 x_3 x_4 + 10,68 x_2 x_3 x_4. \end{aligned} \quad (5)$$

Загальні питання технології збагачення

План и результаты исследований

Номер опыта	Варьируемые параметры				Выходные параметры		
	x_1	x_2	x_3	x_4	y	y_1	y_2
1	1	0	0	0	y_1	8,31	0,14
2	0	1	0	0	y_2	3,21	0,23
3	0	0	1	0	y_3	0,60	0,51
4	0	0	0	1	y_4	0,43	1,26
5	0,5	0,5	0	0	y_{12}	6,22	0,18
6	0,5	0	0,5	0	y_{13}	4,12	0,30
7	0,5	0	0	0,5	y_{14}	3,82	0,38
8	0	0,5	0,5	0	y_{23}	1,73	0,39
9	0	0,5	0	0,5	y_{24}	1,59	0,58
10	0	0	0,5	0,5	y_{34}	0,49	0,82
11	0,33	0,33	0,33	0	y_{123}	4,08	0,22
12	0,33	0,33	0	0,33	y_{124}	3,80	0,48
13	0,33	0	0,33	0,33	y_{134}	2,71	0,62
14	0	0,33	0,33	0,33	y_{234}	1,18	0,74
15	0,25	0,25	0,25	0,25	–	2,98	0,59

Проверка адекватности полученных моделей осуществлялась по результатам опытов в проверочной точке (опыт 15). Выполненные расчеты подтвердили адекватность полученных моделей.

Аналогичные исследования были проведены и для других значений содержания минеральных примесей в твердой фазе ВУТ: $n = 4,0; 3,5; 2,5; 1,5\%$.

Полученные математические модели, адекватно описывающие зависимость эффективной вязкости и коэффициента стабильности от содержания и состава минеральных примесей, дали возможность оценить влияние каждой составляющей на реологические параметры ВУТ.

Так как графическое изображение диаграммы состав-свойство для четырехкомпонентной смеси затруднено на рис. 1 представлены диаграммы, описываемые выражениями (4; 5) при нулевом содержании одного из минеральных компонентов. Эти плоскости являются гранями полученных объемных моделей.

Из рис. 1 следует, что при концентрации твердой фазы 65% и содержании минеральных добавок 5% суспензия с требуемыми реологическими характеристиками может быть получена в весьма узкой области соотношений между минеральными компонентами. Эта область ограничена контурными кривыми, соответствующими значениям вязкости $\eta_{эф} \leq 1$ Па*с и коэффициента стабильности $K \leq 1$. Даже незначительное (менее 7-8%) содержание в минеральной смеси монтмориллонита приводит к увеличению вязкости системы выше предельной величины.

Наличие в твердой фазе кварца вызывает дестабилизацию суспензий. Стабильные системы получаются только в тех случаях, когда его содержание в минеральной составляющей менее 40-60%.

Снижение содержания минеральных примесей в твердой фазе ВУТ до $n = 1,5\%$ существенно расширяет область на диаграммах состав – свойство, соответствующую приемлемым реологическим характеристикам водоугольного топлива (рис. 2).

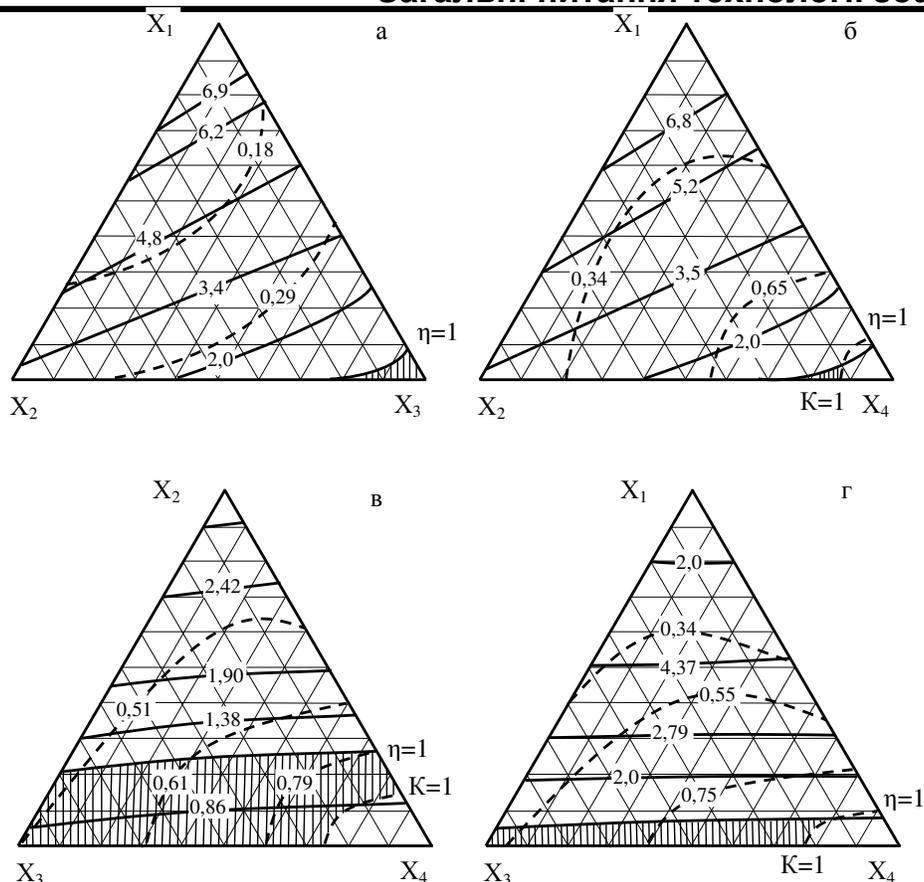


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости ($\eta_{эф}$) и коэффициента стабильности водоугольного топлива (K) от состава неорганической части углей при концентрации твердой фазы 65% и содержании минеральных добавок 5%

При любых соотношениях минеральных компонентов коэффициент стабильности не превышает 1. Единственным ограничением является вязкость суспензии, которая при отсутствии в системе монтмориллонита имеет значения менее 1 Па*с (рис. 2г). В дисперсиях с примесями каолинита, монтмориллонита и кварца требуемая текучесть достигается при содержании монтмориллонита менее 22-42%. Присутствие в смеси гидрослюда приводит к некоторому снижению этого порогового содержания (рис. 2а, б).

Для более полного представления о характере изменения свойств водоугольных суспензий в присутствии различных минералов были проведены эксперименты при концентрациях твердой фазы 66, 64, 63 и 62%. На основании адекватных математических моделей были построены диаграммы состав-свойство для всех исследуемых значений концентраций твердого и содержания в нем минеральных примесей. Полученные контурные кривые позволили установить следующее.

Снижение концентрации твердого увеличивает область соотношений между минеральными компонентами, в которой вязкость не превышает 1 Па*с. Этому же способствует уменьшение зольности твердой фазы. Как и при $C_{те} = 65\%$ наибольшее влияние на увеличение вязкости дисперсных систем оказывают монтмориллонит и гидрослюда.

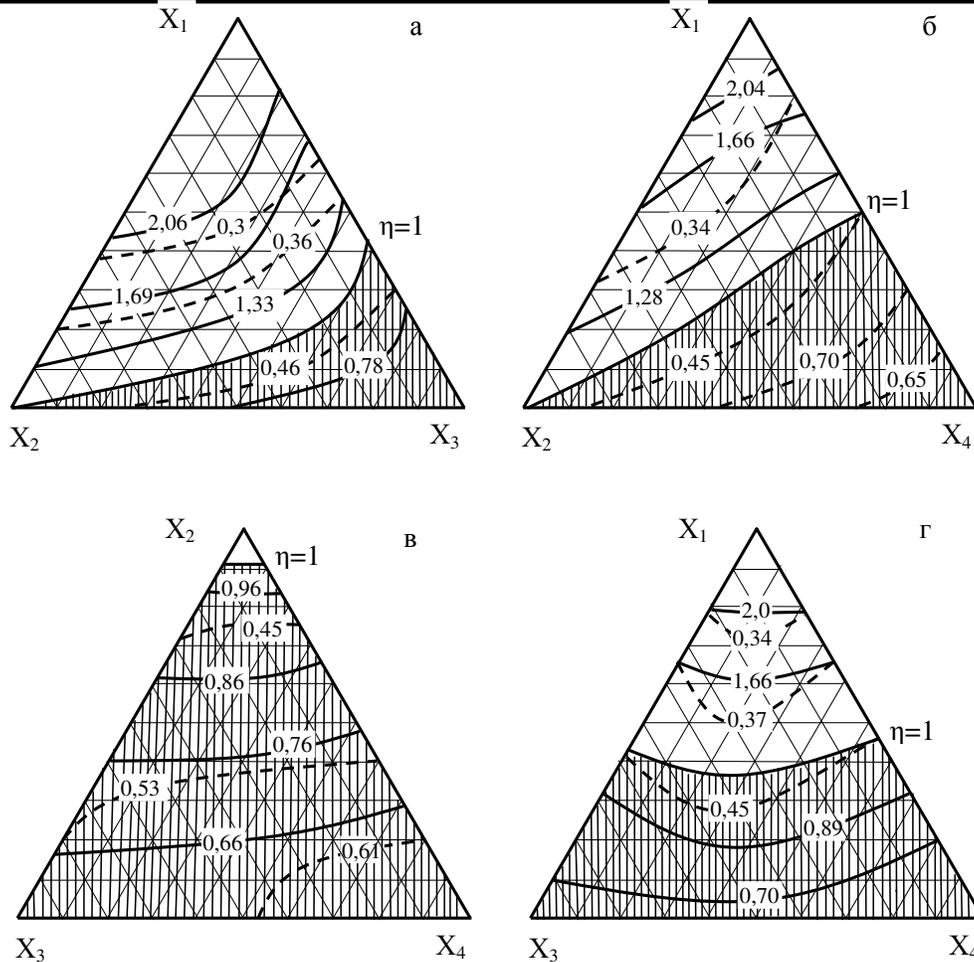


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости ($\eta_{эф}$) и коэффициента стабильности водоугольного топлива (K) от состава неорганической части углей при концентрации твердой фазы 65% и содержании минеральных добавок 1,5%

Снижение вязкости водоугольных суспензий по мере уменьшения концентрации твердого сопровождается ухудшением их седиментационной устойчивости. Ослабление структурного каркаса в результате увеличения водной прослойки между частицами приводит к частичному расслоению водоугольных суспензий. Под действием гравитационных сил в нижнем слое концентрируются наиболее крупные угольные частицы. Процесс расслоения активизируется при наличии в системе кварца. В суспензиях с концентрацией твердого 62% и $n = 5\%$ стабильность достигается при содержаниях кварца в неорганической фазе в основном менее 5-10%. Снижение количества минеральных примесей до $n = 1,5\%$ способствует некоторому расширению допустимого диапазона соотношений между минеральными компонентами в твердой фазе.

Следовательно, в разбавленных высококонцентрированных водоугольных суспензиях при выборе оптимального, с точки зрения реологии, состава твердой фазы определяющее значение имеет коэффициент стабильности, который уменьшается по мере сокращения в дисперсиях содержания кварца.

Выполненные на модельных системах исследования дают основание для разработки обоснованного подхода к прогнозированию реологических характе-

Загальні питання технології збагачення

ристик водоугольных суспензий в зависимости от состава их неорганической части и общего удельного веса негорючих компонентов в топливе.

Знание такой зависимости необходимо для определения целесообразного уровня обеззоливания исходного угля, расчета затрат на транспортирование по трубопроводам и сжигание ВУТ с различным уровнем зольности. Особую актуальность вопросы прогнозирования приобретают в тех случаях, когда определение зависимости между свойствами твердой фазы и реологическими параметрами водоугольной суспензии нельзя провести на основании прямых реологических исследований. Такое положение возможно при исследовании в качестве сырьевой базы углей перспективных, неразработанных месторождений, или когда для получения ВУТ предлагается использовать шихту углей различных шахт и разрезов, отбор представительной пробы которых затруднен.

Основная концепция предлагаемой методологии следующая.

Первоначально методами петрографического и рентгеновского дифрактометрического анализов определяется состав минеральной фазы исследуемых углей. При этом могут быть использованы керновые пробы, полученные при геологической разведке перспективных месторождений. На основании процентного соотношения между минеральными компонентами по диаграммам состав-свойство находится ориентировочный диапазон концентраций твердого, при которых суспензии имеют требуемые реологические характеристики. По формуле (2), с учетом найденных ранее коэффициентов математических моделей, вычисляются значения эффективной вязкости и коэффициента стабильности для различных значений концентрации и зольности твердой фазы. Данные расчеты используются для построения зависимостей $\eta = f(A^d)$ и $K = f(A^d)$. Определяются значения зольности, соответствующие требуемой вязкости и коэффициенту стабильности, и для этих величин строятся зависимости $C_{мс} = f(A^d)$. Аппроксимация кривых $C_{мс}(A^d)$ позволяет установить математическую зависимость между уровнем зольности твердой фазы ВУТ и ее реологическими параметрами (в частности концентрацией твердой фазы при требуемых значениях вязкости и коэффициента стабильности).

Графическая иллюстрация предлагаемого метода определения зависимости $C_{мс} = f(A^d)$ представлена на рис. 3.

Выводы и направления дальнейших исследований. Таким образом, в результате выполненных исследований установлена зависимость между составом твердой фазы ВУТ и ее реологическими параметрами.

Выполненные на модельных системах исследования были использованы при разработке методики прогнозирования реологических характеристик водоугольных суспензий в зависимости от состава их неорганической части и общего удельного веса негорючих компонентов в топливе.

Данная методика может быть использована для определения целесообразного уровня обеззоливания исходного угля, расчета затрат на транспортирование по трубопроводам и сжигание ВУТ с различным уровнем зольности.

Дальнейшие исследования могут быть направлены на разработку технологий обогащения углей, способствующих получению твердой фазы ВУТ с заданным уровнем зольности.

Загальні питання технології збагачення

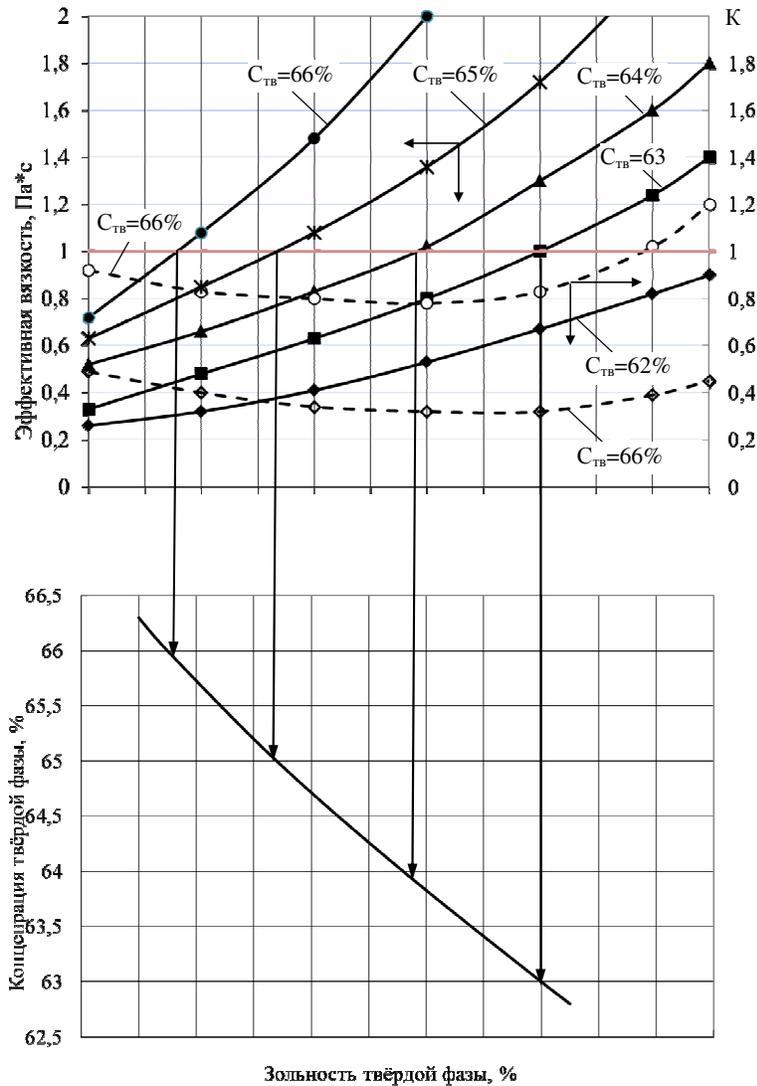


Рис. 3. Иллюстрация методики определения зависимости $C_{TB} = f(A^d)$ при заданных значениях вязкости ($\eta_{эф} = 1$ Па·с) и коэффициента стабильности ($K = 1$)

Список литературы

1. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. – М: Химия, 1988. – 256 с.
2. Физико-химическая механика дисперсных минералов / Под ред. Н.Н. Круглицкого. – К.: Наукова думка, 1974. – 246 с.
3. Самойлик В.Г., Назимко Е.И. Исследование воздействия аполярных реагентов на текучесть водоугольных суспензий // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2012. – Вип. 50(91). – С. 147-153.
4. Самойлик В.Г. Исследование влияния омасливания угольной поверхности на эффективность действия реагентов-пластификаторов // Вісник Криворізького національного університету: Зб. наук. праць – 2012. – Вип. 33. – С. 128-131.
5. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. – М: Химия, 1980 – 360 с.
6. Елишевич А.Т. Исследование влияния содержания минеральных примесей на реологические свойства водоугольных суспензий / А.Т. Елишевич, Н.Г. Корженевская, В.Г. Самойлик, С.Л. Хилько // Химия твердого топлива. – 1988. – № 5. – С. 130-133.

Загальні питання технології збагачення

7. Самойлик В.Г. Исследование закономерностей образования коагуляционных структур в водоугольных суспензиях // Вісник Криворізького національного університету: Зб. наук. праць – 2013. – Вип. 34. – С. 114-120.

© Самойлик В.Г., 2014

*Надійшла до редколегії 12.07.2014 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. І.К. Младецьким*