

windows exceed those values in the samples taken from upstream vertical channels. This indicates the presence of the so-called «short-circuit» in the heating channels when high burners have been installed. The movement of the coke oven gas and air occurs backwards through the recirculation window instead of the supply of the combustion products from downstream vertical channels into the upstream vertical channels.

Keywords: recirculation; combustion products; heating channel; temperature; air.

REFERENCES

1. Zublev D.G., Barsky V.D. Issledovaniye effektivnosti retsirkul'atsii produktov goreniya v koksovykh pechakh. Otopitel'nye kanaly v seredine prostenka [Investigation of the effectiveness of combustion products recirculation in coke ovens. Heating channels in the middle of the pier]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2016, vol. 2, pp. 56-60. (in Russian).

2. Zublev D.G., Barsky V.D., Kravchenko A.V., Zaporozhets A.I. Issledovaniye effektivnosti retsirkul'atsii produktov goreniya v koksovykh pechakh. Krainiye otopitel'nye kanaly [Investigation of the effectiveness of combustion products recirculation in coke ovens. Extreme heating channels]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2016, vol. 4, pp. 47-50. (in Russian).

3. *Spravochnik koksokhimika v 6 tomakh. Proizvodstvo koks-a* [Reference book on coke chemistry. Production of coke]. INZHEK Publishers, Kharkov, 2014, vol. 2. 728 p. (in Russian).

4. Kaufman A.A., Kharlampovich G.D., *Tekhnologii koksokhimicheskogo proizvodstva* [The technology of coke production]. VUKhIN-NKA Publishers, Ekaterinburg, 2005. 288 p. (in Russian).

УДК 544.7: 662.758

Д.Ю. Садовский^а, А.С. Макаров^а, Д.П. Савицкий^а, Р.Р. Масляк^б

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА С ПРИМЕНЕНИЕМ ГЛИЦЕРИНА

^а Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев
^б ООО «Запорожский Биотопливный Завод»

Были изучены возможности получения композиционного водоугольного топлива с применением глицерина на основе углей разной степени метаморфизма. Выбор этого вещества обусловлен масштабом его производства на предприятиях получения биодизельного топлива (свыше 100 кг на тонну). Установлено, что с увеличением доли глицерина во всех рассматриваемых дисперсных системах наблюдается постепенное возрастание вязкости. Предельно возможное содержание глицерина в дисперсионной среде составляет приблизительно 21%, при этом вязкость системы не превышает 1,5 Па·с. Показано, что по мере увеличения скорости сдвига у всех перечисленных дисперсных систем уменьшается вязкость, что говорит об изменении связи между структурными элементами и частичном разрушении структуры. Выяснено, что увеличение содержания глицерина приводит к повышению вязкости и напряжения сдвига спиртоугольных суспензий в диапазоне исследованных концентраций 3–30 мас.%. Получены суспензии с максимальным содержанием угля 60 мас.% и допустимой вязкостью (до 1,5 Па·с) с высокой седиментационной устойчивостью (не менее 20 дней).

Ключевые слова: топливная суспензия; глицерин; реология; седиментационная устойчивость; уголь.

Введение

Разработки в области экологически чистых угольных энерготехнологий предусматривают снижение выбросов диоксида углерода и серы, оксидов азота, полициклических ароматических углеводородов, сажи, а также повышение полноты выгорания органической массы твердого топлива. По сравнению с пылевидным сжиганием угля наиболее экологически эффективными, считаются технология сжигания угля в кипящем слое, использование синтез газа (полу-

ченного газификацией угля), а также топливные дисперсные системы в виде энергоносителей для энерготеплоустановок [1–3]. Такие топливные дисперсные системы состоят из твердой фазы (уголь), дисперсионной среды, химических реагентов, которые используются для регулирования реологических свойств, стабильности, снижения вредных выбросов при сжигании. Большинство проведенных исследований в области топливных дисперсных систем посвящено водоугольному топливу (ВУТ), преимуще-

ства применения которого, по сравнению с исходным углем, описаны во многих работах [4–6]. Однако применение воды в качестве дисперсионной среды ВУТ приводит к снижению теплотворной способности топлива и создаются трудности при его хранении в условиях низких температур. Для решения этой проблемы часть воды в составе ВУТ необходимо заменить органическими средами. Естественно выбор таких сред должен акцентироваться на крупнотоннажных органических отходах промышленных предприятий.

Целью настоящей работы было изучение возможности получения композиционного водоугольного топлива (КВУТ) с применением глицерина. Выбор этого вещества обусловлен масштабом его производства на предприятиях получения биодизельного топлива. На тонну биодизельного топлива приходится больше 100 кг сырого глицерина, который необходимо утилизировать [7]. Международные организации, независимые консультанты и ассоциации производителей биотоплива прогнозируют существенный рост производства и потребления биотоплива в мире к 2020 году. Предполагается, что к 2020 г. около 15% топлива для транспортных средств в мире будет производиться из биологического сырья [8]. Потребности в глицерине с учетом его использования в фармацевтике, пищевой промышленности, производстве моющих средств, пластмасс, оценивают в 1,5 млн.т. в год. То есть мировое производство глицерина только на заводах биодизельного топлива уже перекрывает потребности в этом веществе, а позволить себе его глубокую очистку могут только наиболее крупные компании.

Экспериментальная часть

В качестве дисперсной фазы суспензий применялись следующие образцы углей: марка Б (Днепропетровский бассейн, ГХК “Александрияуголь”, Протопоповский разрез), марка Г и Т (Донецкий бассейн, ГХК “Луганскуголь”, шахта Пролетарская и шахта им. Артема), марка А (Донецкий бассейн, ГХК “Свердловантрацит”, шахта им. Свердлова). Технический и элементный анализ углей приведен в (табл. 1). Как компонент дисперсионной среды использовали воду и глицерин производства ООО «Запорожский Биотопливный Завод» ($\eta=1,49$ Па·с, $\rho=1,263$ г/см³, $Q=16,6$ МДж/кг). Для определения основных реологических свойств суспензий: сдвигового напряжения (σ , Па) и вязкости (η , Па·с), применяли метод ротационной вискозиметрии используя прибор “Rheotest-2” с помощью измерительной системы S/S₂ (коаксиальные гладкие цилиндры) в диапазоне скоростей сдвига $D_r=1,0-437,4$ (γ , с⁻¹) по стандартной методике. Значения максимальной (η_{max}), эффективной (η_{ef})

и минимальной вязкости (η_{min}) определяли при скоростях сдвига $\gamma=1$ с⁻¹, 9 с⁻¹ и $437,4$ с⁻¹ соответственно. Также проводилось измерение сдвиговых напряжений по обратному ходу (уменьшение скорости сдвига). Среднеквадратическое отклонение от кривых течения, полученных при увеличении скорости сдвига, составляло 1–3%. С целью уменьшения влияния фактора набухания угля, реологические параметры спиртоугольных суспензий определяли непосредственно после приготовления и гомогенизации. Помол угля, совместно с дисперсионной средой (глицерин и вода), проводили в шаровой мельнице объемом $V=1$ л. Исходный размер частиц угля составлял ≤ 2 мм.

Результаты и их обсуждение

Как видно из данных табл. 1, характеристики углей разных марок весьма отличаются, что усложняет процесс приготовления дисперсных систем на их основе [9]. Но, несмотря на это, необходимо исследовать возможность получения топливных суспензий для углей разной степени метаморфизма, свойства которых также будут отличаться.

Таблица 1

Технический анализ и элементный состав углей различных марок

Марка углей	Содержание, %							
	W ^a	A ^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	O ^{daf}	S ^d
А	3,60	10,0	2,40	93,70	1,90	0,50	3,9	1,50
Т	3,60	6,7	14,80	89,80	4,10	0,40	2,6	3,10
Г	0,83	7,5	10,37	86,05	5,03	1,36	6,2	1,36
Б	5,30	20,0	63,60	58,51	6,81	1,87	26,9	5,91

Для обнаружения оптимального соотношения вода: глицерин в дисперсионной среде был приготовлен целый ряд суспензий с возрастающей долей глицерина в них и постоянном содержании твердой фазы (табл. 2). С увеличением доли глицерина во всех рассматриваемых дисперсных системах наблюдается постепенное возрастание вязкости, что закономерно, учитывая, что глицерин имеет вязкость намного выше, чем у воды. С точки зрения оптимальной вязкости суспензий, целесообразно добавлять до 21% глицерина, при этом вязкость системы не превысит 1,5 Па·с. Кривые течения (рис. 1) демонстрируют увеличение напряжения сдвига с возрастанием скорости сдвига. Вид кривых указывает на постепенное упрочнение структуры суспензий и усиление неньютоновского характера течения при повышении концентрации глицерина в суспензиях. По мере увеличения скорости сдвига у всех перечисленных дисперсных систем уменьшается вязкость, что говорит об изменении связи между структурными элемен-

тами и частичном разрушении структуры. Полученные кривые зависимости вязкости от скорости сдвига суспензий на основе угля марки Т (рис. 2) схожи и отличаются незначительным увеличением вязкости по мере возрастания количества глицерина. Кривые для систем на основе углей других марок аналогичны. Вязкость исследуемых глицеринсодержащих систем снижается, по мере возрастания скорости сдвига, и стремится к ньютоновской в диапазоне $D_r=145,8-437,4 \text{ c}^{-1}$, при этом, не достигая линейного участка. Такое поведение дисперсных систем характерно для малопрочных твердообразных структур, у которых установление течения с постоянной наименьшей вязкостью происходит не благодаря разрушению связей структуры, а вследствие ориентации кинетических единиц течения в потоке. Для таких систем также характерна исключительная стабильность без применения каких либо стабилизирующих реагентов, что очень практично при длительном хранении композиционных топлив и позволит сэкономить на стабилизирующих добавках. Реологическое поведение суспензий в основном определяется концентрацией твердой фазы, гранулометрическим составом и формой частиц, а также характером межчастичных взаимодействий, который, в свою очередь, зависит от природы дисперсной фазы и дисперсионной среды [10,11]. Поскольку глицерин имеет выше плотность и намного выше вязкость, чем вода, то, согласно закону Стокса, скорость осаждения твердых частиц уменьшается, что в свою очередь приводит к повышению стабильности суспензии.

Таблица 2
Зависимость вязкости суспензий (η , Па·с) на основе антрацита ($A^d=10\%$, 59 мас.%) от количества глицерина, $C_{гг}$, мас.%

$C_{гг}$	3	5	9	12	15	18	21	24	27	30
η	0,93	1,06	0,99	1,19	1,33	1,33	1,33	1,53	1,66	1,69

Процессы взаимодействия между частицами в дисперсионной среде также имеют значение при формировании коагуляционной структуры дисперсной системы, что отображается на ее реологическом поведении. Уголь имеет амфифильную поверхность [12] следовательно гидрофильный глицерин будет пропитывать поры на поверхности угля в первую очередь под действием капиллярных сил, а затем избыток глицерина будет постепенно покрывать относительно более гидрофильные участки угля. Не следует также исключать возможности гидрофобных взаимодействий, за счет ориентации алкильных радикалов глицерина к гидрофобным центрам поверхности угля. Вследствие этого может образовываться защитный барьер вокруг, напри-

мер, антрацитовых, частичек угля, что в свою очередь приводит к повышению стабильности и уменьшению вязкости таких глицеринсодержащих топливных систем.

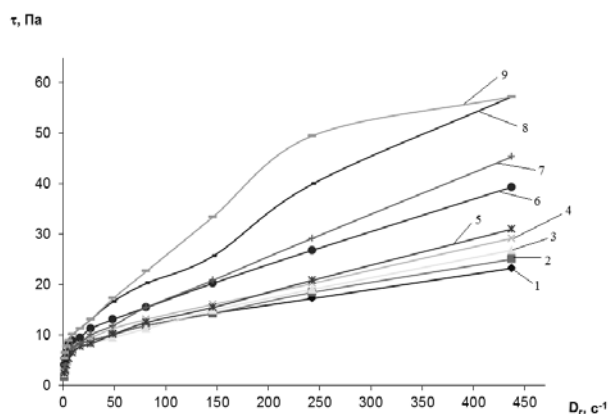


Рис. 1. Кривые текучести суспензий на основе угля марки Т (50%) с различной концентрацией глицерина (1 – 1%; 2 – 3%; 3 – 5%; 4 – 7%; 5 – 9%; 6 – 11%; 7 – 14%; 8 – 17%; 9 – 23%)

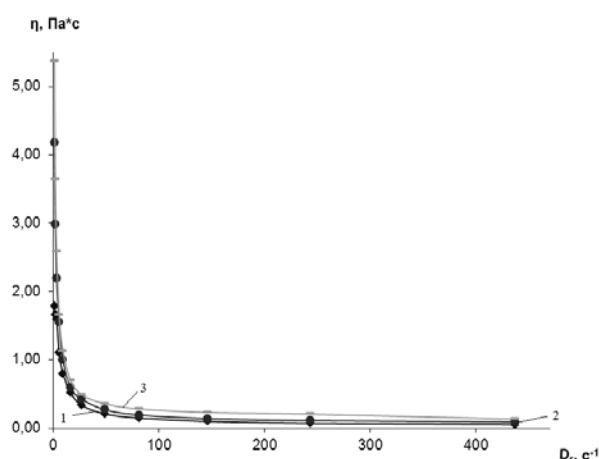


Рис. 2. Кривые вязкости суспензий на основе угля марки Т (50%) с различной концентрацией глицерина (1 – 1%; 2 – 11%; 3 – 23%)

Рассмотрим также изменение вязкости суспензий на основе антрацита в зависимости от его концентрации и содержания глицерина в них (табл. 2). Видно, что возрастание количества угля и глицерина приводит к возрастанию вязкости суспензий, причем без превышения допустимых значений (1,5 Па·с). Все полученные суспензии характеризуются стабильностью не менее 20 суток. При одинаковых концентрациях угля вязкость суспензий уменьшается с увеличением степени метаморфизма углей, но для угля марки А можно получить систему с более высоким содержанием твердой фазы чем для угля марки Б (табл. 3).

Таблица 3
Реологические свойства суспензий с различным содержанием антрацита

А, Ad=10%			
Ст, мас.%	C _{гп.} , мас.%	η, Па·с	St, сутки
45	5	0,19	20
	10	0,4	20
	20	0,58	20
50	5	0,58	20
	10	1,06	20
	20	1,19	20
60	5	1,06	20
	10	1,19	20
	20	1,33	20

Таблица 4
Зависимость вязкости суспензий с содержанием глицерина (5%) от степени метаморфизма углей (50%)

Уголь	Вязкость, Па·с
А	0,58
Т	0,73
Г	0,83
Б	1,26

Нами была рассчитана низшая теплота сгорания суспензий на основе углей разной степени метаморфизма с содержанием глицерина в пределах 5–20%. Данные демонстрируют, что такие суспензии по своей калорийности приближаются к исходным углям только при высоком содержании глицерина и твердой фракции и указывают на целесообразность использования суспензий с содержанием не менее 50% твердой фракции для бурого угля, 55% для газового угля и 60% для тощего угля и антрацита.

Таблица 5
Низшая теплота сгорания спиртоугольных суспензий на основе углей разной степени метаморфизма, МДж/кг

C _T	C _{глиц.}	Б	Г	Т	А
45%	5	9,83	11,99	13,21	14,78
	10	10,66	12,82	14,04	15,61
	15	11,49	13,65	14,87	16,44
	20	12,32	14,48	15,70	17,27
50%	5	10,83	13,23	14,58	16,33
	10	11,66	14,06	15,41	17,16
	15	12,49	14,89	16,24	17,99
55%	20	13,32	15,72	17,07	18,82
	5	11,83	14,47	15,96	17,88
	10	12,66	15,30	16,79	18,71
60%	15	13,49	16,13	17,62	19,54
	20	14,42	16,96	18,45	20,37
	5	12,83	15,71	17,33	19,43
60%	10	13,66	16,54	18,16	20,26
	15	14,49	17,37	18,99	21,09
	20	15,42	18,20	19,82	21,92

Выводы

Изучены реологические свойства суспензий угля, полученных с применением в качестве дисперсионной среды водно-глицеринового раствора. Выяснено, что увеличение содержания глицерина приводит к повышению вязкости и напряжения сдвига спиртоугольных суспензий в диапазоне исследованных концентраций C_г = 3–30 мас.% Получены суспензии с максимальным содержанием угля 60 мас.% и допустимой вязкостью (до 1,5 Па·с) с высокой седиментационной стойкостью (не менее 20 дней).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корчевой Ю.П., Майстренко А.Ю., Топал А.И. Экологически чистые угольные энерготехнологии. – К.: Наукова думка, 2004. – 187 с.
2. Гринько Н.К. Использование чистых угольных технологий в России // Уголь. – 2006. – № 1. – С.6-8.
3. Franco A, Diaz A.R. The future challenges for “clean coal technologies”: Joining efficiency increase and pollutant emission control // Energy. – 2009. – Vol.34. – P.348-354.
4. Макаров А.С., Савицкий Д.П., Егурнов А.И., Водуугольное топливо на основе углей различной стадии метаморфизма // Современная наука. – 2011. – Т.6. – № 1. – С.16-20.
5. Мурко, В.И., Федяев В.И., Хамяляйнен В.А. Физико-технические основы водуугольного топлива. – Кемерово: Кузбассвузиздат, 2009. – 187 с.
6. Ходаков Т.С., Горлов Е.Г., Головин Г.С. Суспензионное угольное топливо // Химия твердого топлива. – 2005. – № 6. – С.15-32.
7. Акасов Р. Куда девать глицерин? // Химия и жизнь. – 2011. – № 3. – С.28-31.
8. Медведкова И.А., Трудаева Т.А. // Рынок биотоплива: проблемы и перспективы. Мосты. – 2013. – Т.6. – № 3. – С.20-25.
9. Савицкий Д.П., Макарова К.В., Макаров А.С. Реологические свойства высококонцентрированных суспензий угля разной степени метаморфизма в присутствии триполифосфата натрия // Укр. хим. журн. – 2011. – Т.77. – № 4. – С.79-83.
10. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения: пер. с англ // СПб.: Профессия, Санкт – Петербург, 2007. – 560 с.
11. Savitskii D. P., Sadovskii D. Yu. Rheological Properties of Alcohol–Coal Suspensions Based on Ukrainian Coals of Different Ranks // Khimiya Tverdogo Topliva. – 2014. – № 3. – P.12-20.
12. Estimation of-soul would hodroflitsity flow micro-calorimeters / Wang H., Sasaki M., Yoshida T., Kotanigava T. // Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspekts. – 1998. – № 135. – P.11-18.

Поступила в редакцию 25.08.2016

PREPARATION OF COMPOSITE COAL-WATER FUEL USING GLYCEROL

D.Yu. Sadovskiy ^a, A.S. Makarov ^a, D.P. Savitskiy ^a, R.R. Maslyak ^b

^a A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

^b Zaporizhia Biofuel Plant, Zaporizhia, Ukraine

We studied the possibility of obtaining a composite coal-water fuel using glycerol, based on the coals of different metamorphic grade. The choice of this material is due to the quantity of its production on biodiesel producing plants (over 100 kg per ton). With increasing the part of glycerol in all considered disperse systems, there is a gradual increase of viscosity. The highest possible content of glycerol in a dispersion medium is about 21%, the value of the system viscosity not exceeding 1.5 Pa·s. With increasing shear rate in all of these dispersion systems, the viscosity decreases that indicates the change of connection between the structural elements and the partial destruction of the structure. An increase in the glycerol content results in an increase in the viscosity and shear stress of coal-alcohol suspensions under the tested concentrations range from 3 to 30% wt. The suspensions have been obtained with a maximum coal content of 60% wt. which possess an acceptable viscosity (up to 1.5 Pa·s) and high sedimentation stability (for at least 20 days).

Keywords: slurry fuel; glycerol; rheology; sedimentation stability; coal.

REFERENCES

1. Korchevoi Yu.P., Maistrenko A.Yu., Topal A.I., *Ekologicheski chistye ugol'nye energotekhnologii* [Clean coal energy technologies]. Naukova Dumka, Kiev, 2004. 187 p. (in Russian).
2. Grin'ko N.K. Ispol'zovanie chistyykh ugol'nykh tekhnologii v Rossii [The use of clean coal technologies in Russia]. *Ugol'*, 2006, no. 1, pp. 6-8. (in Russian).
3. Franco A, Diaz A.R. The future challenges for «clean coal technologies»: Joining efficiency increase and pollutant emission control. *Energy*, 2009, vol. 34, pp. 348-354.
4. Makarov A.S., Savickii D.P., Egunov A.I. Vodougol'noe toplivo na osnove uglei razlichnoi stadii metamorfizma [Water-coal fuel based on various stages of metamorphism coal]. *Sovremennaya Nauka*, 2011, vol. 6, no. 1, pp. 16-20. (in Russian).
5. Murko V.I., Fedyaev V.I., Hamyalyajnen V.A., *Fiziko-tekhnicheskie osnovy vodougol'nogo topliva* [Physicotechnical fundamentals of coal-water fuel]. Kuzbassvuzizdat Publishers, Kemerovo, 2009. 187 p. (in Russian).
6. Khodakov T.S., Gorlov E.G., Golovin G.S. Suspenzi-onnoe ugol'noe toplivo [Slurry coal fuel]. *Khimiya Tverdogo Topliva*, 2005, no. 6, pp. 15-32. (in Russian).
7. Akasov R. Kuda devat' glitserin? [What to do with glycerol?]. *Khimiya i Zhizn'*, 2011, no. 3, pp. 28-31. (in Russian).
8. Medvedkova I.A., Trudaeva T.A. Rynok biotopliva: problemy i perspektivy. [Biofuels market: problems and prospects]. *Mosty*, 2013, vol. 6, no. 3, pp. 20-25. (in Russian).
9. Savickij D.P., Makarova K.V., Makarov A.S., Reologicheskie svoystva vysokokontsentririrovannykh suspenzii ugl'ya raznoi stepeni metamorfizma v prisutstvii tripolifosfata natriya [The rheological properties of highly concentrated coal suspensions of varying degrees of metamorphism in the presence of sodium tripolyphosphate]. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, 2011, vol. 77, no. 4, pp. 79-83. (in Russian).
10. Malkin A.Ya., Isaev A.I., *Reologiya: kontseptsii, metody, prilozheniya* [Rheology: concepts, methods, and applications]. Professiya Publishers, Saint Petersburg, 2007. 560 p. (in Russian).
11. Savitskii D.P., Sadovskii D.Yu. Rheological properties of alcohol – coal suspensions based on Ukrainian coals of different ranks. *Khimiya Tverdogo Topliva*, 2014, no. 3, pp. 12-20.
12. Wang H., Sasaki M., Yoshida T., Kotanigava T. Estimation of-soul would hodrofilitsity flow microcalorimeters. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, no. 135, pp. 11-18.