

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ
Завідувач випускової кафедри
_____ А.Д. Кустовська
« ____ » _____ 2021р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР
за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»
освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих
матеріалів»

Тема: «Вплив електролітів різної природи на стійкість вугільних суспензій»

Виконавець: студентка групи ХП 202М Гайдейчук Тетяна Олександрівна

Керівник: к.х.н., доцент Максимюк Марія Романівна

Консультант розділу «Охорона праці»: _____ асистент Леонов В.І.

Консультант розділу «Охорона навколишнього

середовища»: _____ к.т.н. Бовсуновський Є.О.

Нормоконтролер: _____ Максимюк М.Р.

КИЇВ 2021

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
ОПП «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ А.Д. Кустовська

« _____ » _____ 2021р.

ЗАВДАННЯ

на виконання кваліфікаційної роботи

Гайдейчук Тетяни Олександрівни

1. Тема роботи: «Вплив електролітів різної природи на стійкість вугільних суспензій» затверджена наказом ректора від 08 жовтня 2021 р. № 2189/ст
2. Термін виконання роботи: з 11.10. 2021 року по 31.12.2021 року.
3. Вихідні дані до роботи: вугільні суспензії, довгополуменеве вугілля, поверхнево-активні речовини та електроліти.
4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. Загальна відомості про вугільні суспензії. Розділ 2. Методи та об'єкти дослідження. Розділ 3. Дослідження впливу електролітів на стійкість вугільних суспензій. Розділ 4. Охорона навколишнього середовища. Розділ 5. Охорона праці. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.
5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу: рисунки на яких представлені схеми приготування вугільних суспензій, графіки які показують залежність одних величин від інших.

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	08.10.2021	
2.	Опрацювання літературних джерел з даної теми	11-29.10.2021	
3.	Проведення експериментальних досліджень: дослідження процесу відстоювання вугільних суспензій в середовищі різних електролітів в часі; визначення розміру частинок вугілля методом седиментаційного аналізу зі стартового шару.	01-19.11.2021	
4.	Обробка експериментальних даних	20-27.11.2021	
5.	Проведення аналізу охорони навколишнього середовища та охорони праці.	28-30.11.2021	
6.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації.	01-10.12.2021	
7.	Захист дипломної роботи	23.12.2021	

7. Консультанти з окремих розділів.

Розділ	Консультант (посада, П.І.Б)	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона навколишнього середовища	к.т.н. Бовсуновський Є.О.		
Охорона праці	асистент Леонов В.І.		

Дата видачі завдання: 08 жовтня 2021 р.

Керівник дипломної роботи _____ к.х.н., доц. Максимюк Марія Романівна

Завдання прийняла до виконання _____ Гайдейчук Тетяна Олександрівна

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: «Вплив електролітів різної природи на стійкість вугільних суспензій»: містить 98 с., 17 рис., 17 табл., 66 літературних джерел.

Об'єкт дослідження: процес осідання вугільних частинок в середовищі електролітів різної природи.

Мета роботи: дослідження процесу седиментаційної стійкості вугільних суспензій в середовищі поверхнево-активних речовин та електролітів неорганічної природи.

Методи дослідження:

- визначення стійкості вугільних суспензій методом седиментаційного аналізу зі стартового шару;
- визначення розміру та фракційного складу вугільної суспензії аналітичним методом седиментаційного аналізу.

В роботі досліджували вплив електролітів та поверхнево-активних речовин на стійкість вугільної суспензії. Використовували методи седиментаційного аналізу вугільних суспензій. Результати дипломної роботи рекомендується використовувати під час проведення навчального процесу.

ДОВГОПОЛУМЕНЕВЕ ВУГІЛЛЯ, ЕЛЕКТРОЛІТИ, ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ, СЕДИМЕНТАЦІЙНА СТІЙКІСТЬ, ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРІЮ, ОСІДАННЯ, ВУГІЛЬНА СУСПЕНЗІЯ

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКРОЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ.....	8
ВСТУП.....	9
ОСНОВНА ЧАСТИНА.....	12
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ВУГІЛЬНІ СУСПЕНЗІЇ.....	12
1.1. Різновид вугільних суспензій.....	12
1.2. Технології приготування водовугільного палива.....	13
1.3. Основні властивості суспензій на основі вугілля.....	16
1.4. Добавки до вугільних суспензій.....	19
1.5. Стійкість вугільного палива.....	21
1.6. Різновид електролітів, як добавка до вугільних суспензій.....	24
1.7. Принцип дії електролітів.....	27
1.8. Визначення седиментаційної стійкості вугільних систем на органічних дисперсійних середовищах.....	28
1.9. Отримання водовугільного палива на основі стічних вод.....	35
1.10. Сучасний стан і перспективи використання ВВП в Україні.....	41
1.11. Переваги вугільних суспензій, як окремого виду палива.....	43
1.12. Висновок до розділу 1	44
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ТА ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	45
2.1. Об'єкти дослідження.....	45
2.1.1. Вугілля.....	45
2.1.2. Довгополумєневе газове вугілля.....	49
2.1.3. Добавки електролітів.....	49
2.1.4. Органічний електроліт додецилсульфат натрію.....	51
2.2. Методи дослідження.....	52
2.2.1. Приготування вугільної суспензії.....	52

2.2.2. Визначення розміру частинок та фракційного складу дисперсної системи методом седиментаційного аналізу.....	53
2.3. Висновок до розділу 2	59
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА СТІЙКІСТЬ ВУГІЛЬНИХ СУСПЕНЗІЙ.....	60
3.1. Дослідження ефективності електролітів різної природи на стійкість вугільних суспензій.....	60
3.2. Дослідження розміру частинок та гранулометричного складу в вугільній суспензії стабілізованою аніонною ПАР.....	61
3.2.1. Визначення розміру частинок вугільної суспензії зі стартового шару.....	61
3.2.2. Дослідження седиментаційної стійкості вугільної суспензії стабілізованою аніонною поверхнево-активною речовиною натрій додецилсульфатом.....	62
3.3. Висновок до розділу 3.....	67
РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРИДОВИЩА.....	68
4.1. Методи захисту навколишнього середовища під час викидів при спалювання вугільної суспензії.....	68
4.2. Екологічні перспективи застосування водовугільних та органовугільних суспензій.....	71
4.3. Висновок до розділу 4.....	78
РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ.....	79
5.1. Вступ до розділу.....	79
5.2. Аналіз умов праці.....	79
5.2.1. Організація робочого місця.....	80
5.2.2. Перелік шкідливих та небезпечних виробничих чинників.....	80
5.2.3. Мікроклімат виробничих приміщень.....	80
5.2.4. Освітлення.....	81
5.2.5. Небезпека ураження електричним струмом.....	82
5.2.6. Шкідливі речовини в повітрі робочої зони.....	83

5.3. Розробка заходів з охорони праці.....	85
5.4. Пожежна безпека.....	86
5.5. Розрахункова частина.....	88
5.6. Висновок до розділу 5.....	90
ВИСНОВОК.....	92
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	93

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКРОЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ

ВС – вугільна суспензія.

ВВП – водновугільне паливо.

ВВВС – висококонцентровані водновугільні суспензії.

ВВС – водновугільні суспензії.

ПАР – поверхнево-активні речовини.

NaDDS – додецилсульфат натрію.

ТПФNa – триполіфосфат натрію.

ЛСТNa – лігносульфонат натрію.

ОВВП- органоводовугільне паливо.

ТВП – традиційне вугільне паливо.

ВСТУП

Актуальність теми. В Україні відчувається дефіцит традиційних енергоносіїв, а саме нафти і газу, тому вирішення даної проблеми посприяло створенню альтернативних паливних дисперсних систем. Використання вугільних суспензій в якості паливних дисперсних систем є одним з найбільших перспективних напрямів ефективного використання вугілля. В даний час найбільш вивченими є водовугільні суспензії. Якість таких палив визначається теплотворною здатністю, реологічними властивостями і стабільністю. Підвищення теплотворної здатності вугільного палива можливе за рахунок введення в склад дисперсійного середовища рідких органічних відходів промислових підприємств.

Найбільш складним завданням при отриманні грубодисперсних суспензій на основі вугілля є проблема стабілізації та добору хімічних реагентів – диспергаторів і стабілізаторів, за допомогою яких можна регулювати колоїдно-хімічні і реологічні властивості отриманих дисперсних систем.

Дослідження колоїдно-хімічних процесів, які відбувалися в системах на основі вугілля і електролітів та поверхнево-активних речовин майже не проводилося. Таким чином актуальність роботи полягає у вивченні колоїдно-хімічних особливостей процесів структуроутворення і стабілізації вугільних суспензій за допомогою поверхнево-активних речовин, стабілізаторів та досягненні оптимальної стійкості отриманих систем.

Мета роботи. дослідження процесу седиментаційної стійкості вугільних суспензій в середовищі поверхнево-активних речовин та електролітів неорганічної природи.

Об'єкт дослідження. процес осідання вугільних частинок в середовищі електролітів різної природи.

Предмет дослідження. оцінити седиментаційну стійкість вугільних суспензій в середовищі електролітів різної природи.

Методи дослідження:

- визначення стійкості вугільних суспензій методом седиментаційного аналізу зі стартового шару;
- визначення розміру та фракційного складу вугільної суспензії аналітичним методом седиментаційного аналізу.

Наукова новизна одержаних результатів.

На основі експериментальних даних та результатів обчислень слід зауважити, що ПАР дійсно є ефективними стабілізаторами для багатьох дисперсних систем, в тому числі і для вугільних суспензій.

На основі седиментаційного аналізу вугільних суспензій, доведено, що гранулометричний склад і марка вугілля впливають на стійкість вугільних суспензій. Зі збільшенням високодисперсної фракції вугілля стійкість вугільної суспензії зростає.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані результати можуть бути використані в процесі приготування вугільних суспензій. Дані результати дають можливість створювати вугільні суспензії з оптимальними показниками стійкості у часі. За рахунок високої стійкості вугільних суспензій їх транспортування стає можливим на великі відстані.

Особистий внесок студента у роботу. Студент підібрав та проаналізував наукову літературу з даної теми. Спільно з керівником роботи опрацював методи дослідження і самостійно провів експериментальні дослідження з визначення стійкості вугільних суспензій у часі, дослідив розміри та фракційний склад досліджуваної суспензії.

Студент самостійно побудував графічні залежності та оформив дипломну роботу.

Обговорення та інтерпретація одержаних результатів проводилася студентом спільно з науковим керівником.

Апробація отриманих результатів. Результати, отримані в даній дипломній роботі, були апробовані у вигляді наукової доповіді на XXI Міжнародній науково-

практичній конференції здобувачів вищої освіти і молодих учених «Політ-2021. Сучасні проблеми науки», яка відбулася в Києві в квітні 2021 року.

Публікації. Результати досліджень дипломної роботи, у вигляді наукових тез, опубліковані в матеріалах XXI Міжнародної науково-практичної конференції здобувачів вищої освіти і молодих учених «Політ-2021. Сучасні проблеми науки», яка відбулася в Києві в квітні 2021 року.

ОСНОВНА ЧАСТИНА

РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ВУГІЛЬНІ СУСПЕНЗІЇ

1.1. Різновид вугільних суспензій

Розвиток технологій ефективного спалювання палива в енергетиці світу потребує спеціальної підготовки палива та зменшенню шкідливих викидів. Одним з найбільш раціональних шляхів реалізації цих технологій це – використання водовмісних палив з вугілля та ніфтопродуктів [1].

До основних рідновидів вугільних суспензій входять:

1. Водовугільні суспензії;
2. Спиртовугільні суспензії;
3. Мазувугільні суспензії;
4. Водомазутні вугільні суспензії;
5. Водомазутна емульсія.

У наш час найбільше використовують водовугільні та водомазутні суспензії. Так як традиційне використання рідких вуглеводневих продуктів нафтового або вугільного походження в якості палива в теплоенергетичних установках пов'язано зі значними складнощами у випадку обводненості палива або забруднення його твердими горючими і негорючими частинками.

Обводненість вуглеводневих палив, зокрема мазуту, неминуча. Це пов'язано як з технологічними умовами виробництва, так і в більшій мірі з транспортуванням і підготовкою палива (підігрів, перекачка, тощо) [2].

Вноситься з паром або попадає в паливо іншим способом, вода розподіляється, як правило, у вигляді шарів або лінзоподібних скупчень, які при подачі палива до

пальників призводить до порушень теплового режиму або навіть до зриву полум'я (рис 1.1.)

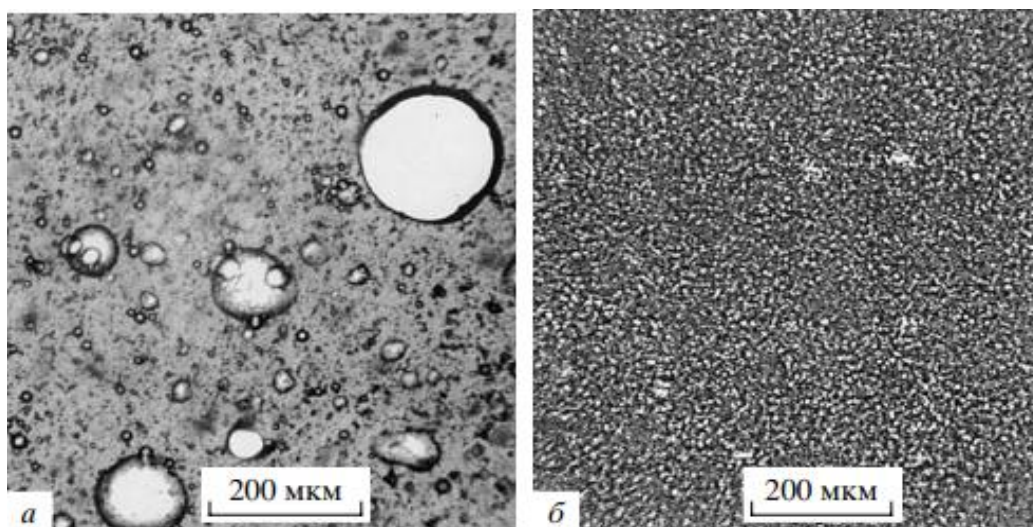


Рис. 1.1. Розподіл води в мазуті: а – обводнений мазут; б – водомазутне паливо.

Доцільно перетворювати обводнені рідкі палива в водовугільні суспензії, ефективність згорання яких підтверджена численими дослідженнями і промисловим застосуванням [2].

1.2. Технології приготування водовугільного палива

Загалом технологія одержання ВВП передбачає стадії збагачення вугілля, послідовного дроблення і подрібнення його до крупності 0–100 (200–250) мкм, гомогенізації суспензії з пластифікаторами.

Найвідоміші зарубіжні технології приготування ВВП:

«Reocarb» (Італія, СРСР). Технологія передбачає помел у кульовому млині порівняно низькоконцентрованої суміші, а потім грубий помел у стрижневому млині за певних співвідношень крупної (0–3 мм) і тонкої (0–0,040 мм) фракцій та підвищення концентрації ВВП до 62–65% з використанням пластифікатора. При цьому гранулометричний склад вугілля в суспензійному середовищі за двостадійного помелу наближається до бімодального. Зольність вугілля перебуває в межах 10–20%. ВВП, отримане в такий спосіб, має непогані споживчі властивості, і його можна

транспортувати по трубах на великі відстані й зберігати протягом тривалого часу без зміни характеристик.

«Carbogel» (Швеція, Канада). Технологія полягає у двостадійному помелі вугілля в кульових млинах з подальшим збагаченням його методом флотації. Змішування збагаченого і частково зневодненого вугілля з водорозчинною хімічною добавкою відбувається в гомогенізаторі до отримання стабільного ВВП. За вихідної зольності вугілля 15% зольність кінцевого продукту становить 2,8–4,0%. Максимальна масова частка вугілля в суспензії — 75%.

«Co-Al» (Велика Британія). Головною особливістю технології є точна відповідність гранулометричного складу вугілля у ВВП заданому значенню. Обов'язкова умова — максимальний вміст у суспензії колоїдних частинок розміром менш як 0,003 мм. Технологічна схема передбачає двостадійне подрібнення суміші вугілля і збагаченого флотоконцентрату за наявності водорозчинної хімічної добавки. Контроль крупності здійснюють на грохоті. За потреби верхній продукт грохочення повертають на повторне подрібнення. Кінцевим продуктом є ВВП зольністю 6,5% за максимального вмісту в ньому твердої фази до 72%.

«Fluidcarbon» (Швеція). Шведська фірма «Fluidcarbon International» розробила спосіб отримання котельного палива у вигляді висококонцентрованої водовугільної суспензії. До складу палива крім тонкоподрібненого низькозольного вугілля та води входить спеціальна хімічна добавка (близько 1%). Приготування палива здійснюють у 4 стадії: мокре подрібнення вугілля в кульових млинах, збагачення подрібненого продукту флотацією, зневоднення флотоконцентрату на барабанних вакуум-фільтрах, усереднення палива за якістю. В результаті таких технологічних операцій кінцевий продукт має зольність не вищу ніж 2,8% і вміст твердої фази — 68%. За патентом США, водовугільна суспензія, одержана за технологією «Fluidcarbon», може мати концентрацію вугілля в межах 60–80% за масою [3].

«Densecoal» (Німеччина). Технологію розроблено фірмами «BASF AG» і «Salzgitter AG». Вона передбачає як мокре, так і сухе подрібнення вугілля, у процесі якого отримують продукт із середньою крупністю 0,04 мм, хоча фактично технологія дає можливість одержувати вугілля різного гранулометричного складу і суспензії

різної в'яз кості. Залежно від якості вихідного вугілля і подальшого використання паливної композиції регулюють тривалість перебування компонентів у млині, швидкість обертання барабана, вихідну крупність, а також кількість і склад хімічних добавок.

Розроблена в Японії технологія приготування ВВП полягає в мокрому подрібненні вугілля в низькоконцентрованій водовугільній суспензії, виділенні крупного і тонкого класу вугілля. Тонкий клас зневоднюють механічним способом, а крупний піддають ультратонкому подрібненню. Зневоднений кек і продукт ультратонкого подрібнення змішують у гомогенізаторі, в результаті чого одержують ВВП [3-4].

В Україні запропоновано удосконалену технологію отримання ВВП з урахуванням досвіду й недоліків технології «Reocarb». По-перше, помел вугілля здійснюють в одну стадію в кульовому млині. Потрібного гранулометричного складу досягають зміною кількості й діаметра молоткових тіл кульового млина. По-друге, запропоновано попереднє перемішування вугілля і води у спеціально сконструйованому апараті, після чого суміш надходить на помел. Ця операція підготовки суміші до помелу дає змогу вдвічі зекономити енергію у процесі приготування суспензії, а також істотно поліпшити її якісні характеристики, зокрема підвищивши седиментаційну стійкість. Технологію застосовують в Україні для отримання експериментальних партій ВВП, наприклад на НВО «Вуглемеханізація». Радянські науково-дослідні організації у співробітництві з фірмою «Snamprogetti» (Італія) розробили, збудували і ввели в експлуатацію в 1990 р. Дослідно-промисловий магістральний вуглепровід Белово – Новосибірськ (Росія) завдовжки 262 км з продуктивністю 3 млн т вугілля на рік за сухою масою. У 1993 р. Вуглепровід було законсервовано.

Російська компанія «Альматеа» у 2009 р. Створила гідроударний вузол мокрого помелу, що дає змогу отримати в одну стадію гомогенну суспензію із заданими характеристиками. За повідомленнями фірми, при використанні цього способу 90% одержуваних вугільних часточок мають крупність менш як 50 мкм. Установка потужністю 48,5 кВт виробляє 5,5 т водовугільної суспензії за годину. Стабільність

такого ВВП — близько тижня. ЗАТ «Альматеа» у смт Йонський Ковдорського району Мурманської області побудувала досліднопромисловий центр приготування ВВП, де використовують технологію попереднього покоління (вібромлини).

В сукупності усіх технологій приготування водовугільних суспензій було запропоновано загальну технологічну схему приготування ВВП, яка наведена на рис. 1.2 [4].

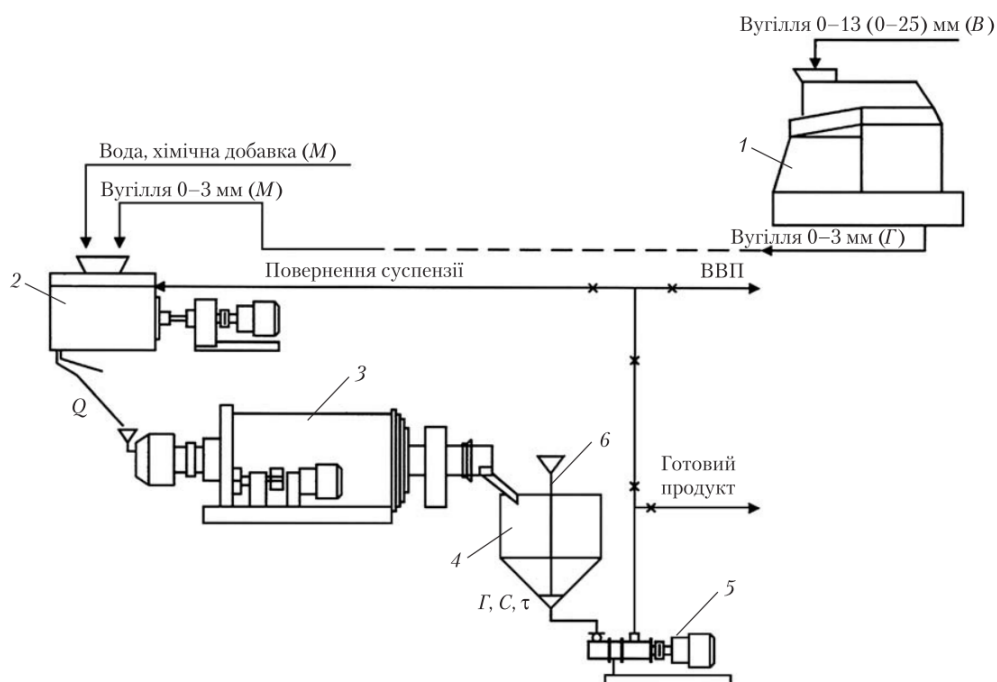


Рис. 1.2. Загальна технологічна схема приготування ВВП

1 — дробарка МПЛ-150; 2 — змішувач; 3 — кульовий млин; 4 — місткість; 5 — гвинтовий насос; 6 — клапан; В — вхідний контроль якості вугілля; Г — контроль гранулометричного складу; М — контроль маси; Q — контроль подавання гідросуміші; С — контроль масової концентрації; τ — контроль реологічних характеристик ВВП

1.3. Основні властивості суспензій на основі вугілля

При вивченні впливу сировини і технологічних параметрів при приготуванні водовугільних суспензій були встановлені наступні закономірності.

Тип вугілля, як правило, пов'язаний зі ступенем метаморфізму, від чого залежать два дуже важливих параметри для вігільних палив. По-перше, вугілля повинно мати

високу теплоту згорання, спалювання повинно бути стабільним. По-друге, висока реакційна здатність вугілля необхідна для подолання інертного впливу вологи, яка міститься в паливі у великій кількості, на процес спалювання. Крім того, хімічні та фізичні властивості вугілля повинні забезпечити високу диспергованість твердої фази.

При виробництві водовугільного палива в першу чергу розглядається можливість максимальної концентрації дисперсної фази, так як вода – це інертний матеріал, який знижує теплоту згорання водовугільного палива приблизно на 1% на 10мас. % дисперсійного середовища. Друга вимога – зберегти прийнятні паливні та реологічні властивості водовугільних суспензій, звести до мінімуму витрати енергії при перекачуванні і труднощі, які пов'язані з вантажними роботами високов'язкого палива.

Відомо, що частинки одного розміру складають цілком певний та легкий характеризуємий об'єм в залежності від моделі наповнення. Максимальний об'єм наповнення однорідними частинками наступний:

2. При кубічній формі частинок – 0,53;
3. При різноманітній формі частинок – 0,63;
4. При ромбічній формі частинок – 0,74.

Більш висока концентрація твердих частинок несферичної форми до вказаних меж або перевищують зазначені межі, які досягаються шляхом заповнення пустот між крупними частинками більш дібними полідисперсними частинками, тобто подрібненими до мікроного розміру. Об'єм наповнення твердими частинками тим вище, чим більше співвідношення між діаметром крупних та дрібних частинок, іншими словами: чим більше крупних частинок розподілена між дрібними. Існуюча практика приготування висококонцентрованих водовугільних суспензій полягає в забезпеченні бімодального розподілу частинок вугілля шляхом повторного подрібнення верхнього пордукту первинного просіювання з метою отримання додаткової кількості дрібних частинок [5].

При цьому спостерігається збільшення в'язкості суспензії при критичній концентрації частинок. Для водовугільного палива з 70% концентрацією дисперсних частинок, в'язкість досягається 500-200мПа·с, що при швидкості зсуву приблизно 100с^{-1} вважається цілком природнім. Для зменшення величин в'язкості у водовугільне паливо вводять розріджувачі, наприклад вугле-лужний реагент, лігносульфонат, тощо.

Практика промислового виробництва показує, що слідє застосовувати концентрацію вугілля нижче критичної або максимальної. Для кожного розглянутого вугілля гранулометричні параметри подрібнення, тип і концентрація добавок є основним фактором, який забезпечує контроль за максимальним наповненням водовугільного палива, при прийнятних паливних реологічних властивостях, які необхідні для задовільного зберігання та завантаження.

Частинки вугілля з високим ступенем метаморфізму або попередньо знезоленого вугілля з низьким ступенем метаморфізму містять мало кисню і мають підвищену гідрофобність, тому їх змочування водою забезпечується додаванням ПАР [6].

Диспергованість та змочування вугілля у ВВП регулюється адсорбцією різних добавок на гідрофобних ділянках поверхні в бажаній орієнтації. Стабільність ВВП також залежить від активності гідрофільних ділянок, які і силу різноманітності функціональних груп т, ткож залежать від рН дисперсної системи. Висока зольність вугілля також небажана, так як додані мінеральні луи змінюють не тільки рН, але й впливають на мінеральні складові, отже й на активність поверхонь функціональних груп. При стабільній позитивній адсорбції на поверхні вугільних частинок хімічні добавки підтримують частинки в суспензійному стані за рахунок міжчастинкового відштовхуючого ефекту або стеричного фактора.

Водовугільне паливо, як правило, проявляє неньютонівський тип течії. В залежності від хімічних властивостей поверхні вугілля, зольності, типу хімічних добавок, концентрації дисперсних частинок, розподіл за крупність і здатність до флокуляції ВВП може проявляти характеристики, які властиві бінгамовським рідинам – пластичність, псевдопластичність або здатність до набухання. Крім того,

ВВП може проявляти тиксотропні реологічні властивості. Тиксотропні властивості і величина напруги зсуву зазвичай ведуть до зниження псевдопластичної в'язкості при посиленні зсуву або швидкості течії ВВП. Всі ці характеристики потоку чітко визначаються станом дисперсної фази ВВП і ефектом електричного потенціалу зв'язків, стабілізованих ПАР.

Диспергована система не завжди стабільна при зберіганні, так як частинки вугілля в ній володіють здатністю швидко осідати під впливом сили тяжіння. В таких випадках бажано мати загущені палива, так як при їх зберіганні осідання частинок мінімальне, але якщо воно може мати місце, з утвореного осаду можна легко приготувати суспензію повторно.

Таке явище, як кипіння ВВП, повинно бути виключеним. Підвищення температури може змінити властивості ВВП через підвищення розчинючої здатності водної фази та зміна фізико-хімічних властивостей, та адсорбційних властивостей використаних добавок. При підвищенні температури іонні поверхнево-активні речовини слабо адсорбуються алкільними функціональними групами на гідрофобних ділянках вугільних частинок. Адсорбція заряджених іонних груп на гідрофільних ділянках, навпаки, збільшується з підвищенням температури. Будь-які інші температури, в тому числі і замерзання, мають незначний вплив на густину або в'язкість води, яка входить у склад ВВП [7].

1.4. Добавки до вугільних суспензій

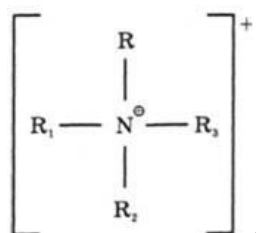
У роботі було досліджено, що для приготування вугільних суспензій використовують концентраційну і реологічну добавку. Дані добавки можуть містити поверхнево-активні речовини. До таких добавок входять сполуки 4 типів:

1). Аніонні ПАР – це сполуки, які у водних розчинах дисоціюють з утворенням негативно заряджених іонів, які обумовлюють поверхневу активність. В аніонних ПАР в якості гідрофільної групи виступають карбоксині або сульфонової групи. Наприклад, у молекулі додецилсульфіту натрію $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ присутня сульфонова група,

а в молекулі стеарат натрію $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONa}$ присутня карбоксильна група. Також аніонні ПАР входять до складу миючих засобів [8].

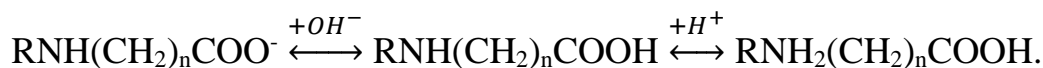


2). Катіонні ПАР – це сполуки, які у водному розчині дисоціюють з утворенням позитивно заряджених іонів, що визначають поверхневу активність. Характерним елементом для катіонних ПАР є присутність ліпофільної катіонної частини наприклад, гексадецилтриметиламонієвий катіон $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3]$ або загалом четвертинний амонієвий катіон:



3). Неіоногенні ПАР – це сполуки, які розчиняються у воді не іонізуючись. Їхньою перевагою є можливість регулювання їх гідрофільності. Одною з позитивних рис є те, що твердість води не впливає на їхню розчинність і те, що вони можуть використовуватись з аніонними та катіонними ПАР. Ними можуть бути поліоксиетилени та багатоатомні спирти.

4). Амфотерні ПАР – це сполуки, які містять як гідрофільні групи кислотного характеру (аніонні), так і основні групи (катіонні). Такі сполуки можуть діяти як аніонні, так і катіонні ПАР в залежності від рН середовища. Наприклад амінокислоти [8]:



Для прикладу розглянемо реологічну добавку, яку використовують для приготування водовугільної суспензії на основі бурого вугілля [9]. До складу даної добавки входять сухі реагенти триполіфосфату натрія та сульфомеламінформальдегід з масовим співвідношенням 10-40% та 60-90%. Реологічну добавку готують шляхом змішування 2 г триполіфосфату натрія та 10 г сульфомеламінформальдегіду зі

співвідношенням 16,7% до 83,3% і отримують 12 г добавки. Після введення даної добавки на стадії подрібнення вихідної суміші відбувається зниження в'язкості за рахунок пластифікуючої дії реологічної добавки.

Також для підвищення концентрації бурого вугілля в суспензії, що містить високодисперсну тверду фазу, частинки розмір яких не більше 20 мкм, здатні розміститися в міжчастинковому просторі грубодисперсної складової бурого вугілля, таким чином, щоб збільшити вміст вугілля в системі при помірній в'язкості і підвищеній седиментаційній стійкості використовують концентраційну добавку. Дана добавка містить високодисперсне буре вугілля – 36-39%, триполіфосфат натрію – 0,2-0,3%, решту займає вода. Концентраційну добавку готують зі 100г бурого вугілля марки Б-3, класу крупності менше ніж 1мм, вологістю 10,3%, що в перерахунку на сухе вугілля складає 89,7г. Наважку вугілля завантажують в кульковий млин, добавляють 140см³ води і 0,6г ТПФNa і після процесу подрібнення, який триває 58хв, одержують 240,6г високодисперсної суспензії з таким складом:

- 1). Буре вугілля (в перерахунку на суху речовину) – 37,30%
- 2). Триполіфосфат натрію – 0,25%
- 3). Вода – 62,45%.

При введенні даної добавки на стадії подрібнення знижується в'язкість за рахунок бімодального розподілу розмірів частинок твердої фази, який реалізується шляхом введення високодисперсного вугілля концентраційної добавки [9].

Зниження в'язкості суміші компонентів суспензії дає можливість прискорити процес подрібнення вугілля і одержати оптимальний склад твердої фази в готовому продукті.

1.5. Стійкість вугільного палива

Основною характеристикою є стійкість вугільних суспензій у часі. Розрізняють агрегативну та седиментаційну стійкість вугільного палива.

Агрегативна стійкість – це здатність систем протистояти збільшуванню або агрегації дисперсної фази. Агрегативна стійкість дисперсних систем різна. Одні

системи можуть існувати декілька секунд після їх утворення, а інші протягом тривалого часу. Найбільш нестійкими за своєю природою є гідрофобні системи. Для таких систем характерна слабка взаємодія між частинками дисперсної фази і дисперсійним середовищем.

Ознакою агрегативної стійкості є сталість розподілу агрегатів за числом первинних частинок в них. Агрегативна стійкість, може бути двоякої природи. Одна може бути зумовлена повільністю процесу коагуляції або повільністю процесу розпаду агрегатів, тоді її природа кінетична, а в іншому випадку сталість агрегативного складу може здійснюватися в тому випадку, коли процеси агрегації врівноважуються протилежними процесами дезагрегації [10].

На відмінну від розчинів стан колоїдної системи можна змінювати двома способами. Перший – шлях розчинення одних частинок і росту інших, відносно більш стійких. Другий – шляхом злипання, але не злиття первинних частинок і утворення агрегатів з прошарками дисперсійного середовища між частинками або без них. Умовою рівноваги колоїдної системи відносно першого типу, тобто умовою стійкості дисперсного складу, служить мінімальне значення вільної енергії системи по відношенню до розподілу частинок за розмірами.

У суспензіях з вуглеводневим дисперсійним середовищем постає проблема стабілізації та отримання текучих вугільних системи. Труднощі при розробці таких систем пролягають у відносно низькій агрегативній стійкості: частинки дисперсної фази у вуглеводневому середовищі самовільно злипаються з утворенням різних агрегатів, аж до виникнення суцільної коагуляційної структури. По мірі зниження агрегативної стійкості міжчастинкові взаємодії зростають, що сприяє виникненню і зміцненню структури. Зазвичай структуру в системі оцінюють за допомогою реологічних кривих – залежності швидкості деформації від напруги зсуву.

Отримання текучих, стійких, висококонцентрованих вугільних суспензій засновано на закономірностях фізико-хімічної механіки дисперсних систем (розроблена П.О.Ребіндером). При створенні такої системи необхідно вирішити дві основні задачі: встановлення закономірностей та механізмів процесу руйнування твердого тіла в залежності від його складу, структури, температури і середовища

подрібнення та дослідження механізму ступуроутворення в дисперсних системах

Седиментаційна стійкість – здатність системи продиіяти осаджуючій дії сил тяжіння.

Стійкість суспензій залежить від багатьох факторів, таких, як дисперсність вугільних частинок, їх окислення, характер взаємодії часток дисперсної фази і дисперсійного середовища, сольватація. Поліпшити властивості висококонцентрованих суспензій і надати їм більшу стійкість можна шляхом введення в систему стабілізуючих добавок, дія яких пов'язана з утворенням адсорбційних шарів на поверхні твердої фази. Сольватні шари, що утворюються при адсорбції стабілізатора, перешкоджають злипанню і агрегації частинок, тобто сприяють до їхньої седиментаційної стійкості.

Седиментаційна стійкість і рівень в'язкості, який припустимий для транспортування і прямого спалювання без зневоднення, досягається підбором гранулометричного складу вугілля і додавання в суспензію поверхнево-активних речовин. Неминучість коагуляції не означає, що втручання в хід цього процесу неможливий і регулювання його неможливе. Для цього використовують диспергатори і стабілізатори [12].

Незалежно від наявності і типу використаних пластифікуючих добавок седиментаційна стійкість дисперсних систем визначається в першу чергу міцністю структури суспензії. Внаслідок седиментації частинок при зберіганні відбувається перерозподіл вугілля по висоті стовпа суспензії. У верхніх шарах стовпа концентрація вугілля зменшується, в нижніх збільшується. Встановлено наявність досить жорсткого зв'язку седиментаційної стійкості концентрованих водовугільних суспензій з міцністю їх структури, а зміна стійкості цих суспензій при застосуванні пластифікуючих добавок пов'язана з впливом добавок на реологічні властивості системи.

Багатьма вченими і науково-дослідними організаціями виконувалися дослідження, метою яких було вивчення впливу різних хімічних добавок на реологічні характеристики, седиментаційну стабільність і енерговитрати

транспортування ВВП. Різні джерела рекомендують використовувати хімічні добавки в розчині з концентрацією від 0,01 до 5% в кількості від 0,1 до 1,5%. На суху масу. Аналіз даних свідчить про істотний вплив хімічних добавок на реологічні характеристики ВВП. Різне зниження величини ефективної в'язкості спостерігається при збільшенні вмісту хімічної добавки від 0,3 до 0,9%. Надалі криві, що характеризують залежність ефективної в'язкості від змісту хімічної добавки при заданій швидкості зсуву змінюють характер, а вплив хімічної добавки на реологічні характеристики суспензії при утриманні її від 0,9 до 1,2% стає вельми незначним [13].

1.6. Різновид електrolітів, як добавка до вугільних суспензій

У науковій літературі згадувалось, що використання електrolітів у вугільних суспензіях призводить до стабілізації рН середовища. За рахунок цього при приготуванні та транспортуванні вугільної суспензії по трубах зменшується корозія матеріалу приладів для приготування суспензії та труб по яких подається суспензія., тому збільшується експлуатаційна характеристика приладів.

Електrolіти – це речовини, які під час розчинення у воді або в іншому розчиннику розпадаються на іони, тому їх розчини або розплави проводять електричний струм.

Існує два види електrolітів:

1). Сильні електrolіти – це електrolіти, ступінь дисоціації яких навіть у відносно концентрованих розчинах великий (понад 30%). Сильні електrolіти практично повністю дисоціюють на іони в розчинах з будь-якою концентрацією. До таких електrolітів відносять більшість солей, кислоти HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HBr , HI і луги NaOH , KOH , Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2 .

2). Слабкі електrolіти – це електrolіти, ступінь дисоціації яких навіть у сильно розведених розчинах малий (менший 3%). До них відносять переважну більшість органічних і деяких неорганічних кислот (H_2S , H_2SiO_3 , H_2CO_3), нерозчинні гідроксидметалів, вода, гідроксид амонію.

Існують ще електроліти середньої сили, ступінь дисоціації яких дещо більший 3 % (H_2SO_3 , H_3PO_4 , HNO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$), але їх здебільшого відносять до слабких електролітів [14].

Силу кисневмісних кислот можна визначити за формулою $\text{E}(\text{OH})_m\text{O}_n$, якщо $n < 2$ – кислота слабка, $n > 2$ – сильна. Чим більшим є число атомів Оксигену, що не входять до групи OH^- , тим полярніший зв'язок між атомами Оксигену та Гідрогену в групі OH^- і тим сильніша кислота.

Вода – слабкий електроліт. Ступінь дисоціації води при 22 °C $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \times 10^{-9}$. Це означає, що у воді об'ємом 1 л (містить 55 моль води) при 22 °C тільки 10^{-7} моль дисоціює на іони:



Внаслідок цього утворюється 10^{-7} моль гідроген-іонів і 10^{-7} моль гідроксид-іонів:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Добуток концентрацій гідроген- і гідроксид-іонів називають іонним добутком води ($I_{\text{H}_2\text{O}}$). При 22 °C ця величина становить

$$I_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}.$$

Іонний добуток води залежить від температури: з її підвищенням він збільшується, із зниженням – зменшується. Будь-який розчин кислоти, луку або солі містить гідроген- та гідроксид-іони. Концентрація гідроген-іонів визначає кислотність розчину (середовища), а концентрація гідроксид-іонів – лужність [14-15].

Розчин, в якому концентрації гідроген- та гідроксид-іонів однакові і дорівнюють 10^{-7} моль/л, називають нейтральними.

Якщо до нейтрального розчину додати кислоту ($\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$), концентрація гідроген-іонів у розчині збільшиться. Внаслідок цього рівновага $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ зміститься вліво, а, значить, концентрація гідроксид-іонів зменшиться в стільки разів, у скільки зросте концентрація гідроген-іонів.

Розчини, в яких концентрація водень-іонів перевищує концентрацію гідроксид-іонів $[H^+] > [OH^-]$, називають кислотними. Розчини, де концентрація водень-іонів менша, ніж гідроксид-іонів $[H^+] < [OH^-]$, є лужними.

У кислотних і лужних розчинах добуток концентрацій іонів $[H^+]$ та $[OH^-]$ – стала величина за сталої температури, $[H^+] \times [OH^-] = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$. Тому, знаючи концентрацію одного з цих іонів, можна легко визначити концентрацію іншого.

Кислотність розчину виражають через концентрацію гідроген-іонів. Для зручності замість концентрації гідроген-іонів у 1909 р. С.Саренсен запропонував використовувати водневий показник рН.

Водневий показник рН – це від'ємний десятковий логарифм концентрації гідроген-іонів: $pH = -\lg [H^+]$. Знаючи концентрацію гідроген-іонів, можна визначити рН розчину і навпаки. У нейтральних розчинах $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л, $pH = 7$. У кислотних розчинах $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, $pH < 7$. У лужних розчинах $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л, $pH > 7$. Кислотність розчину можна визначити за допомогою індикаторів – речовин, які змінюють свій колір залежно від рН. Зміна кольору індикатора відсувається в певному інтервалі значень рН. Кожний індикатор характеризується своїм інтервалом переходу. Існують універсальні індикатори, за допомогою яких можна визначити будь-яке значення рН з точністю до одиниці, які подані у таблиці 1.1 [15].

Таблиця 1.1.

Забарвлення індикаторів з залежності від рН середовища

рН Індикатор	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Лакмус	Червоний						Інт. Переходу	Синій							
Фенофталеїн	Безбарвний									Інт. Переходу			Пурпурний		
Метилловий оранжевий	Червоний			Інт переходу			Жовтий								

1.7. Принцип дії електролітів

Якщо використовувати закономірності фізико-хімічної механіки дисперсних структур, можна намітити шляхи одержання стабільних у часі текучих висококонцентрованих вугільних суспензій, придатних для транспортування по трубах на велику відстань. В основі регулювання фізико-хімічних і реологічних властивостей дисперсних систем лежить вплив на процеси взаємодії частинок дисперсної фази між собою і з дисперсним середовищем. Одним із поширених шляхів подібного впливу пов'язаний із введенням у систему хімічних речовин.

Для зниження в'язкості та стабілізації суспензій використовують практично усі основні класи ПАР, захисні колоїди, поліелектроліти, продукти переробки вугілля, а також багатокомпонентні композиції. Частіше для створення водовугільних композицій застосовують аніонактивні ПАР, на роль стабілізаторів рекомендують неіоногенні ПАР. Зміна властивостей дисперсних систем у присутності ПАР зумовлена адсорбційним закріпленням молекул добавки на поверхні дисперсної фази. Використання поліфункціональних ПАР дозволяє успішно вирішити проблему спрямованої зміни властивостей водовугільних суспензій [16].

Поліелектроліти – це високомолекулярні сполуки, що мають іоногенні групи. Усі поліелектроліти поділяються на:

- А). Поліелектроліти кислотного типу – це речовини, що містять $-\text{COO}-$ групи;
- Б). Поліелектроліти основного типу, що мають основну групу $-\text{NH}_3^+$;
- В). Поліамфоліти, що містять і кислотну і основну групи (білки).

На поліелектроліти впливає рН середовища. У кислому середовищі білок заряджається позитивно, а в лужному- негативно.

Для висококонцентрованих дисперсних систем характерна розвинута міжфазна поверхня та висока масова частка дисперсної фази, що веде до утворення просторових структур за рахунок самовільного зчеплення частинок, бо прошарки дисперсіного середовища незначні. Імовірність і швидкість утворення структур зростає зі ступенем дисперсності частинок. Тому наявність у складі висококонцентрованих водовугільних суспензій високодисперсної фракції, навіть у малій кількості, може

бути причиною значного підвищення в'язкості. Проте, у випадку ефективної стабілізації системи, тобто за утворення структурно-механічного бар'єру за допомогою ПАР, вплив цих фракцій на реологічні властивості суспензій значно зменшується [17].

Велике значення для контактної взаємодії між частинками має стан поверхні частинок твердої фази. Особливо це стосується частинок на поверхні яких є функціональні групи, які містять кисень. Це призводить до гідрофілізації поверхні й адсорбції на ній потенціалвизначаючих іонів. При цьому ліофілізація поверхні призводить до зменшення міцності структурних сіток і швидкості тиксотропного відновлення структури. Встановлено, що інтенсивність міжчастинкової взаємодії є фактором, що визначає фізико-хімічні характеристики концентрованих водовугільних дисперсних систем.

Введення у концентровану систему високомолекулярних поліелектролітів збільшує число контактів між частинками й їх агрегатами за рахунок утворення місткових зв'язків макромолекулами, кількість яких визначає стійкість структури. Для структур, які виникли у суспензіях за низьких концентрацій полімерів, характерна здатність зберігати стійкість при зовнішніх впливах, особливо у початковий період дії. При накладанні на суспензію зовнішньої механічної сили відбувається руйнування місткових зв'язків між частинками, що призводить до зменшення стійкості суспензій [18].

1.8. Визначення седиментаційної стійкості висококонцентрованих вугільних систем на органічних дисперсійних середовищах

Концентровані дисперсні системи є основою ряду галузей народного господарства. Альтернативою традиційним енергоносіям, в умовах зростання їх вартості, стали висококонцентровані вугільні суспензії. Їх упровадження дозволяє розширити використання вугілля у паливному балансі країни. Згідно з літературними даними [19], спалювання вугілля у вигляді суспензій дозволяє скоротити питомі викиди забруднюючих речовин і підвищити ефективність процесу одержання

теплової енергії за рахунок досягнення більш високих показників використання енергоресурсів (коефіцієнт вигорання паливної складової).

Це зумовлює актуальність розробки методів, що дозволяють швидко визначати та прогнозувати фізико-хімічні властивості таких систем. Одним з факторів, що обмежують широке впровадження суспензійного вугільного палива, є його недостатня седиментаційна стійкість. Суспензія при тривалому зберіганні у статичних умовах розшаровується, що робить її не придатною до спалювання. Також під час зберігання суспензійного палива у статичних умовах відбувається поступове зростання в'язкості суспензій. Для впровадження паливних сумішей на основі вугілля на промисловому рівні необхідно розробити експрес-методи визначення терміну їх придатності [20].

Суспензійне вугільне паливо відноситься до полідисперсних систем з розміром частинок $0,5 \div 200$ мкм. Для таких систем розроблено різні підходи до визначення їх властивостей, але вугільні суспензії є складною системою, що містять частинки різної природи. Крім того, системи на основі відходів вуглезбагачення містять домішки різної природи (як неорганічні, так і органічні). У системах на основі органічних дисперсійних середовищ додатковим фактором є висока спорідненість органічних молекул до поверхні вугільних частинок. Тому безпосередньо переносити на них результати, отримані на модельних системах, так і на водних суспензіях створених на основі збагаченого вугілля, без попередньої перевірки неможливо.

Для встановлення функціонального взаємозв'язку між фізико-хімічними параметрами вугільних суспензій створювали дисперсні системи, використовуючи як вихідну вугільну сировину відходи вуглезбагачення вугілля марки «Г», центральної збагачувальної фабрики «Кондратьєвська», вологістю 15,0 %, зольністю 43,1 %, як дисперсійне середовище – бутанол 1 (марка х.ч.). Для перевірки можливості застосування одержаних рівнянь використовували тверді відходи Ясиновського коксохімічного заводу вологістю 12,5 %, зольністю 23 %; відходи гідрозбагачення вугілля марки «Г», вологістю 8,6 %, зольністю 42,5 %. Як пластифікатор застосовували лігносульфонат натрію (ЛСТNa). Створення вихідної суспензії проводили шляхом проведення помелу в кульовому млині об'ємом 1,0 літра

сталевими кулями діаметром 28 мм і 10 мм. Для помелу використовували частинки вугілля розмірами до 2,5 мм. Час помелу визначали експериментально. Критерієм закінчення помелу була відсутність частинок розміром більше 300 мкм і вміст частинок більше 250 мкм менше 0,1 % (мас). Даний ступінь досягався за 35 хвилин при 75 обертах корпусу млина за хвилину [21].

В'язкість отриманих дисперсних систем визначалася безпосередньо після проведення помелу при швидкості зрушення 9 с^{-1} на приладі "Реотест-2" за стандартною методикою. В'язкість розраховували за формулами для відповідних значень швидкості зсуву.

Вихідну вугільну суспензію робили шляхом завантаження до кульового млину 279 г вихідної вугільної сировини та розчину 3 г пластифікатора у 121 г бутанолу. Так після помелу отримували систему, що складається з вугільної сировини й пластифікатора (тверда фаза) 240 г що відповідає 60 % (мас.); 39 г води і 121 г бутанолу (дисперсійне середовище), що відповідає 40 % (мас.). Враховуючи мозаїчний характер поверхні частинок вугільних шламів, розшарування обмежено розчинних води і бутанолу не відбувалося, імовірно, внаслідок зв'язування води поверхнею гідрофільних частинок мінеральної складової. Шляхом змішування вихідної дисперсної системи з водою створювали ряд розведених суспензій з концентрацією дисперсної фази $25 \div 60$ % (мас.). З цією метою вихідну суспензію та бутанол брали у співвідношеннях наведених у табл. 1.2 [22].

Співвідношення компонентів для створення вугільних дисперсних систем та їх фізико-хімічні характеристики

№	Маса ВВС (60 %), г.	Маса бутанолу, г.	С, % (мас).	Час розшарування системи, (год).	до	В'язкість системи, Па×с.
1	30	42,0	25	$5,0 \times 10^{-2}$		0,10
2	30	30,0	30	$9,7 \times 10^{-2}$		0,12
3	30	21,0	35	$0,2 \times 10^{-1}$		0,15
4	30	17,0	38	$7,3 \times 10^{-1}$		0,18
5	30	15,0	40	2,3		0,21
6	30	13,0	42	3,5		0,25
7	30	10,0	45	15,7		0,40
8	30	7,5	48	72,0		0,65
9	30	6,0	50	144,0		0,80
10	30	4,5	52	288,0		1,00
11	30	3,0	55	480,0		1,40
12	30	0,0	60	1008,0		1,75

Як видно з наведених даних, між концентрацією (С) і седиментаційною стійкістю (СС) існує функціональний взаємозв'язок, який, з досить високою точністю, описується рівнянням другого порядку:

$$CC = 1,65 C^2 - 118,21 C + 2024.70 \quad (1.1.)$$

Седиментаційна стійкість створених дисперсних систем на першому етапі (до 42 %(мас.)) зростає повільно, що свідчить про відсутність інтенсивної взаємодії між частинками дисперсної фази (табл. 1.2., рис. 1.2.) [23]. При більших концентраціях седиментаційна стійкість починає різко зростати через зменшення відстані між частинками, що призводить до зміни характеру їх осідання. Паралельно зростанню седиментаційної стійкості при збільшенні концентрації дисперсної фази відбувається зростання в'язкості створених систем (рис. 1.3.) [23]. Одержана закономірність також описується рівнянням другого порядку, але ступінь відповідності дещо вищий. Залежність в'язкості (η) від концентрації описується рівнянням:

$$\eta = 0,0023 C^2 - 0,1427 C + 2,31 \quad (1.2)$$

Аналогічний характер зміни седиментаційної стійкості та в'язкості від концентрації дозволив припустити існування між ними функціонального зв'язку та

можливість використання в'язкості для визначення седиментаційної стійкості концентрованих дисперсних систем на основі бутанолу.

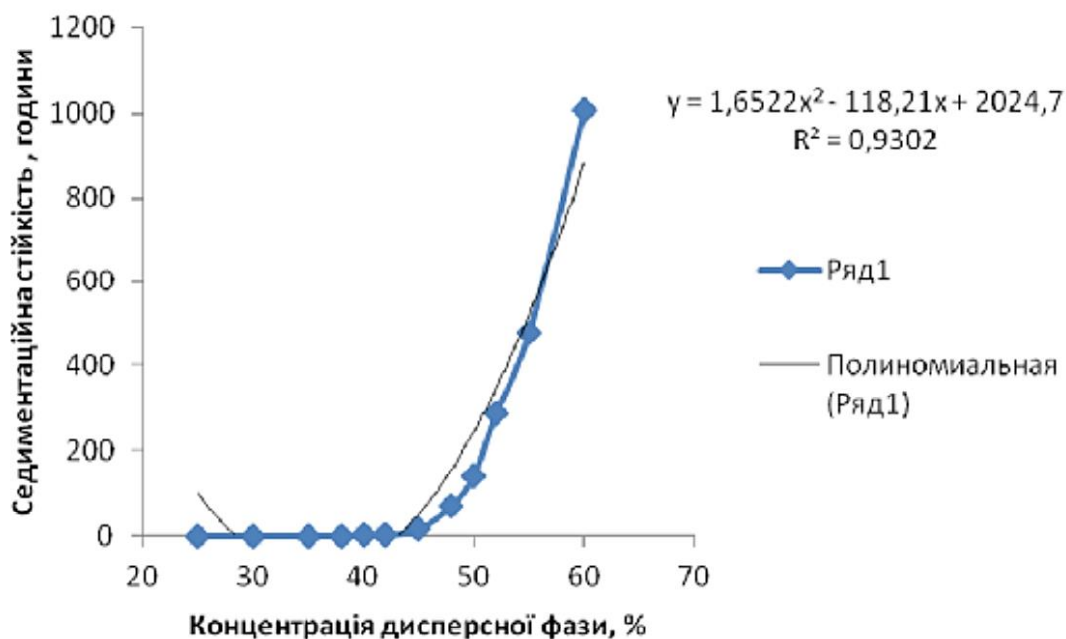


Рис. 1.2. Залежність седиментаційної стійкості вугільних дисперсних систем на основі бутанолу від концентрації дисперсної фази

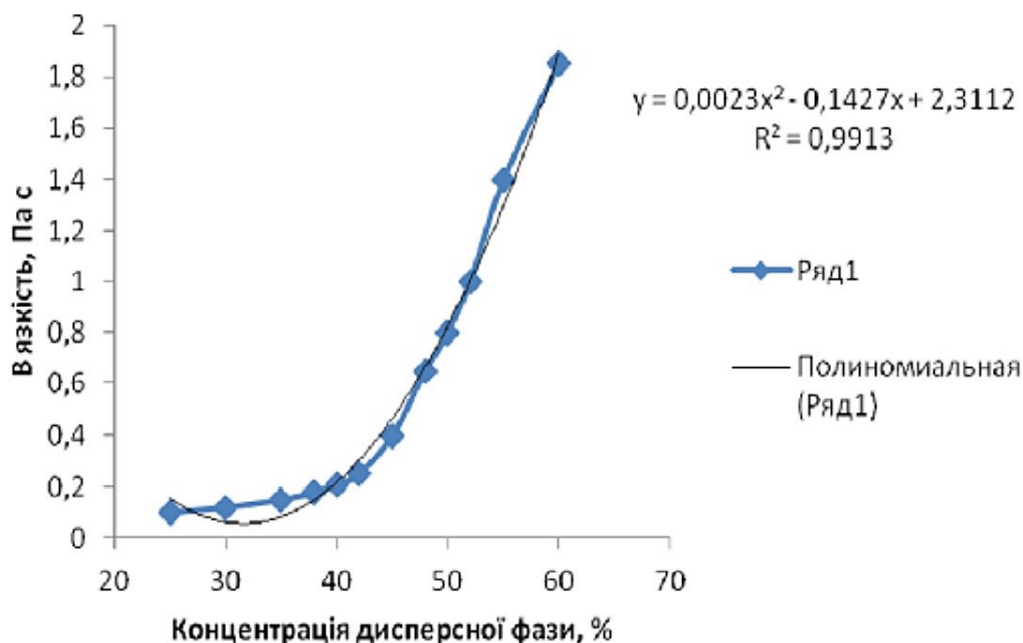


Рис. 1.3. Залежність в'язкості від концентрації дисперсної фази для вугільних дисперсних систем на основі бутанолу від концентрації дисперсної фази

Установлено, що існує тісний взаємозв'язок між зазначеними параметрами (рис. 1.4., рівняння 1.3.) [23]

$$SS = 350,64 \eta^2 - 118,64 \eta + 10,53 \quad (1.3)$$

Одержана закономірність свідчить, що основним фактором, який визначає седиментаційну стійкість у концентрованих дисперсних системах є їх в'язкість, що підтверджено шляхом порівняння експериментально встановлених і розрахункових значень седиментаційної стійкості шламівугільних суспензій на основі бутанолу (табл. 1.3.)

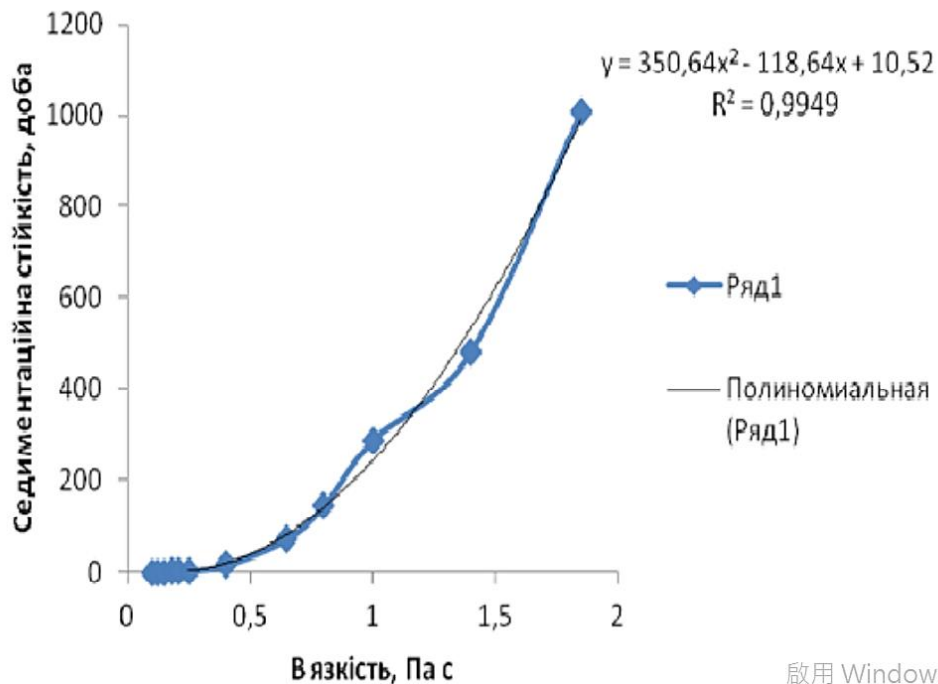


Рис. 1.4. Залежність седиментаційної стійкості від в'язкості для вугільних дисперсних систем на основі бутанолу від в'язкості.

Для перевірки можливості застосування одержаних залежностей для визначення седиментаційної стійкості концентрованих вугільних суспензій було проведено експериментальне визначення седиментаційної стійкості дисперсних систем, створених на основі шламів різної природи та бутанолу. Одержані результати порівняли з визначеними розрахунковим шляхом.

Як показали проведені дослідження (табл. 1.3), застосування залежності седиментаційної стійкості від концентрації дисперсної фази для визначення седиментаційної стійкості концентрованих вугільних суспензій на основі бутанолу недоцільно. Похибка вимірювань перевищує 50 %, причому в усіх випадках відхилення відбуваються і в бік збільшення седиментаційної стійкості, що особливо

небажано при їх використанні. Імовірно, це пов'язано зі специфікою структурування вугільних концентрованих дисперсних систем у органічних середовищах. Збільшення концентрації дисперсної фази призводить до зменшення відстані між частинками [24].

Таблиця 1.3

Експериментально встановлені та розрахункові значення седиментаційної стійкості шламовугільних суспензій на основі бутанолу

Дисперсна система	Седиментаційна стійкість (доба), в'язкість (Па с); (експериментальне визначення)	Седиментаційна стійкість, (розрахунок концентраційною залежністю) за	Седиментаційна стійкість, доба. (розрахунок за в'язкістю) за
ВВС на основі відходів коксо-хімічного виробництва ($C_{ТВ}=65\%$)	37,5 доби	1236 годин / 51,5 доби (+ 37 %)	991 година / 41 доба (+ 9 %)
ВВС на основі відходів гідрозбагачення вугілля марки «Г» ($C_{ТВ}=62\%$)	34,0 доби	1051 годин / 44 доби (+ 29 %)	861 година / 36 діб (+ 6 %)
ВВС на основі відходів вуглезабагачення вугілля марки «Т» ($C_{ТВ}=69\%$)	46,0 діб	1739 годин / 72 доби (+ 56 %)	1053 години / 44 доби (- 4 %)

Це призводить до поступової втрати агрегативної стійкості системи та інтенсифікує процеси її руйнування. Ці процеси не враховуються залежністю, побудованою в діапазоні концентрацій до 60 % (мас). Отже методика, що досить добре дозволяла прогнозувати седиментаційну стійкість водних вугільних суспензій, у системах створених на основі органічних дисперсійних середовищ себе не виправдовує.

Науковцями запропоновано використовувати для визначення седиментаційної стійкості таких систем залежність седиментаційної стійкості від в'язкості дисперсних систем, створених шляхом розведення вихідної вугільної суспензії. Як показав проведений аналіз застосування рівняння (1.3) дозволяє визначати седиментаційну стійкість шламовугільних суспензій на основі бутанолу з похибкою менше 10 %, що за умов значення цього параметра більше 30 діб є прийнятним значенням [24].

1.9. Отримання водовугільного палива на основі стічних вод

Очищення та утилізація стічних вод промислових підприємств, що містять широкий спектр органічних і неорганічних домішок, є однією з найважливіших і складних проблем сьогодення. Цей процес вимагає значних матеріальних та енергетичних витрат. Водночас значна частина існуючих схем очищення стічних вод не вирішує кардинально проблему їхньої нейтралізації та утилізації. Очищення проводиться не повно, отримані концентрати забруднюючих речовин необхідно переробляти або знищувати.

Застосування стічних вод як дисперсійного середовища для створення висококонцентрованих водовугільних суспензій (ВВВС) дозволить ефективно та недорого знищувати стічні води, які містять високотоксичні (зокрема органічні) домішки.

Однак, враховуючи подальше використання водовугільних суспензій як палива, застосування стічних вод як дисперсійного середовища для їх отримання можливо лише за виконання таких умов:

- більша частина домішок, насамперед органічних, повинна адсорбуватися на поверхні частинок дисперсної фази і не випаровуватися з поверхні одержаних систем;
- домішки, що містяться у стічних водах, не повинні погіршувати фізико-хімічні та експлуатаційні властивості ВВВС (в'язкість, седиментаційну та агрегативну стійкість), ускладнюючи їх транспортування трубами;
- спалювання ВВВС на основі промислових стічних вод не повинно призводити до утворення нових забруднюючих речовин;
- транспортування та зберігання вугільних суспензій на основі промислових стоків не повинно призводити до прискореної корозії обладнання (трубопроводів, ємностей для отримання та зберігання палива).

Промислові стоки містять широкий спектр різноманітних домішок, які, адсорбуючись на поверхні частинок дисперсної фази, змінюють інтенсивність їхньої взаємодії. Відбувається зниження електрокінетичного потенціалу, іноді

перезаряджання поверхні. Тобто властивості одержаних систем відрізнятимуться від систем, одержаних на водопровідній воді [25].

Розробка складу водовугільних суспензій на основі стічних вод промислового об'єднання «Зоря» була метою даної роботи. Об'єктами дослідження було обрано:

- Зразки стічних вод промислового об'єднання «Зоря».

Зразок № 1 (сепараторна вода), прозора рідина, яка має наступні характеристики: рН – 3,5; хімічне споживання кисню (ГПК) – 3260 мг О₂/дм³; сульфати – 1030 мг/дм³; хлориди – 875 мг/дм³; бензол – 0,03 мг/дм³; толуол – 0,005 мг/дм³; ксилол – 0,01 мг/дм³

Зразок № 2 (стічна вода виробництва лужних реагентів), що опалесціє рідина, що має наступні характеристики: рН – 11,5; ГПК – 36800 мг О₂/дм³; сульфати – 4600 мг/дм³; нітрокрезолі – 5350 мг/дм³ (Характеристики води наведені за даними центральної заводської лабораторії, довідка № 229/2-180 від 04.10. 2011 року)

- Буре вугілля марки «Б», Олександрійського родовища. Бурий порошок, зольністю 22,5%, вихідною вологістю 32,3%. Розміри частинок 01-5 мм;

- вугілля марки «Г», шахти «Міжріченська», Львівська область. Чорний порошок зольністю 19,5%, вихідна вологість 3,5%. Розміри частинок 2-7 мм;

- Вугілля марки «Т», донбаського родовища. Чорний порошок зольністю 27,4%, вихідною вологістю 12,1%. Розміри частинок 02-2 мм;

- Антрацит марки «А», донбаського родовища. Чорний порошок зольністю 5,4%, вихідною вологістю 2,1%. Розміри частинок 3-5 мм;

- технічний пірокарбон, тверді відходи піролізу полімерних відходів.

Перед проведенням досліджень зразки механічно подрібнювалися в кульовий млин, і за допомогою набору сит відбиралися зразки з розміром частинок до 250 мкм [26].

Значною мірою адсорбційні властивості твердих адсорбентів залежать від питомої поверхні. Як видно з даних, наведених у табл.1.4, після проведення помелу найбільш розвинену поверхню мають буре вугілля та вугілля марки «Т». Це викликано меншою твердістю вугілля на цих ступенях метаморфізму, а також їх меншою густиною. Враховуючи також більшу кількість функціональних груп на

поверхні та пористість частинок бурого вугілля та вугілля марки «Т» можна прогнозувати, що саме їх можна використовувати для отримання вугільних суспензій.

Таблиця 1.4

Розподіл частинок вугілля після помелу

Границя фракцій (d, мкм)	Буре вугілля вміст Фракції (% мас)	Вугілля марки «Г» вміст фракції (%, мас)	Вугілля марки «Т» вміст фракції (%, мас)	Антрацит вміст фракції (%, мас)
250-100	31.4	44.3	39.1	49.3
100-80	14.4	10.9	11.1	8.3
80-40	16.2	15.8	15.3	11.3
40-30	5.3	6.2	4.7	4.9
30-20	7.2	6.2	8.7	6.7
20-10	7.2	5.8	4.2	6.0
10-5	6.1	3.2	5.3	5.6
5-2	4.1	2.1	5.3	3.5
2-1	4.1	2.4	5.1	2.9
1-0	4.0	3.1	1.2	1.5

Виходячи з вихідних характеристик досліджуваних стічних вод припустити, що основним лімітуючим фактором їх використання як дисперсійного середовища для вугільного палива є відхилення значень рН від нейтрального. Сильнокисле і сильнолужне середовище призводять до прискореної корозії та руйнування металевих елементів обладнання та конструкцій. Водночас відомо, що вугілля володіє значною адсорбційною. Здатністю, у тому числі іонообмінною. Можна припустити, що введення вугілля до сильнокислих і лужних розчинів призведе до їх поступової нейтралізації [27].

Для визначення адсорбційно-нейтралізаційної спроможності зразків вугілля різного ступеня метаморфізму нами були приготовлені розчини соляної кислоти з рН від 3 до 6 та розчини гідроксиду натрію з рН від 8 до 12. До 100 мл кожного розчину додавали по 5 г (перша серія) і 10 г (друга серія) вугілля та залишали на 12 годину.

Як показали проведені дослідження, вугілля взаємодіє з кислотою та лугом. У розчинах з рН від 2 до 6 слабо змінюється фарбування, але вугілля в них збільшує свою об'ємну частку (відбувається «набухання» зразків). Розчини з рН від 8 до 12 забарвлюються в коричневий колір різної інтенсивності (система, що найбільш інтенсивно забарвлюється, з бурим вугіллям, найменше – з антрацитом). Зазначені зміни супроводжуються зміною рН дисперсійного середовища (табл.1.5).

Таблиця 1.5

Зміна значень рН контрольних розчинів після контакту з вугіллям

рН	Вугілля марки «Г»		Буре вугілля		Вугілля марки «Т»		Антрацит		Пірокарбон
	5 г	10г	5 г	10г	5 г	10г	5 г	10г	
2	6,18	6,28	2,9	2,95	6,24	7,16	3,03	3,03	2,27
3	5,39	5,59	3,39	3,03	7,05	7,15	5,94	6,29	3,08
4	5,39	5,35	3,84	3,12	7,36	7,38	6,58	6,73	4,13
5	5,56	5,75	3,31	3,22	7,32	7,24	6,77	6,89	5,33
6	6,64	6,11	3,84	3,43	7,35	7,35	7,15	7,02	7,03
8	6,5	6,87	3,89	3,49	7,53	7,5	7,34	7,4	7,46
9	5,66	5,84	3,47	3,53	7,7	7,75	7,44	7,41	7,38
10	5,83	5,37	4,29	4,2	7,97	7,89	7,58	7,54	7,46
11	6,93	5,94	4,15	4,43	7,38	7,43	8,05	8,12	8,55
12	6,75	5,2	5,18	5,2	9,6	10,01	8,17	8,15	8,43

Як видно з наведених даних після контакту вугілля з розчинами кислоти і луку відбувається поступове зміщення рН розчинів до нейтрального, найкращі результати досягаються при використанні бурого вугілля та вугілля марок «Г» і «Т». Антрацит мінімально змінює рН розчинів, що спричинено як найменш розвиненою поверхнею, так і меншою концентрацією на ній функціональні групи. Пірокарбон практично не змочується водою, що робить його застосування неможливим [28].

Враховуючи, що у висококонцентрованих водокутних суспензіях концентрація дисперсної фази досягає 59-65% (мас) можна стверджувати, що рН у таких системах

так само змінюватиметься у бік нейтральних значень, і швидкість корозії обладнання порівняно з водопровідною водою не збільшуватиметься. Для визначення характеру зміни рН стічних вод нами були отримані дисперсні системи шляхом механічного змішування подрібненого вугілля зі стічними водами. Концентрація дисперсної фази становила 60% (мас). Як показали дослідження (табл.1.6) отримані на модельних розчинах дані повністю підтверджуються, що дало можливість рекомендувати для подальших досліджень буре вугілля та вугілля марок «Г» і «Т» [29].

Таблиця 1.6

Зміна значень рН стічних вод після контакту з вугіллям

№ зразка	До контакту	Буре вугілля	Вугілля марки «Г»	Вугілля марки «Т»	Антрацит
1	3,5	6,4	6,1	6,1	4,9
2	11,5	7,8	8,1	8,0	8,9

Проведені дослідження дозволяють зробити висновок про придатність для приготування ВВВС стічних вод НВП «Зоря». При приготуванні ВВУС як пластифікатори використовували лігносульфонат натрію (ЛСТNa) – на трійову сіль лігносульфонової кислоти спільно з лугом у співвідношенні 3:1. Розрахункова концентрація твердої фази (вугілля марок «Г», «Т») становила 60%. Як видно з даних, наведених у табл.1.7, характеристики ВВУС отримані на основі стічних вод лужного виробництва дещо гірше, ніж у контрольний експеримент. Водночас їхні реологічні властивості дозволяють рекомендувати цю стісну воду для приготування водовугільних суспензій [30].

Таблиця 1.7

Порівняльні характеристики ВВВС на основі водопровідної води
та стічної води лужного виробництва

Склад дисперсного середовища	Водопровідна вода		Вода лужного виробництва	
	Вугілля «Г»	Вугілля «Т»	Вугілля «Г»	Вугілля «Т»
Параметри				
η , Па·С	1,40	1,25	1,54	1,35
d, мкм	25,9	15,7	34,9	20,9
ζ , мВ	-57,6	-54,1	-55,0	-37,6

Таблиця 1.8

Порівняльні характеристики ВВВС на основі водопровідної води
та стічної води сепаратора

Склад дисперсного середовища	Водопровідна вода		Вода лужного виробництва	
	Вугілля «Г»	Вугілля «Т»	Вугілля «Г»	Вугілля «Т»
Параметри				
η , Па·С	1,40	1,25	1,25	1,10
d, мкм	25,9	15,7	24,9	16,3
ζ , мВ	-57,6	-54,1	-65,0	-47,6

Характеристики систем отриманих при використанні як дисперсійного середовища сепараторної води практично не відрізняються від контрольного досвіду (табл. 1.8). Дещо знижується в'язкість суспензії, гранулометричний склад і електрокінетичний потенціал практично не змінюються, що дозволяє зберегти, і навіть збільшити стійкість одержуваних систем.

Експериментальний аналіз складу газів, які утворилися в результаті спалювання отриманих водокутних систем, нами не проводився. Однак, з

літературних даних відомо, що температура деструкції основних забруднюючих речовин не перевищує 800 °С. Виходячи з того, що газоповітряна суміш перебуватиме в зоні з високою температурою більше 5 секунд, можна припустити, що органічні речовини, які містяться в досліджуваних зразках, повністю руйнуються [31].

1.10. Сучасний стан і перспективи використання ВВП в Україні

За останні роки процес створення і використання водовугільного палива значно активізувався і в Україні. Перспективи подальших досліджень ВВП перебувають у площині забезпечення максимальної концентрації твердих частинок, ефективного горіння водовугільної суспензії та глибокого фундаментального вивчення реології і стабільності ВВП з позиції теорії стійкості ліофобних колоїдів.

Українські академічні та відомчі установи в цілому завершили етап розроблення фізико-технічних основ приготування і транспортування ВВП. Тому перші промислові випробування технології приготування та спалювання ВВП було проведено на установці, створеній в інституті УкрНДІ-гідровугілля (м. Луганськ) за участі Інституту горючих копалин і Променергопроекту, у котельній шахті «Лутугинська-Північна» компанії «Луганськвугілля». Спалювання обводнених вугільних сумішей здійснювали з використанням вугілля марки Г, зольністю 15-30% та вологістю 51-58%. Отримані результати було оцінено позитивно [32].

З часом у Донецьку у короткий термін було створено унікальний дослідно-промисловий полігон з приготування і транспортування вугільних суспензій. На цьому полігоні наприкінці 1970–80 рр. Було виконано масштабний комплекс наукових і експериментальних досліджень, результати яких покладено в основу створення майбутнього паливно-енергетичного комплексу Белово – Новосибірськ. З урахуванням досвіду створення і експлуатації цього промислового комплексу італійська фірма «Snamprogetti» побудувала демонстраційний комплекс «Porto Torres» у Сардинії з річною продуктивністю 500 тис. Т ВВП. Досягнення українських дослідників і науковців сприяли подальшому розвитку цього напрямку, їх і нині використовують у своїх дослідженнях колеги з Грузії, Китаю, США та Італії.

Вітчизняні вчені зробили свій вагомий внесок у світову науку зі створення нового виду енергоресурсів — водовугільного палива, яке, зокрема у США, визначено як перспективний стратегічний ресурс.

Постанова Кабінету Міністрів України від 17 травня 2012 р. № 397 «Деякі питання визначення середньострокових пріоритетних напрямів інноваційної діяльності галузевого рівня на 2012–2016 роки» у розділі «Освоєння альтернативних джерел енергії» передбачає «розвиток технологій спалювання водовугільних сумішей як альтернативних видів палива для заміщення природного газу». Верховною Радою України прийнято рішення про залучення кредиту Китайського банку розвитку на впровадження водовугільного палива та газифікації вугілля в розмірі 3,6 млрд дол. У червні 2012 р. Винесено на обговорення проект змін до Енергетичної стратегії України на період до 2030 року. У цьому проекті передбачено поступове скорочення імпорту природного газу: у 2015 р. — 33,7; у 2020 р. — 27,1; у 2025 р. — 20,0; у 2030 р. — 5 млрд м³ на рік. Крім того, нині виконується Національний проект «Енергія природи», який передбачає використання біомаси і водовугільного палива з метою енергозбереження [33].

Сьогодні набувають поширення й місцеві ініціативи, зокрема у Волинській області, — щодо впровадження першої черги установки потужністю 5 тис. Т на рік з виготовлення ВВП на базі шахти №1 «Нововолинська», у Кіровоградській області — зі створення енергетичних потужностей на водобуровугільному паливі. Розроблення в напрямі впровадження водовугільних технологій проводить Науково-дослідний і проектно-конструкторський інститут «Вуглемеханізація» (м. Луганськ), який має полігон на котельні в м. Нововолинську. У жовтні 2012 р. Компанія «Українське тепло» спільно з китайськими фахівцями спорудили установку для сушіння вугілля на водовугільному паливі [34].

1.11. Переваги вугільних суспензій, як окремого виду палива.

Проведені лабораторні та дослідно-промислові випробування свідчать, що палива розробленого складу мають такі переваги:

1. Екологічні:

- раціональна утилізація небезпечних відходів паливо-видобувної та паливо-переробної промисловості, вторинних паливних енергоресурсів;
- техногенна безпека на всіх стадіях виробництва, транспортування та застосування;
- зменшення викидів забруднюючих речовин в атмосферу та масштабів забруднення гідросфери і літосфери [35].

5. Технологічні:

- нафтовугільні, водонафтовугільні та водовугільні суспензії подібні до рідкого палива, і переведення теплогенеруючих систем на їх спалювання не потребує суттєвих змін конструкції агрегатів;
- перехід на суспензійне паливо дозволяє механізувати й автоматизувати процеси прийому, подачі та спалювання палива;
- розроблена нова технологія «вихрового» спалювання, за температур $950 \div 1050$ °С, дозволяє досягнути ефективності використання палива більше 97 %, (мас).

6. Економічні:

- на $15 \div 30$ % зменшуються експлуатаційні затрати під час зберігання, транспортування і спалювання палива;
- забезпечується зменшення у 3 рази капітальних витрат під час переведення енергогенеруючих підприємств із природного газу або мазуту на альтернативне паливо;
- окупність витрат після впровадження суспензійного палива сягає $1,0 \div 2,5$ роки [36].

1.12. Висновок до розділу

Аналіз теоретичних і експериментальних досліджень транспортування ВВП промисловим трубопровідним транспортом показав, що традиційні підходи до вирішення проблеми зниження енерговитрат на транспортування даної композиції ВВП вичерпали свій потенціал. Встановлено, що подальше вирішення завдання зниження енерговитрат може бути здійснено шляхом створення оптимального складу ВВП з точки зору реологічних характеристик і його енергетичних показників

Проаналізовано вплив поверхнево-активних речовин різних класів (катионактивних, аніонактивних, неіонних) на колоїдно-хімічні характеристики суспензій на основі вугілля різного ступеня метаморфізму з метою одержання стабільних дисперсних систем

Розглянуто, від чого залежить седиментаційна стійкість вугільних суспензій та які саме добавки позитивно впливають на підвищення седиментації суспензій.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ТА ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Об'єкти дослідження

2.1.1. Вугілля

Для виробництва вугільних суспензій можна використовувати різні марки вугілля. Наприклад, кам'яне вугілля.

Кам'яне вугілля – осадова порода, яка є продуктом глибокого розкладання залишків рослин. За хімічним складом – це суміш високомолекулярних поліциклічних ароматичних сполук з високою масовою часткою вуглецю, води і летких речовин з невеликою кількістю мінеральних домішок. При спалюванні вугілля отримують золу. Кам'яне вугілля можна поділити на три види залежно від його основного компоненту – органічної речовини: гумоліт, сапропеліт, сапрогумоліт. Найчастіше зустрічається гумоліт, базовим матеріалом якого були останки вищих рослин.

Наука про генезис горючих копалин на підставі численних фактів довела і обґрунтувала теорію про їх органічне походження. Разом з тим складність природних процесів вуглеутворення і вплив на ці процеси таких факторів, як клімат, умови середовища відкладення, температура, тиск, час та ін., привели до виділення хімічних, мікробіологічних і геологічних аспектів теорії генезису. Досі немає єдиної думки про те, які компоненти органічних речовин є вихідним матеріалом при утворенні різного вугілля, немає єдиної схеми і його генетичних перетворень.

Вибір видобутку кам'яного вугілля залежить від глибини його залягання. Розробка ведеться відкритим способом, якщо глибина залягання вугільного пласта не перевищує 100 метрів. При більшій глибині залягання вугілля вигідно вести розробку вугільного родовища підземним способом [38].

Кам'яне вугілля застосовується як побутове, енергетичне паливо, як сировина для металургійної та хімічної промисловості, а також для добування з нього рідкісних

елементів. Вугільна, коксохімічна промисловість, галузі важкої промисловості здійснюють переробку кам'яного вугілля методом коксування [38].

Властивості вугілля розрізняються за такими характеристиками:

1. Щільність. Це одна з найважливіших характеристик, яка коливається в районі від 1,28 до 1,53 грам на кубічний сантиметр. При підвищенні значень щільності збільшується питома теплота згоряння кам'яного вугілля.

2. Зміст вуглецю. Цей показник знаходиться в межах від 75 до 97 відсотків. При більшому вмісті вуглецю в паливі залишається менше обсягу для сторонніх домішок. Це дозволяє отримати максимальну кількість енергії при згорянні продукту.

3. Механічна міцність. Ця характеристика визначає здатність викопного переносити транспортування. Даний параметр знаходиться в межах від 40 кілограм на квадратний сантиметр (у бурого вугілля) до 300 (у антрацитів).

4. Вміст сірки. У вугіллі її може перебувати від 0,5 до 5,4 відсотка. При меншому значенні цієї величини застосовувати паливо безпечніше.

5. Вихід летких компонентів (2-45%).

6. Вологість. Паливо може містити від 4 до 15 відсотків вологи. Від даного показника безпосередньо залежить, чи ефективний при спалюванні вугілля кам'яне. Властивості більш вологого продукту в корені відрізняються від сухого. Таке вугілля кришиться і піддається швидкому вивітрюванню.

7. Зольність. Ця характеристика вказує на кількість негорючих сумішей, що містяться у викопному. При меншій зольності зростає питома теплоємність. Найнижчий відсоток вмісту негорючих сумішей мають антрациту. Він знаходиться в межах 2%. Для опалення прийнятна зольність в межах тридцяти відсотків. Найбільш високе значення даної характеристики – 45%.

8. Питома теплота згоряння. Цей показник знаходиться в межах від 6500 до 8600 ккал / кг. Він характеризує ту кількість тепла, яке утворюється при згорянні одного кілограма палива.

Дане паливо більш якісне. Кам'яне вугілля – це гірська порода, що має чорний колір і матову, напівматову або блискучу поверхню. У цьому виді палива міститься всього п'ять-шість відсотків вологи, через що воно володіє високою теплою

згоряння. У порівнянні з дубовими, вільховими і березовими дровами кам'яне вугілля дає тепла в 3,5 рази більше. Мінусом такого виду палива є його велика зольність.

Також при виборі вугілля важливо знати його розміри. Цей показник зашифрований у марці корисної копалини. Отже, вугілля буває: - «П» - плитний, який являє собою великі шматки понад 10 см. - «К» - великий, розміри якого становлять від 5 до 10 см. - «О» - горіх, він також досить великий, з розмірами фрагментів від 2,5 до 5 см. - «М» - невеликий, з невеликими шматками в 1,3-2,5 см. - «С» - насіннячко – дешева фракція для тривалого тління з розмірами в 0,6-1,3 см. - «Ш» - штиб, що представляє собою здебільшого вугільний пил, призначений для брикетування. - «Р» - рядовий, або бесстандартний, в якому можуть бути фракції різних розмірів [39].

В Україні використовується стандартизована класифікація вугілля. За середнім виходом летких речовин (V^{daf}) і характеристикою нелеткого залишку з урахуванням спікливості і величини теплоти згоряння кам'яне вугілля поділяли на 10 основних марок: довгополуменеве (Д), газове (Г), газове жирне (ГЖ), жирне (Ж), коксове жирне (КЖ), коксівне (К), коксове друге (К2), слабкоспікливе (СС), піснувато-спікливе (ПС) і пісне (П). Від марки Д до марки П вміст вуглецю послідовно збільшується від 76 до 92 %, а вихід летких речовин зменшується з 42 до 7-12 % (табл. 2.1)

Таблиця 2.1

Марочна належність вугілля України за ДСТУ 3472/96

Марка вугілля	Позначення марки	Класифікаційні показники				
		Середній показник відбиття вітриніту R_o , %	Вихід летких речовин V^{daf} , %	Товщина пластичного шару Y , %	Індекс Рога RI , од.	Теплота згорання Q_s^{daf} МДж/кг
Буре	Б	Менше 0,40	Від 50 до 70 вкл.	-	-	Менше 24,0 *
Довгополуменеве	Д	Від 0,40 до 0,60 вкл.	>>35>>50>>	Менше 6	-	-
Довгополуменеве газове	ДГ	>>0.50>>0.80>>	>>35>>48>>	Від 6 до 9 вкл.	-	-

Газове	Г	>>0.50>>1.00> >	>>33>>46>>	>>10>>16> >*	-	-
Жирне	Ж	>>0.85>>1.20> >	>>28>>36>>	>>17>>38> >	-	-
Коксове	К	>>1.21>>1.60> >	>>18>>28>>	>>13>>28> >	-	-
Спінене спікливе	ОС	>>1.30>>1.90> >	>>14>>22>>	>>6>>12>>	Від 13 до 50 вкл.	-
Пісне	Т	>>1.60>>2.59> >	>>8>>18>>* **	Менше 6	Менше 13	Від 35,2 до 36,5 вкл.
Антрацит	А	>>2.60>>5.60> >	Менше 8	-	-	Менше 35,2

* Теплота згоряння приведена на вологий беззольний стан, Q_s^{af} .

** При значенні показника відбиття вітриніту менше 0,85% і товщині пластичного шару більше 16 мм вугілля відноситься до марки Г.

*** При виході летких речовин менше 8% і теплоті згоряння 35,2 МДж/кг і більше вугілля відноситься до марки Т.

Для кодифікації вугілля за міжнародною системою прийнято схему з восьми основних параметрів, що характеризують вугілля для різних видів використання: R_o – середній показник відбиття вітриніту; R_f – рефлектограма відбиття вітриніту; I, L – мацеральний склад; I, S – індекс вільного спучування; V_{daf} – вихід летких речовин; A_d – зольність вугілля; S_{dt} – масова частка загальної сірки; Q_s^{daf} – вища теплота згоряння.

Для характеристики вугілля використовують 14-значний код, за допомогою якого кодують вісім вказаних вище основних параметрів. Кодування проводиться наступним чином: R_o – дві цифри, R_f – одна цифра, I, L – дві цифри, S_i – одна цифра, V^{daf} – дві цифри, A_d – дві цифри, S_{dt} – дві цифри, Q_s^{daf} – дві цифри [39].

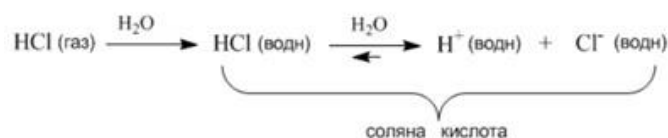
2.1.2. Довгополуменеве газове вугілля

В даній роботі використовували довгополуменеве газове вугілля, так як це вугілля часто використовують для утворення вугільних суспензій різного типу, незважаючи на те, що дане вугілля – одне із дешевих видів вугілля, воно є достатньо ефективним паливом з точки зору його питомої теплоти згорання 18,5 МДж/кг.

Довгополуменеве газове вугілля являє собою вугілля з показником відбиття вітриніту від 0,4 до 0,79 з виходом летких речовин більш ніж 28-30. Це вугілля є перехідними між вугіллям марок Д та Г. Від довгополуменевого вугілля воно відрізняється наявністю спікливості (товщина пластичного шару 6-9 мм, а від газових з аналогічною спікливістю – більш незначною крихкістю і підвищеною механічною міцністю. Остання обставина обумовлює перевагу серед такого вугілля крупно–середніх класів [40].

2.1.3. Добавки електролітів

Електроліти HCl і NaOH використовувались у даній роботі для зміни рН середовища. Хлоридна кислота HCl (тривіальна назва соляна кислота) є сильним електролітом безбарвного розчину хлороводню у воді. Більше 99% молекул HCl у розчині розпадаються на йони H^+ та Cl^- ці йони переносять позитивний та негативний електричний заряд. Тому в кислих розчинах $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, $pH < 7$.



Вільна кислота в невеликих кількостях міститься в шлунковому соці, а її солі в тканинах організму. Застосовується в побуті, в медицині, у харчовій промисловості, в гідрометалургії і гальванопластиці. Соляна кислота – їдка речовина, при попаданні на шкіру викликає сильні опіки, утворює пари хлороводню, який роз'їдає слизові оболонки і дихальні шляхи, зуби [41].

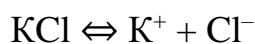
Натрій гідроксид NaOH (тривіальна назва каустична сода) має вигляд білих непрозорих кристалів або пластівців, яка відмінно розчиняється у воді та являється сильним лужним електролітом $pH > 7$. Сполука є дуже їдкою і токсичною – вона може спричиняти корозію металів. При процесі дисоціації гідроксиду натрію утворюються позитивні йони Na^+ та негативно заряджені гідроген-іони OH^- , саме їхня наявність надає основам характерні властивості змінювати колір індикаторів.



Застосовується для нейтралізації таких оксидів та кислот. Застосовують NaOH і в нафтопереробці, зокрема при виготовленні масел. Харчова сфера також не обходиться без цієї соди. Її використовують для очищення овочів та фруктів, додають при виготовленні какао, шоколаду, морозива, напоїв та випічки. Харчова добавка з NaOH – E524 [42].

Розчини KCl, $CaCl_2$ та $AlCl_3$ використовувались у роботі замість води, тому що можна використовувати стічні води, як дисперсійне середовище в якому наявні ці солі.

Калій хлорид KCl (тривіальна назва калієва сіль соляної кислоти) має вигляд безбарвних кристалів або білий порошок з неприємним смаком, без запаху, добре розчинний у воді. У процесі дисоціації утворює позитивно заряджений катіон K^+ і негативно заряджений аніон Cl^- з pH середовищем близько 7 для насиченого водного розчину при 15 °C.



Застосовують у різних фармацевтичних препаратах, використовують у вигляді добрива в сільському господарстві [43].

Хлорид кальцію $CaCl_2$ – білий або безбарвний кристалічний порошок без запаху, який легко розчиняється у воді. У процесі дисоціації утворює позитивно заряджений йон Ca^{2+} та два негативно заряджених йона $2Cl^-$ з pH середовище від 4,5 до 9,2.



Використовують у фармацевтичній технології як допоміжну та діючу речовину, виконує роль антимікробного консерванта, десиканта та в'язучого агента в очних розчинах для промивання. Застосовують у нафтовій промисловості як томпажний розчин при добуванні нафти, нафтопереробній і нафтохімічній промисловості як інгредієнт в різних типах виробів із пластмас [44].

Хлорид алюмінію $AlCl_3$ – безбарвні або білі порошки добре розчинні у воді з $pH=2,5$. При взаємодії з вологою випадає жовто-білими кристалогідратами $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Токсичні при попаданні в організм. Викликають корозію металів [45].

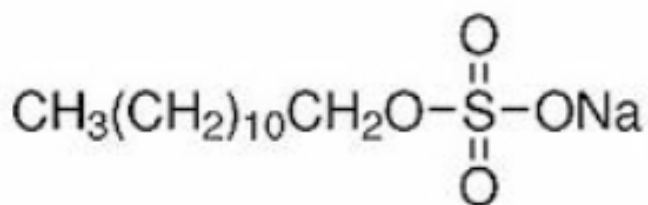
2.1.4. Органічний електроліт додецилсульфат натрію

У даній роботі використовували органічний аніонний електроліт додецилсульфат натрію.

Додецилсульфат натрію (лаурилсульфат натрію) – натрієва сіль лаурилсульфатної кислоти, аніоноактивна поверхнево-активна речовина.

Є амфифільною речовиною, що застосовується в промисловості як сильний засіб, що чистить і змочує, машинних маслах, при виробництві більшості миючих засобів, шампунів, зубної пасти, косметики для утворення піни. Може бути сильним алергеном для людини [46].

Одержання лаурилсульфату натрію можливе промисловим методом шляхом етерифікації сірчаної кислоти додеканолом. Після цього проводиться нейтралізація карбонатом натрію.



Додецилсульфат натрію за фізичними властивостями – це порошок білого кольору. Молярна маса – 288,38 г/моль, густина 1,01 г/см³. Температура самозаймання 310,5 °С, а температура плавлення – 206 °С. Розчинність у воді – не менше 130 г/л (при 20 °С). Колір водяного розчину лаурилсульфату натрію від жовтого до жовто-коричневого. У водяних розчинах утворює стійку піну.

Властивості: рН 7,0–9,5 (1% водний розчин); кислотне число — 0; критична концентрація міцелоутворення — 2,365 г/л при 20 °С; гідрофільно-ліпофільний баланс \approx 40; поверхневий натяг 25,2 мН/м (0,05% водний розчин при 30 °С; міжфазовий натяг — 11,8 мН/м (0,05% розчин при 30 °С); вміст вологи — 5%; коефіцієнт розподілу — 7,0 (0,05% водний розчин при 30 °С); час поглинання вологи при контакті з водою — 118 с; вільно розчиняється у воді (утворює опалесцентні розчини); практично не розчиняється у хлороформі та воді; негігроскопічний. Біорозкладаність лаурилсульфату натрію перевищує 90%, токсичних продуктів при розкладанні не утворює.

Використання додецилсульфат натрію:

Використовується як потужний детергент у промисловості, фармакології, косметології. Найбільш поширена поверхнево-активна речовина, часто у складі різних сумішей. Його включають у більшість очищаючих рецептур, у тому числі, у багато зубних паст, шампунів, так як він дешевий і забезпечує ефективне піноутворення і очищення. Застосовується в рідинній хроматографії як іон-парний агент для динамічної модифікації сорбентів [47].

2.2. Методи дослідження

2.2.1 Приготування вугільної суспензії

Перш ніж використовувати речовини для стабільності вугільних суспензій необхідно спочатку підібрати ефективні електроліти. В роботі проводили два дослідження:

1). Вибір найефективнішого електроліту проводили шляхом невеликого експерименту. Для цього брали 0,5 г вугілля та додавали по 40 мл розчину певного електроліту або води. Визначали рН кожної системи і відстоювали в часі через 30 хв, 2,5 год, а також 17 год, після цього оцінювали ступінь освітлення даної системи, результати яких наведені в 3 розділі.

2). Після виявлення ефективного електроліту в якому стійкість суспензії була найбільшою визначали розмір частинок та гранулометричний склад вугілля. З метою виявлення впливу розміру частинок вугілля на стійкість вугільної суспензії. Для цього використовуємо метод седиментаційного аналізу.

2.2.2 Визначення розміру частинок та фракційного складу дисперсної системи методом седиментаційного аналізу

Даний метод седиментаційного аналізу було взято з лабораторного практикуму для дослідження седиментаційної стійкості вугільних суспензій.

Колоїдні дисперсні системи – гетерогенні системи, в яких подрібнена фаза є дисперсною, а речовина, в якій вона розподілена – дисперсійним середовищем. В усіх дисперсних системах, де відсутня здатність до броунівського руху, буде відбуватись поступове осідання, за рахунок сили тяжіння, до тих пір поки ці частинки не випадуть в осад [48].

Процес осідання частинок під дією сили тяжіння називається седиментацією і такі системи, де відбуваються ці процеси кінетично нестійкими. Седиментаційним методом аналізу засновано на спостереженні осідання частинок у дисперсійному середовищі, метою якого є знаходження розподілу частинок дисперсної фази за розмірами. Цей аналіз використовується лише для систем, що містять частинки, радіуси яких становлять 1-100 мкм. Седиментаційний аналіз застосовують для визначення розмірів частинок та фракційного складу дисперсних систем методом безперервного зважування.

Більша частина методів седиментаційного аналізу ґрунтується на застосуванні гідродинамічного закону Стокса, відповідно до якого сила опору F руху осідаючої

кулясної частинки радіусом r у рідині з вязкістю η пропорційна швидкості руху частинки u :

$$F = 6\pi\eta ru. \quad (2.1)$$

Якщо частинка осідає під дією сили земного тяжіння, то сила, що викликає її рух, є силою ваги P , пропорційною ефективній масі частинки $(\rho - \rho_0) \cdot V$:

$$P = (\rho - \rho_0) \cdot Vg \quad (2.2)$$

де ρ - густина речовини частинки, ρ_0 – густина середовища, V – об'єм частинки, g – прискорення вільного падіння, $\rho_0 \cdot V \cdot g$ – втрата ваги частинки за законом Архімеда [48].

При рівномірному осіданні дисперсної частинки $F=P$ (тобто сила ваги врівноважена силою опору середовища), і для сферичних частинок з рівнянь (2.1 і 2.2) одержимо:

$$6\pi\eta ru = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g, \quad (2.3)$$

звідки

$$u = \frac{2}{9} \cdot \frac{g(\rho - \rho_0)}{\eta} r^2. \quad (2.4)$$

Таким чином, основне рівняння седиментаційного аналізу, що пов'язує розмір частинок з їх швидкістю осідання, має вигляд:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2(\rho - \rho_0)g}} \quad (2.5)$$

Виведені рівняння справедливі, якщо виконуються наступні умови:

- а) частинки дисперсної фази є сферичними;
- б) частинки не заважають одна одній при осіданні (тому седиментаційний аналіз проводять при невеликих концентраціях дисперсної фази: 0,5-2%);
- в) швидкість осідання частинок є сталою;
- г) поверхня частинки добре змочується дисперсійним середовищем (відсутнє ковзання між фазами).

Якщо всі сталі величини в рівнянні (2.5) об'єднати в одну константу K :

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}} \quad (2.6)$$

то рівняння для розрахунку еквівалентного радіусу частинок дисперсної фази набуває вигляду:

$$r = K\sqrt{u}. \quad (2.7)$$

Визначивши експериментально ці величини та розрахувавши константу K , можна обчислити еквівалентні радіуси частинок, які осідають за певний проміжок часу.

При обробці даних седиментаційного аналізу звичайно використовується графічне диференціювання кривої нагромадження осаду. Цей спосіб визначення кривої розподілу часток по розмірах заснований на рівнянні Сведберга-Одена:

$$m = Q_i + \frac{dm}{d\tau} \tau \quad (2.8)$$

у якому Q_i — вага часток розміром, що закінчують осідання в момент часу τ , тобто всіх тих фракцій, які повністю осіли до моменту τ . Це рівняння має простий фізичний зміст: швидкість збільшення ваги осаду $dm/d\tau$ у будь-який заданий момент часу τ обумовлена осіданням часток розміром, менших $r = r(\tau)$.

Оскільки до цього моменту нагромадження таких часток йшло з постійною швидкістю, добуток $\tau(dm/d\tau)$ являє собою вагу часток розміром $r < r_\tau$ осілих до часу τ на шальку седиментометра, а залишок $Q_i = Q - \tau(dm/d\tau)$ — вага більших часток, що вже завершили осідання.

Залежність маси речовини, яка осіла в процесі седиментації, від часу можна описати рівнянням:

$$Q = Q_{\max} \frac{\tau}{\tau + \tau_0}, \quad (2.9)$$

де константа Q_{\max} характеризує масу частинок усієї дисперсної фази. Фізичний зміст τ_0 легко визначити, прирівнюючи τ до τ_0 . Тоді $Q_{\tau_0} = Q_{\max}/2$, тобто τ_0 є часом, за який осіла половина частинок дисперсної фази суспензії [48].

Приведення рівняння (2.9) до виду лінійної залежності:

$$\frac{\tau}{Q} = \frac{\tau_0}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max}} \tau, \quad (2.10)$$

дозволяє визначити константи Q_{\max} та τ_0 . Тангенс кута нахилу прямої у

координатах $\tau/Q - \tau$ дорівнює $1/Q_{\max}$, а відрізок, відсічений лінійною залежністю на осі ординат, дорівнює величині τ_0/Q_{\max} .

Далі можна побудувати інтегральну $Q_i/Q_{\max} = f(r_i)$ та диференціальну $f(r_i) = \frac{-dQ(r)}{dr \cdot Q_{\max}}$ криві розподілу, використовуючи аналітичний метод.

Для цього скористаємося рівнянням $f(r) = \frac{-dQ(r)}{dr \cdot Q_{\max}}$ і виразимо Q_i з цього рівняння:

$$Q_i = Q - \tau(dQ/d\tau) \quad (2.11)$$

Провівши необхідні перетворення, скориставшись формулами (2.9 і 2.10) та виразом r через τ , отримаємо:

$$Q_i(r_i) = Q_{\max} \left(\frac{r_0^2}{r_0^2 + r_i^2} \right)^2 \quad (2.12)$$

$$\text{де } r_0 = K \sqrt{\frac{H}{\tau_0}}.$$

Рівняння (2.12) є аналітичним виразом інтегральної кривої розподілу частинок [49].

Для отримання диференціальної кривої розподілу візьмемо похідну $f(r) = \frac{-dQ(r)}{dr \cdot Q_{\max}}$ і враховуючи рівняння (2.12) отримаємо:

$$f(r) = \frac{-dQ(r)}{dr \cdot Q_{\max}} = \frac{4rr_0^4}{(r_0^2 + r^2)^3} \quad (2.13)$$

Розмір частинок безпосередньо може бути визначений лише для монодисперсної системи. Для полідисперсних систем седиментаційний аналіз проводять методом безперервного зважування осаду. Початкова ділянка будь-якої кривої седиментації повинна представляти собою пряму лінію. Це пов'язане з тим, що на початку процесу осідання відбувається осідання частинок усіх розмірів, а оскільки накопичення частинок кожного розміру пропорційне часу осідання, то для накопичення всього зберігається така ж закономірність.

Після того як осіли найбільші частинки швидкість накопичення осаду зменшується, оскільки в кожний наступний момент часу закінчується осідання все менших за розміром частинок дисперсної фази, а коли осіли найменші частинки, тоді швидкість накопичення осаду дорівнює нулю $\frac{dQ}{d\tau} = 0$. За значеннями τ_{max} та τ_{min} розраховують мінімальні та максимальні значення радіусів частинок даної суспензії [50].

Для побудови кривих розподілу частинок дисперсної фази за радіусами можна використовувати графічний або аналітичний способи.

При графічному способі побудови кривих розподілу використовують експериментальну криву осідання частинок в часі.

Крім графічного способу розрахунку фракційного складу суспензії широко застосовуються аналітичні способи обробки експериментальних даних седиментаційного аналізу.

Спостереження за ходом седиментації проводять за допомогою торсійних терезів (рис.2.1) із шалькою діаметром 1-2 см із тонкої фольги й високої склянки [51].

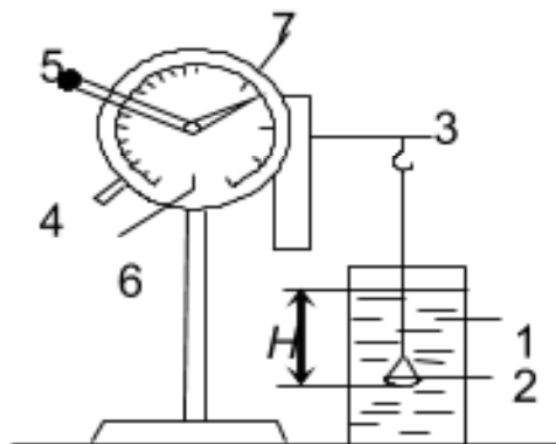


Рис. 2.1. Схема установки для седиментаційного аналізу: 1 – склянка для суспензії; 2 – шалька; 3 – коромисло терезів; 4 – аретир; 5 – важель; 6 – показник рівноваги; 7 – стрілка терезів.

Перед дослідом необхідно зважити шальку в дисперсійному середовищі. Для цього наливають в стакан 1500 мл води та занурюють у воду шальку 2, причеплену до коромисла терезів 3, слідкуючи за тим, щоб шалька не торкалася стінок стакана.

Відмічають рівень води у стакані та вимірюють глибину H (м) занурення шальки у воду, відкривають аретир 4 та рухом 5 встановлюють показчик рівноваги 6 у нульове положення; стрілка терезів 7 покаже на шкалі масу чашечки в дисперсійному середовищі Q_0 (мг). Записують масу чашечки. Для готування суспензії певну кількість (концентрація суспензії задається викладачем) досліджуваного порошку поміщають у ступку, змочують водою, переносять у склянку й наповнюють до мітки дистильованою водою. Перемішують паличкою з гумовим наконечником до рівномірного розподілу часток по об'єму. Закінчивши перемішування, склянку ставлять у ваг і швидко занурюють у нього шальку, підвішену на гачок коромисла ваг. Одночасно із зануренням включають секундомір. Звільнивши коромисло, пересуванням аретиру врівноважують ваги й проводять підрахунки зміни маси залежно від часу. Час між підрахунками вибирають самостійно, виходячи з необхідності побудови точної, плавної кривої.

Перший підрахунок маси Q необхідно зробити: як можна швидше, щоб уловити осідання найбільш великих частинок, що містяться в суспензії. Далі зважування проводять крізь інтервали часу, які дорівнюють спочатку 15...20 с та збільшуються потім зі зменшенням швидкості накопичення осаду. Виміри проводять доти, поки суспензія повністю не просвітліє або показання терезів не будуть змінюватися протягом 5...7 хв. У ідеальному випадку експеримент закінчується, коли маса осаду досягає кількості порошку, взятого для приготування суспензії. Але допустимо закінчувати вимірювання, коли зміна маси за 10 хв складає не більше 2-3 міліграмів, або коли на шальку терезів випадає не менше 75% початкової кількості порошку. Після закінчення вимірів шальку виймають, змивають з неї частинки суспензії, що осіли [51].

2.3. Висновок до розділу

В даному розділі підібрано вугілля певної марки та електроліти як об'єкти дослідження в роботі. Описано властивості цих речовин та їх здатність впливати на стійкість вугільних суспензій.

Описані методи та методики, які використовуються в роботі з визначення стійкості вугільних суспензій у середовищі різних електролітів, а також розміру дисперсних частинок вугілля в вугільних суспензіях за допомогою методу седиментаційного аналізу.

Отримані експериментальні дані проведених досліджень будуть описані в наступному розділі, а також на їх основі будуть зроблені розрахунки з визначення гранулометричного складу вугільної суспензії.

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА СТІЙКІСТЬ ВУГІЛЬНИХ СУСПЕНЗІЙ

3.1. Дослідження ефективності електролітів різної природи на стійкість вугільних суспензій

За методикою описаною в 2 розділі пункту 2.2.1. проводили дослідження з виявлення ефективного електроліту за ознаками седиментаційної стійкості вугільних суспензій, які спостерігались за певний період часу. Отримані дані наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Експериментальні дані процесу седиментації частинок вугілля у водних суспензіях

№ суспензії	Об'єм суспензії, мл	Маса вугілля, г	Електроліт	рН	С, α, %		
					0,5 год	2,5 год	17 год
1	40	0,5	H ₂ O	4,8	25	15	5
2			HCl	4	30	20	10
3			HCl	6	30	20	10
4			NaOH	8	25	20	15
5			KCl	5,5	5	5	5
6			CaCl ₂	7,2	15	10	5
7			AlCl ₃	3,7	25	20	10
8			NaDDS	6,4	98	90	75

Стійкість вугільної суспензії розраховували за формулою:

$$\alpha = \frac{h - h_i}{h} \cdot 100\%,$$

де h – висота суспензії в пробірці, см; h_i – висота освітленої частини суспензії в пробірці, см.

Аналізуючи отримані дані найбільш ефективним електролітом є аніонна ПАР додецилсульфат натрію.

Тому доцільно провести дослідження з визначення розміру частинок дисперсної фази вугільної суспензії та її гранулометричного складу.

3.2. Дослідження розміру частинок та гранулометричного складу дисперсної фази вугільної суспензії, стабілізованої аніонною поверхнево-активною речовиною

3.2.1. Визначення розміру частинок вугільної суспензії зі стартового шару

При визначенні розміру частинок вугільної суспензії був використаний метод седиментаційного аналізу зі стартового шару з метою початку одночасного осідання всіх дисперсних частинок вугілля під дією сили тяжіння.

В результаті такого процесу осідання дисперсних частинок можна фіксувати усі частинки, навіть найбільші, які при звичайному осіданні суспензії встигають осісти до початку вимірювань. Вагова седиментація зі стартового шару розширює діапазон вимірюваних розмірів частинок (0,001 – 0,5 мм), що забезпечує запис безперервної кумулятивної функції накопичення осаду, відповідно, безперервний розподіл частинок за розмірами без апроксимації емпіричними рівняннями [51].

Для приготування суспензії було зважено 2,5 г вугілля. Сухий порошок вугілля змочували 0,01 моль/л NaDDS (за співвідношенням 1:30). Далі скляною паличкою з гумовим наконечником перемішували до рівномірного розподілу частинок за об'ємом. Закінчивши перемішування, отриману суспензію за допомогою скляної піпетки з грушею переносили у спеціальну пробірку з корком на дні (рис. 3.2).



Рис. 3.2. Пробірка з корком на дні

Потім дану пробірку обережно занурювали у циліндр ємністю 200 мл з дистильованою водою, слідкуючи за тим, щоб він не торкався стінок ємності. Натискаючи на металевий стержень у пробірці відкривається корок, таким чином переноситься вугільна суспензія у циліндр з дистильованою водою. Експериментальні дані представленні в пункті 3.2.2.

3.2.2. Дослідження седиментаційної стійкості вугільної суспензії, стабілізованої аніонною поверхнево-активною речовиною – натрій додецилсульфатом

За експериментальними даними отримані в ході роботи осідання частинок вугільної суспензії, які подані у таблиці 3.2, було побудовано седиментаційну криву осідання вугілля у водовугільній суспензії, що містить додецилсульфат натрію у часі.

Таблиця 3.2

Експериментальні дані процесу осідання вугілля у водовугільній суспензії в часі

t, c	Q, мг	t, c	Q, мг	t, c	Q, мг
0	0	270	84	540	88

30	8	300	84	570	89
60	44	330	85	600	89
90	55	360	85	900	89
120	64	390	86	1200	89
150	71	420	86	1500	89
180	76	450	88	1800	89
210	80	480	88	2100	89
240	84	510	88	3600	89

За експериментальними даними, наведеними у таблиці 3.2, будемо седиментаційну криву осідання вугілля у ВВС, що містить додецилсульфат натрію в часі (рис. 3.3).

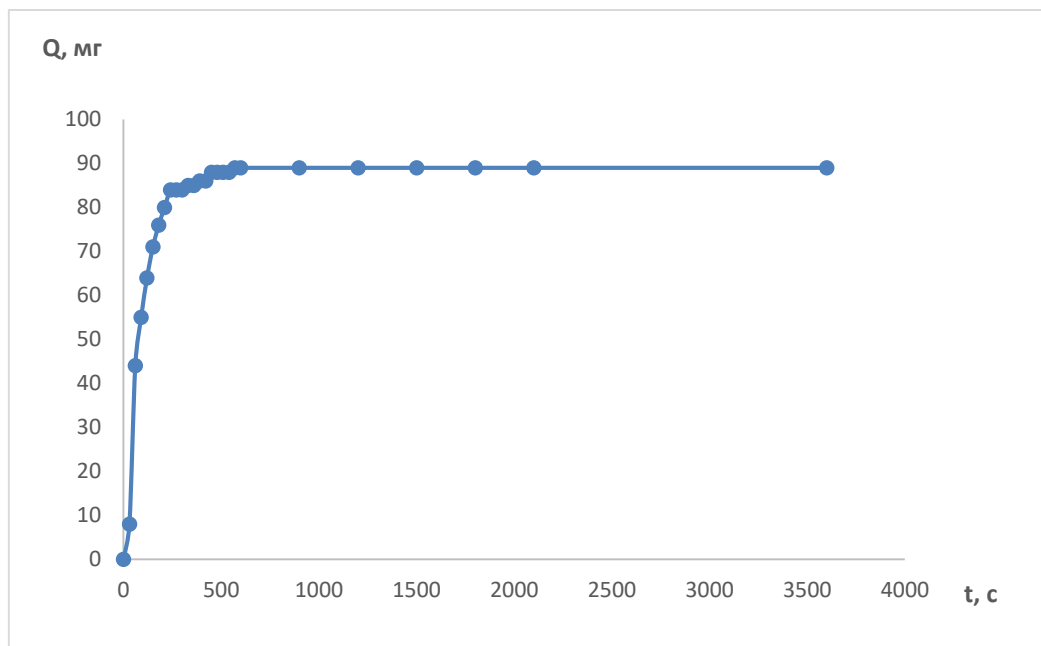


Рис. 3.3. Седиментаційна крива осідання вугілля у ВВС, що містить додецилсульфат натрію в часі

Для розрахунку фракційного складу суспензії користуємось програмою EXCEL та отримані результати заносимо до табл 3.3. Обробка даних базується на використанні рівнянь:

$$Q(r) = Q_{max} \left(\frac{r_0^2}{r_0^2 + r^2} \right)^2 \text{ та } \frac{-dQ(r)}{dr \cdot Q_{max}} = \frac{4rr_0^4}{(r_0^2 + r^2)^3}.$$

Таблиця 3.3

Результати розрахунків для побудови кривих розподілу дисперсних частинок за радіусами аналітичним методом

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1	τ, с	Q, мг	τ/Q	Q _{max}	τ ₀	τ _{min}	K	τ _{max} =	r _{min} =	r _{max} =	r ₀ =	r	-dQ/drQ _{max} =	Q/Q _{max} =
2												Шар(r _{min} -r _{max})	Расчет	
3	0	0	0	90.90909	40.5	10	0.000437	1984.5	4.60116E-06	6.48176E-05	3.22081E-05	0.0000000	0	1
4	30	8	3.75	с графика	с графика	Задаётся							7623.34	0.992333
5	60	44	1.363636	t/Q = f(t)	t/Q = f(t)							0.0000040	14731.52	0.969852
6	90	55	1.636364					H=				0.0000060	20884.93	0.934046
7	120	64	1.875					0.22				0.0000080	25776.28	0.887157
8	150	71	2.112676									0.0000100	29256.64	0.831885
9	180	76	2.368421									0.0000120	31329.45	0.771072
10	210	80	2.625									0.0000140	32120.1	0.707424
11	240	84	2.857143									0.0000160	31833.2	0.64331
12	270	84	3.214286									0.0000180	30709.46	0.580649
13	300	84	3.571429									0.0000200	28990.26	0.520869
14	330	85	3.882353									0.0000220	26893.4	0.464939
15	360	85	4.235294									0.0000240	24600.08	0.413425
16	390	86	4.534884									0.0000260	22250.85	0.366575
17	420	86	4.883721									0.0000280	19947.57	0.324391
18	450	88	5.113636									0.0000300	17758.64	0.286708
19	480	88	5.454545									0.0000320	15725.63	0.253252
20	510	88	5.795455									0.0000340	13869.75	0.223687
21	540	88	6.136364									0.0000360	12197.67	0.19765
22	570	89	6.404494									0.0000380	10706.17	0.174776
23	600	89	6.741573									0.0000400	9385.806	0.154711
24	900	89	10.11236									0.0000420	8223.609	0.137127
25	1200	89	13.48315									0.0000440	7204.937	0.121721
26	1500	89	16.85393									0.0000460	6314.765	0.108221
27	1800	89	20.22472									0.0000480	5538.492	0.096386
28	2100	89	23.59551									0.0000500	4862.419	0.086001
29	3600	89	40.44944									0.0000520	4274.005	0.076878

Залежність маси речовини, яка осіла в процесі седиментації, від часу можна описати рівнянням: $Q = Q_{max} \frac{\tau}{\tau + \tau_0}$. Приведення рівняння до виду лінійної залежності:

$$\frac{\tau}{Q} = \frac{\tau_0}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}} \tau,$$

Будуємо графік залежності маси вугільних частинок, що осіла в процесі седиментації від часу (рис.3.4).

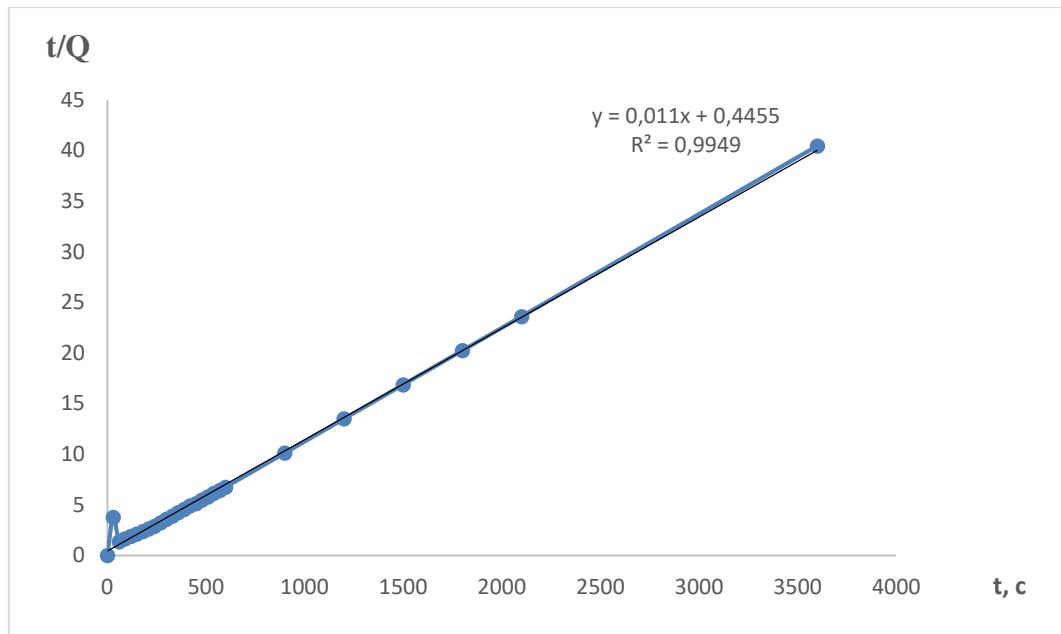


Рис. 3.4. Лінійна залежність процесу седиментаційного осідання вугільних частинок, стабілізованих аніонною ПАВ – NaDDS

При чому: $a = 0,011$, $b = 0,4455$

Отже, час осідання половини частинок суспензії $t_0 = b \cdot Q_{max} = 40,5$ с.

Радіус частинок, що осіли за половину часу, м: $r_0 = K \sqrt{\frac{h}{t_0}} = 3,22 \cdot 10^{-5}$ м.

Мінімальний час осідання частинок глини становить: $t_{min} = 10$ с.

Максимальний час осідання частинок глини становить: $t_{max} = \frac{t_0}{\frac{1}{0.98} - 1} = 1984,5$ с.

Мінімальний радіус частинок, що осіли за певний час становить:

$$r_{min} = K \sqrt{\frac{h}{t_{max}}} = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ м.}$$

Максимальний радіус частинок, що осіли за певний час становить:

$$r_{max} = K \sqrt{\frac{h}{t_{min}}} = 6,48 \cdot 10^{-5} \text{ м.}$$

Диференційна залежність: $\frac{-dQ(r)}{dr \cdot Q_{max}} = \frac{4rr_0^4}{(r_0^2 + r^2)^3}$ (рис.3.5).

Інтегральна залежність: $Q(r) = Q_{max} \left(\frac{r_0^2}{r_0^2 + r^2} \right)^2$ (рис.3.6).

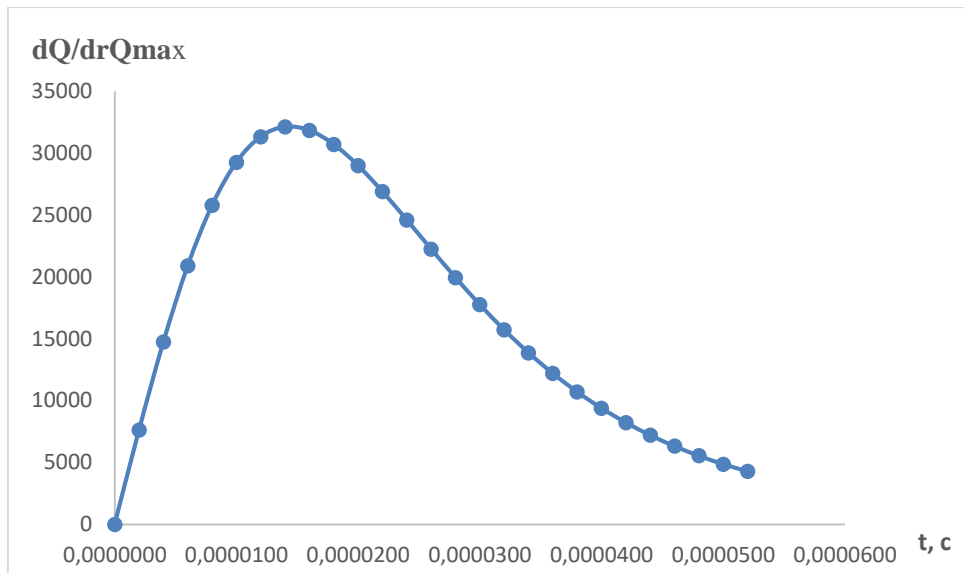


Рис. 3.5. Диференційна крива розподілу частинок вугілля за радіусами.

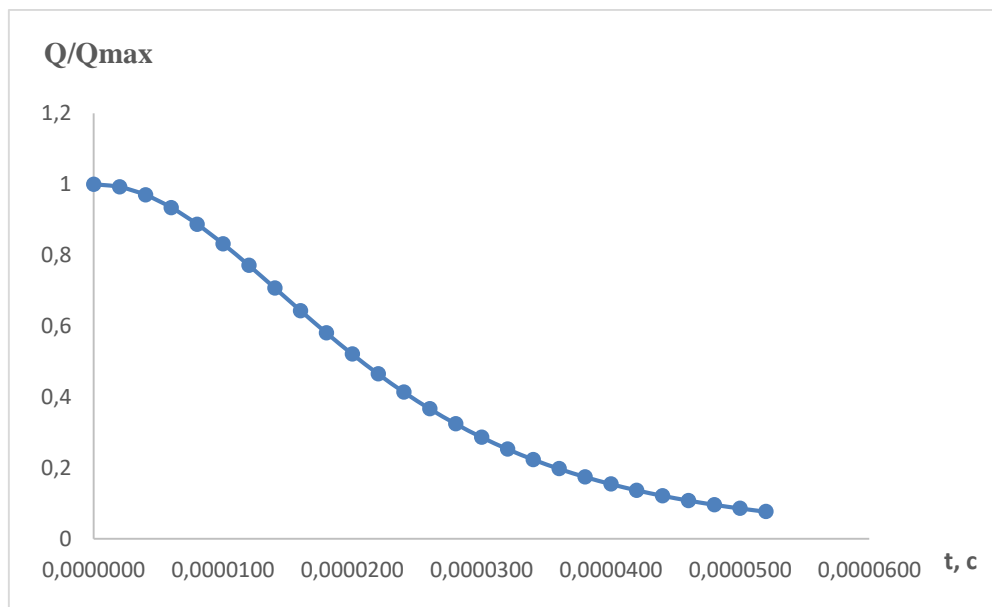


Рис. 3.6. Інтегральна крива розподілу частинок вугілля за радіусами.

Аналізуючи побудовані криві розподілу, можна сказати наступне:

- як показує інтегральна крива розподілу частинок вугілля за радіусами, розміри дисперсних частинок знаходяться в діапазоні з нуля до $6,48 \cdot 10^{-5}$ м ;
- на основі диференційної кривої розподілу частинок вугілля за радіусами можна сказати, що переважаюча фракція дисперсних частинок у вугільній суспензії складає фракцію з розміром від $5 \cdot 10^{-6}$ до $3,3 \cdot 10^{-5}$ м.

3.3.Висновок до розділу

На основі проведених досліджень і отриманих результатів доведено, що ПАР дійсно є ефективними стабілізаторами для багатьох дисперсних систем, в тому числі і для вугільних суспензій.

Провівши визначення розміру частинок дисперсної фази вугільної суспензії седиментаційним аналізом можна сказати, що стійкість вугільних суспензій залежить від розміру дисперсних частинок і в області мікророзмірів (близько $3,3 \cdot 10^{-5}$ м та менших) дана вугільна суспензія є стабільною.

РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

4.1. Методи захисту навколишнього середовища під час викидів при спалювання вугільної суспензії

Для ілюстрації масштабів впливу вугільних електростанцій на атмосферу у табл. 4.1 зіставлено кількість забруднюючих речовин, утворюються при спалюванні різних видів то плив.

Таблиця 4.1

Порівняльна оцінка антропогенних викидів, що утворюються при спалюванні різних видів палив

Викид	Вміст, мг/м ³			
	вугілля	мазут	газ	ВВП
NO ₂	250-600	150-750	200-700	30-100
SO ₂	400-800	400-700	-	100-200
Пил, сажа	100-300	2-5	0,5	1-5

Підходи до зниження викидів шляхом усунення вугільних забруднювачів та запобігання їх попадання в атмосферу можна розділити на наступні групи:

1. Видалення мінеральних частин та сірки методами фізичного та хімічного очищення на попередніх стадіях підготовки палива.
2. Додавання спеціалізованих сіркопоглинаючих агентів (лужних поглиначів) у камеру згоряння.
3. Застосування традиційних та нових методів газоочищення від мінеральних частинок, оксидів сірки та азоту.

Перший із цих методів реалізується, як правило, на вуглезбагачувальних фабриках. Фізичні методи базуються на використанні відмінностей у фізичних властивостях вуглеутворювальних мацералів і мінералів (твердість, щільність, поглинання випромінювань), які дають можливість розділяти органічні та мінеральні частини то пливу. Такими способами можна забезпечити видалення сірки до 30% від усього вмісту палива. В основі хімічних методів лежить промивання вугілля реагентами та екстракціями розчинників. Розроблено кілька методів, які забезпечують 40–50% видалення органічної сірки без значної втрати вугільної маси [52].

При додаванні лужних поглиначів сірка, що міститься в паливі, та її з'єднання, що утворюються при горінні, за рахунок реагування з сіркопоглинаючими агентами переводяться в тверді сполуки, які або випадають в золошлакові відходи, або у складі летючої золи уловлюються системою пилогазоочищення. Як спеціальні реагенти використовуються з'єднання лужних та лужно-земельних металів. Показники видалення діоксиду сірки у разі становили 20–40%.

Істотне зниження газових викидів у продуктах згоряння вугілля нерідко досягається шляхом застосування адсорбційних, абсорбційних та каталітичних методів. Найбільш ефективним інструментом зниження забруднюючих речовин у димових газах до гранично допустимого рівня є каталітичні реакції. При порівняно невисоких температурах і тисках каталітичні методи забезпечують глибоке очищення газів від токсичних домішок (до 99.9%) [53].

Однак застосування лише однієї технології (з перелічених вище) з важкістю може забезпечити гранично допустимі норми антропогенних викидів, тому у багатьох випадках виконання екологічних вимог може бути досягнуто за рахунок застосування декількох методів очищення (наприклад, попереднього вуглезбагачення, мокрого промивання димових газів у скруберах для видалення частинок пилу та сірчистих сполук, а також вибіркового каталітичного відновлення оксидів азоту). Комплексне використання кількох очисних систем призводить до суттєвого зростання вартості вугільних технологій.

Одним з ефективних способів, що забезпечують значне зниження викидів оксидів азоту і сірки в атмосферу і водночас не вимагають істотних витрат, є заміна вугілля, що спалюється (у пилоподібному стані) водовугільними суспензіями. Під водовугільним паливом (ВВП) розуміється суміш подрібненого вугільний компонент з водою. Як палива основи суспензійного палива можуть використовуватися вугільні шлами та відсів, низько сортне вугілля, тверді залишкові продукти переробки традиційних енергетичних ресурсів (вугілля, нафти), смоли. Одним із перспективних напрямів використання низькосортного вугілля та шламів є створення органоводовугільних палив (ОВВП). Як рідкий пального компонента при приготуванні ОВВП використовуються відходи нафтовидобутку та нафтопереробки, відпрацьовані горючі рідини (моторні, трансформаторні, турбінні олії), емульсії, суспензії, промислові стоки та інші рідкі органічні відходи, сировинна база для приготування велика і щорічно поповнюється [54].

Переваги суспензій ВВП і ОВВП (щодо традиційного спалювання вугілля) полягають у зниженні (практично зведенні до нуля) викидів оксидів азоту та сірки в атмосферу. У процесі приготування суспензій, при промиванні вугілля, з нього видаляється більша частина золи та неорганічної сірки, що пояснює зниження концентрацій золи та SO_2 при його спалюванні (у порівнянні з традиційним підходом). Технології ВВП та ОВВП також забезпечують вибухо- та пожежну безпеку при приготуванні, транспортуванні, зберіганні та використанні вугілля. Композиційне паливо дозволяє збільшити ефективність спалювання вугілля, зберегти технологічні властивості на високому рівні на стадіях зберігання та транспортування.

Концепція створення водовугільних суспензій отримала свій початок ще з 70-х років минулого століття в ряді країн, таких як Японія, Китай, США, Канада, Італія. У нашій країні перші систематичні дослідження процесів приготування, запалення та горіння ВВП були виконані Делягіним і представляють велику практичну цінність, будучи фундаментом для сучасних досліджень у цій галузі. На даному етапі розвитку вугільної промисловості принципово важливим рішенням стати перехід від прямого спалювання вугілля в топкових пристроях до приготування водокутних та органівдокутних паливних композицій (не тільки з вугілля різних марок, а й

продуктів їх переробки). Однак мала експериментальна база даних про способи приготування, процеси горіння та екологічні наслідки спалювання ВВП та ОВВП різних складів багато в чому ускладнює використання рідких композиційних палив [55].

4.2. Екологічні перспективи застосування водовугільних та органовугільних суспензій

У ході експериментальних досліджень науковці у цій роботі були розглянули наступні склади: буре вугілля марки Б2 Бородинського розрізу Красноярського краю, кам'яне вугілля марки Д Листвянського місце залягання Новосибірської області, суспензії ВВП та ОВВП, приготовлені на основі цього вугілля. В якості рідкого пального компонента ОВУТ використовували мазут марки М100 НПЗ «Новоуфімський». Відносні концентрації компонентів для досліджених складів паливних суспензій наведено в табл. 4.2 Основні властивості компонентів представлені у табл. 4.3. та 4.4. Методики визначення властивостей компонентів наведені в роботах [56].

Таблиця 4.2

Досліджені суспензії ВВП та ОВВП

Паливна суспензія	Концентрація компонентів, мас. %			
	Вугілля Б2	Вугілля Д	Вода	Мазут
1	100	0	0	0
2	50	0	50	0
3	50	0	40	10
4	0	100	0	0
5	0	50	50	0
6	0	50	40	10

Таблиця 4.3

Результати технічного і елементного аналізу вугілля

Марка вугілля	Технічний аналіз, %			Q_s^r , МДж/кг	Елементний склад, % на daf				
	W^a	A^d	V^{daf}		C	H	O	N	S
Б2	14.11	4.12	47.63	22.91	73.25	6.52	18.99	0.79	0.44
Д	10.09	8.52	40.19	24.81	77.46	6.25	13.64	2.27	0.35

Таблиця 4.4

Властивості рідкого паливного компонента (мазуту М100)

Показник властивостей мазуту	Значення показника
Густина при 293 К, кг/м ³	1008
Волога, %	6.12
Зольність, %	4.06
Температура, К:	
Спалаху	438
Запалювання	513
Кипіння	691
Теплота згорання, МДж/кг	39.4

Схема розробленого експериментального стенда наведено на рис.4.1. Приготування складів ВВП та ОВВП здійснювали за методикою в лабораторних умовах (температура 293 К, тиск 101.3 кПа, відносна вологість 80%). Твердий компонент (вугілля) попередньо подрібнювали швидкохідним роторним млином Pulverisette 14 Fritsch. Далі отримані зразки пилу розсіювали на лабораторному розсіві РЛ-1 із комплектом сит. Шляхом просіювання виключали великі фракції вугільного пилу, що забезпечувало розміри частинок вугільного пилу близько 80–100 мкм. Потім отримані фракції вугілля змішували з водою (ВВП і мазутом (у разі ОВВП) у певній

(за відсноною масовою концентрацією) пропорції (табл. 4.1.) відповідно до рекомендацій та висновків. Далі для отримання однорідної структури палива компоненти додатково перемішували за допомогою гомогенізатора MPW-324 протягом 15 хв [57].

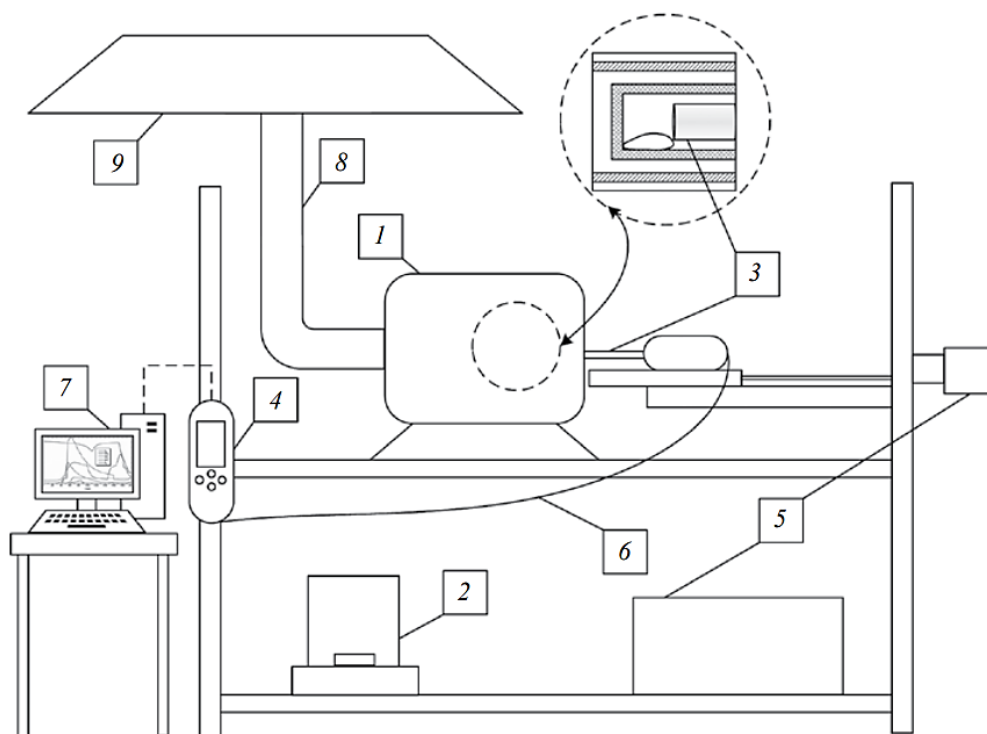


Рис. 4.1. Схема експериментального стенду: 1 – муфельна піч; 2 – аналітичні ваги; 3 – модульний зонд; 4 – газоаналізатор; 5 – координатний механізм; 6 – газовідбірний шланг; 7 – персональний комп'ютер; 8 – повітропровід; 9 – ви тяжка система.

Методика визначення кількості антропогенних викидів, що утворюються при спалюванні палива, включала такі етапи. У керамічній трубці (внутрішній діаметр 0.05 м, довжина 0.55 м) муфельної печі 1 температуру повітря змінювали в діапазоні 700–1000 °С. Зразок палива (маса 1 г) поміщали в підкладку, виконану з нержавіючої сталевий сітки, яку за допомогою кріпильних елементів фіксували на кінці модульного зонда 3 газоаналізатора 4. За допомогою координатного механізму 5 модульний зонд 3 з наважкою палива переміщали в муфельну піч 1. Реєстрацію концентрацій газоподібних викидів проводили протягом 1 хв. Що утворюються при горінні палива димові гази надходили до чутливого елемента зонда. По газовідбірному шлангу 6 проба досягала вимірювальних сенсорів газоаналізатора 4. Останній підключали до

персонального комп'ютера 7. Програмне забезпечення “easyEmission” дозволяло здійснювати безперервний моніторинг утворених при горінні палива компонентів димових газів Реєструвалися значення: CO (діапазон 0-10 000 ppm, похибка 100 ppm), CO₂ (діапазон 0–20%, грішність 0,1%), Nox (діапазон 0–2000 ppm, грішність 10 ppm), Sox (діапазон 0–2000 ppm, грішність 10 ppm)) [58].

На рис. 4.2. представлені встановлені в експериментах максимальні концентрації CO₂ при спалювання досліджених паливних композицій. Найбільші концентрації CO₂ відповідали дослідам з вугіллям. Це цілком зрозуміло, оскільки в суспензіях ВВП і ОВВП частка вуглецевмісного компонента практично в 2 рази нижче. Як показали проведені експерименти, кількість виділяється діоксиду вуглецю безпосередньо залежить від температури газоповітряного середовища При збільшенні останньої швидкість процесу випаровування води та рідкого пального компонента (у разі ОВВП з приповерхневого шару, а також газифікації органічної маси вугілля зростає, що призводить до зростання інтенсивності виходу газоподібних речовин [59].

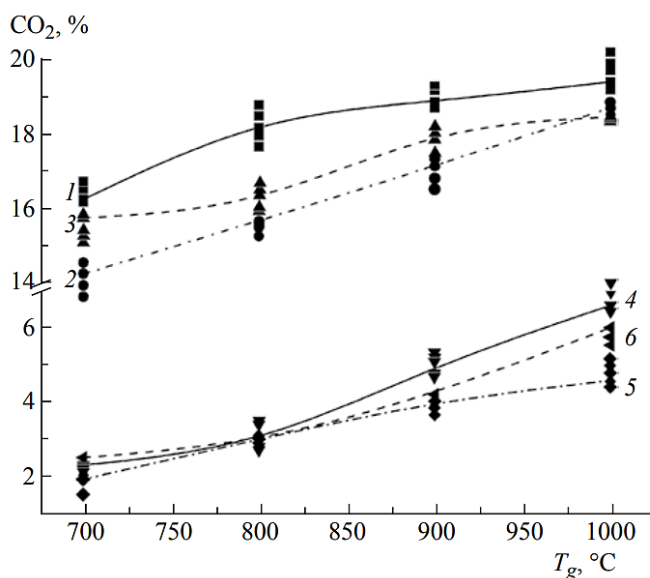


Рис 4.2. Максимальні концентрації CO₂ при спалюванні вугілля (суцільні лінії), ВВП (штрихпунктирні лінії) і ОВВП з мазутом (штрихові лінії) за різних температур (цифри на малюнку – номери суспензій з табл. 4.2).

Для всіх досліджуваних складів визначено максимальні концентрації монооксиду вуглецю, що утворюються при горінні палив (рис. 4.3). Мінімальними

концентраціями CO характеризуються склади ВВП та ОВВП на основі кам'яного вугілля Д, і навіть вугілля відповідної марки. Діапазон концентрацій CO для таких палив 100-600 ppm. Виняток – вугілля марки Б2, згорання якого при температурах 700–800 °С характеризується максимальними концентраціями монооксиду вуглецю (1000-1800 ppm). Отриманий результат можна пояснити властивостями (змістом летких, вологістю та зольністю) вугілля, а також недостатньо високими температурами горіння, які є причиною неповного вигорання вугільних частинок і, як наслідок, збільшення хімічного недопалу [59].

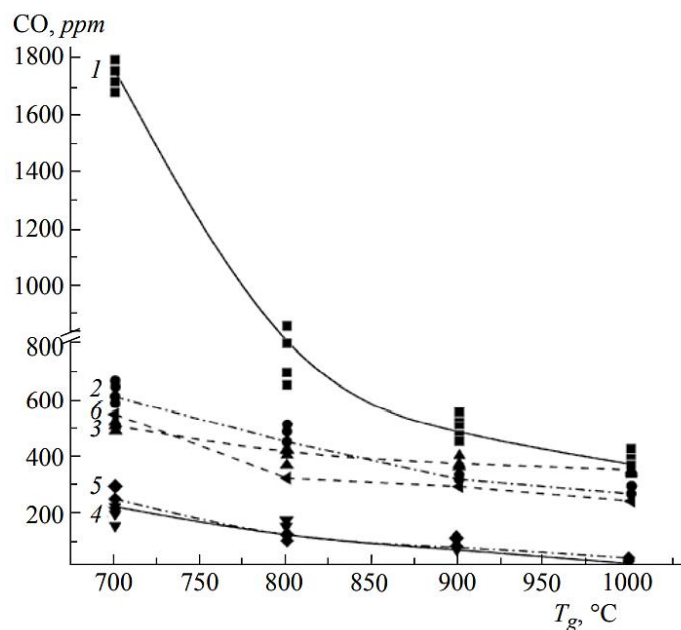


Рис. 4.3. Максимальні концентрації CO при спалюванні вугілля (суцільні лінії), ВВП (штрихпунктирні лінії) і ОВВП з мазутом (штрихові лінії) за різних температур (цифри на малюнку – номери суспензій з табл. 4.2).

З рис. 4.4 і 4.5 видно, що апроксимаційні криві, що ілюструють залежності максимальних концентрацій викидів SO₂ та NO_x для суспензій ВВП та ОВВП, приготованих з вугілля однієї марки (криві 2, 3 і криві 5, 6) розташовуються досить близько, а також мають меншими показниками викидів, ніж вугілля, якого вони підготовлені. Очевидно, що переважаючий вплив на кількість виділених газів SO₂ і NO_x надає температура окислювача. Її зростання призводить до збільшення максимальних концентрацій аналізованих газів [59].

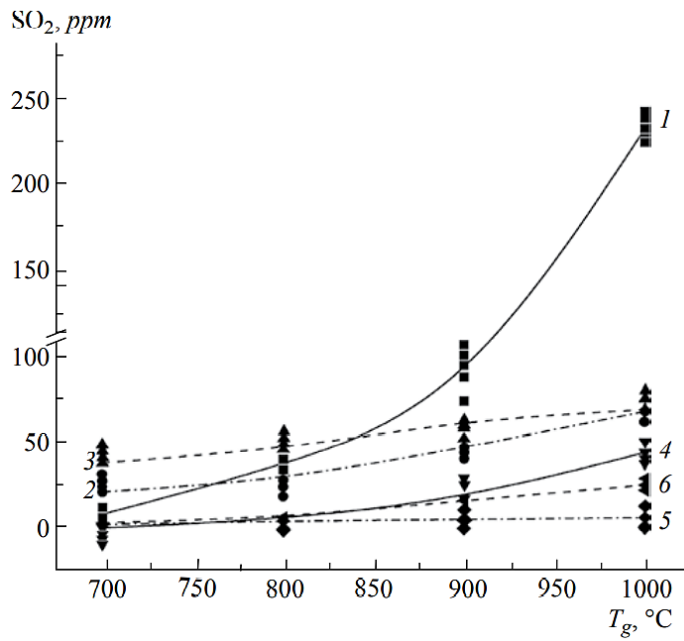


Рис. 4.4. Максимальні концентрації SO₂ при спалюванні вугілля (суцільні лінії), ВВП (штрихпунктирні лінії) та ОВВП з мазутом (штрихові лінії) при різних температурах (цифри на малюнку – номери суспензій з табл.4.2).

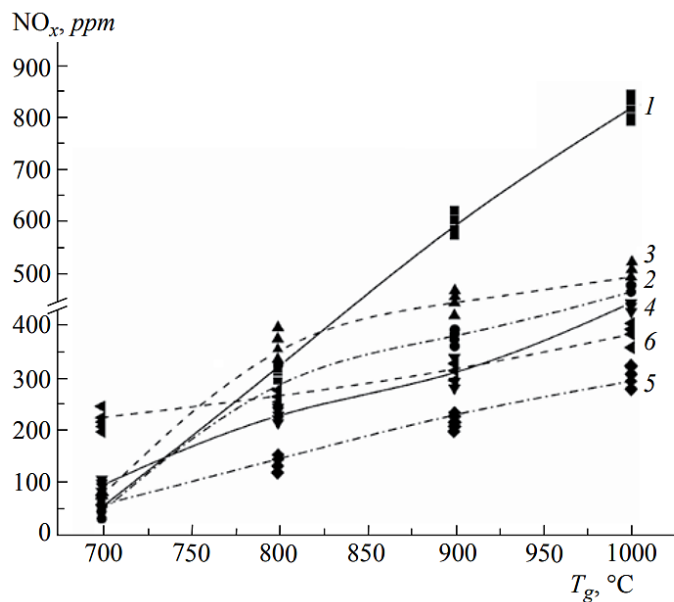


Рис. 4.5. Максимальні концентрації NO_x при спалюванні вугілля (суцільні лінії), ВВП (штрихпунктирні лінії) і ОВВП з мазутом (штрихові лінії) за різних температур (цифри на малюнку – номери суспензій з табл. 4.2).

При аналізі процесу горіння суспензій ВВП та ОВВП виявлено, що присутня у паливі вода суттєво позначається на динаміці утворення оксидів сірки та азоту. По-перше, завдяки присутності в композиційному паливі води температура та швидкість згоряння знижуються, що призводить до зменшення утворення антропогенних викидів NO_x та SO_2 . По-друге, взаємодія суспензій з розігрітим окислювачем супроводжується процесом випаровування води та рідкого пального компонента (у разі ОВВП). Пари, що утворюються в ході термічного розкладання під дією високих температур вивільняють молекули кисню та водню. Кисень, що утворився в ході реакції, сприяє процесу горіння, а водень як відновник сприяє зниженню вмісту оксидів азоту та сірки у димових газах. На концентрації CO_x визначальний вплив має температурний режим спалювання палива [60].

Отримані експериментальні дані дозволяють зробити висновок про те, що суспензії ВВП і ОВВП можна розглядати як екологічно чисте паливо в порівнянні з вугіллям. При цьому додавання рідкого пального компонента в суспензію (перехід від ВВП до ОВВП) сприяє мінімізації основного недоліку водоу гольних технологій, що полягає в зниженні теплоти згоряння палива порівняно з вугіллям. Це зумовлено тим, що теплота згоряння типових відпрацьованих нафтопродуктів, горючих або легкозаймистих рідин, як правило, у 1,5-2 рази вище, ніж у вугілля. Оскільки теплота згоряння ОВВП вище за ВВП, то мінімізується і другий недолік – зменшується недопал, тому невелике зростання концентрацій антропогенних викидів для ОВВП порівняно з ТВП (рис. 4.2–4.5) можна вважати цілком допустимим і навіть незначним. Виходячи з даних про властивості типових компонентів ОВВП, можна зробити висновок про те, що, на відміну від ВВП, при використанні відпрацьованих олій (автомобільних, турбінних, трансформаторних) як рідких горючих компонентів (з відносною концентрацією до 20%) організовугільних палив концентрації викидів можуть бути нижчими, ніж на рис. 4.2–4.5. Результати виконаного аналізу розширюють сучасні уявлення про можливість використання водовугільних та органоудовугальних паливних технологій у теплоенерго [60].

4.3. Висновки до розділу

Виконаний аналіз показав, що розроблено велику кількість способів зниження основних антропогенних викидів, що утворюються при спалюванні твердих палив. Один із таких способів – спалювання вугілля у складі водовугільних та організовугільних суспензій. Завдяки застосуванню даного способу, можна домогтися істотного зниження вмісту шкідливих речовин у димових газах. При цьому не потрібне застосування дорогих додаткових систем очищення продуктів згорання.

У ході експериментів встановлено, що в порівнянні з вугіллям спалювання суспензій ВВП та ОВВП практично запобігає освіті летючої золи, знижує утворення оксидів вуглецю, сірки та азоту.

Інтенсивне використання водовугільних і організовугільних палив може стати основою для ефективної заміни капіталомістких та невідновлюваних екологічно чистих природних енергоресурсів (природного газу та нафти) на багатьох теплових та електричних станціях з мінімальними матеріальними витратами та з підтримкою на необхідному рівні антропогенних викидів.

РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ

5.1. Вступ до розділу

Для забезпечення безпечної праці на хімічних підприємствах було розроблено перелік вимог по охороні праці. Тому, закон України говорить, що охорона праці - це система правових, соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів та засобів, спрямованих на збереження життя, здоров'я і працездатності людини у процесі трудової діяльності.

У нафтогазовому комплексі з його багатофункціональним організмом та потенційно небезпечними технологіями, пов'язаними з використанням вибухонебезпечних і токсичних матеріалів, ефективність виробництва, аварійність і безпека праці тісно пов'язані.

Захист працівника перебуває у прямій залежності від його знань. Організація керування безпекою праці ґрунтується на усвідомленні працюючими потенційної небезпеки можливих аварій та нещасних випадків. Саме тому виникла необхідність розробки заходів з охорони праці у даній дипломній роботі.

5.2. Аналіз умов праці

Експериментальні дослідження з даної роботи проводили, використовуючи спеціальне обладнання робочих місць в хімічній лабораторії. Основним робочим місцем під час проведення досліджень була навчальна лабораторія, де проводяться навчальні заняття та наукові роботи в області колоїдної хімії кафедри хімії і хімічної технології факультету екологічної безпеки, інженерії та технологій НАУ.

5.2.1. Організація робочого місця

Лабораторія в якій проводились експериментальні дослідження складається з двох приміщень розділених преparatorською. Дана лабораторія оснащена вентиляцією (витяжні шафи), опаленням (батареї), штучним та природнім освітленням (бічне та загальне освітлення від ламп), водою (раковини, які розташовані під кожною витяжною шафою), електрикою (розетки на 220 В), пожежним приладдям (вогнегасники, пісок) та інструкцією по охороні праці. Всі роботи з хімічними речовинами проводилися тільки у витяжних шафах. Витяжні шафи обладнані відсмоктувачами. Світильники у витяжній шафі за своїм улаштуванням виконані у вибухобезпечному виконанні. Штепсельні розетки і вимикачі розташовані поза витяжною шафою.

5.2.2. Перелік шкідливих та небезпечних виробничих чинників

Для інженерів при виконанні дипломної роботи у лабораторії небезпечними виробничими факторами є:

- параметри повітря робочої зони;
- ураження електричним струмом;
- виробничий шум;
- виробниче освітлення;
- пожежна небезпека.

5.2.3. Мікроклімат виробничих приміщень

Мікроклімат виробничих приміщень – умови внутрішнього середовища цих приміщень, що впливають на тепловий обмін працюючих з оточенням шляхом конвекції, кондукції, теплового випромінювання та випаровування вологи. Ці умови визначаються поєднанням температури, відносної вологості та швидкості руху повітря, температури оточуючих людину поверхонь та інтенсивністю теплового

(інфрачервоного) опромінення. За ступенем впливу на тепловий стан людини мікрокліматичної умови поділяють на оптимальні та допустимі [61].

Показники мікроклімату в робочій зоні хімічних лабораторій мають відповідати вимогам Державних санітарних норм мікроклімату виробничих приміщень, затверджених постановою Головного державного санітарного лікаря України від 01 грудня 1999 року № 42 (ДСН 3.3.6.042- 99).

Мікрокліматичні умови виробничих приміщень характеризуються такими основними показниками:

- температура повітря,
- відносна вологість повітря,
- швидкість руху повітря.

Оптимальні мікрокліматичні умови – поєднання параметрів мікроклімату, які при тривалому та систематичному впливі на людину забезпечують зберігання нормального теплового стану організму без активізації механізмів терморегуляції. Вони забезпечують відчуття теплового комфорту та створюють передумови для високого рівня працездатності.

Роботу, що виконували під час досліджень, можна віднести до першої категорії І,б легких фізичних робіт, згідно ГОСТ 12.1.005-88, тому що робота супроводжувалась незначними фізичними навантаженнями. Для даної категорії робіт оптимальні мікрокліматичні умови на холодний період року становлять: температура повітря 20-22 °С, відносна вологість 40-60%, швидкість руху повітря 0,1-0,2 м/с [61].

Отже, дані параметри мікроклімату лабораторії де проводились експерименти відповідають нормам ДСН 3.3.6.042- 99.

5.2.4. Освітлення

Фактором, що визначає сприятливі умови праці, є раціональне освітлення робочої зони і робочих місць. Коли правильно розраховано і підібрано освітлення виробничих приміщень, очі працюючого протягом тривалого часу зберігають здатність добре розрізняти предмети і знаряддя праці. Такі умови освітлення

сприяють зниженню виробничого травматизму і професійного захворювання очей [62].

Приміщення хімічних лабораторій забезпечуються природним, штучним та суміщеним освітленням залежно від характеристики зорової роботи відповідно до вимог ДБН В.2.5-28-2006 «Природне і штучне освітлення».

Кольорове оформлення лабораторії і обладнання відповідає нормам. Стеля та стіни мають світлі кольори.

В лабораторії передбачено робітниче, чергове та аварійне освітлення. Аварійне освітлення забезпечує 5% робочого освітлення. Для цього використовують лампи незалежного джерела.

Для контролю освітленості використовують люксметр моделі Ю-116. Вимірювання проводять один раз на рік. Для вимірювання яскравості використовують фотометри [62].

5.2.5. Небезпека ураження електричним струмом

Електричне обладнання, що встановлене на виробничих підприємствах, є потенційно небезпечним для працюючих, оскільки органи чуття людини не можуть на віддалі виявити електричну напругу.

Міст змінного струму Р-5083 є автономним засобом вимірювань загальнопромислового призначення і призначений для автоматичного вимірювання: ємності C , індуктивності L , активного опору R , тангенса кута втрат $\operatorname{tg} \delta$ (добротності QR), тангенса кута фазового зсуву $\operatorname{tg} \varphi$ (добротності Q з і QL) об'єктів вимірювань, а також процентних відхилень параметрів об'єктів вимірювань від заданого значення з представленням результатів вимірювань в цифровому вигляді [63].

Р5083 може бути використаний для:

- Наукових досліджень;
- Метрологічної атестації засобів вимірювальної техніки;
- Контролю якості електро- і радіотехнічних виробів;

- Вимірювання неелектричних величин із застосуванням вимірювальних перетворювачів неелектричних величин в одну з вимірюваних мостом величин.

Діапазон робочих частот – від 0,1 до 100 kHz.

Час одного виміру моста при зміні головною або додаткової вимірюваної величини в межах діапазону вимірювань на частотах від 1 kHz і вище – не більше 0,7 s, на частотах від 0,1 до 1 kHz – не більше 4 s.

Електроживлення моста здійснюється від мережі змінного струму частотою (50 ± 1) Hz і напругою (220 ± 22) V або (110 ± 11) V. Потужність, споживана мостом від мережі електроживлення, не більше 100 V•A.

Під час користування електроенергією є небезпека ураження людей електричним струмом. Найчастіша причина ураження людини електричним струмом – торкання до неізольованих струмопровідних провідників; до провідників з пошкодженою ізоляцією, а також до металевих елементів конструкції машин, механізмів і апаратів, які випадково виявилися під напругою.

Двофазний дотик найнебезпечніший, оскільки до тіла людини прикладається найбільша можлива в даній мережі напруга – лінійна (звичайно 380 V). У цьому випадку наявність надійної ізоляції від землі не зменшує небезпеку ураження людини електричним струмом.

Однофазний дотик менш небезпечний, ніж двофазний, оскільки напруга, під яку потрапляє людина, не перевищує фазної, тобто менша за лінійну в 1,73 рази (зазвичай 220 V). Відповідно меншим виявляється струм, що проходить через людину. На величину цього струму впливає режим нейтралі джерела живлення, опір підлоги, на якій стоїть людина, опір її взуття та деякі інші фактори [63].

5.2.6. Шкідливі речовини в повітрі робочої зони

Шкідливою називається речовина, яка в контакті з організмом людини, при порушенні вимог безпеки, спричиняє виробничу травму, професійне захворювання або відхилення в стані здоров'я, які можуть бути виявлені як у процесі роботи, так і у віддалені строки життя теперішніх та наступних поколінь [64].

Для того, щоб виключити професійні отруєння та захворювання, санітарними нормами встановлені гранично допустимі концентрації (ГДК) шкідливих речовин у повітрі робочої зони, тобто такі концентрації, які при щоденній (крім вихідних днів) роботі протягом восьми годин чи при іншій тривалості, але не більше 40 годин на тиждень, протягом усього робочого стажу не можуть викликати захворювання чи відхилення в стані здоров'я. Вміст шкідливих речовин (пилу, газів і пари) в повітрі робочої зони не повинен перевищувати ГДК (гранично допустиму концентрацію, встановлені ГОСТ 12.1.005-88).

Поверхнево активні речовини (ПАР) — мало токсичні для людини речовини. Але у високих дозах вони здатні проявляти інактивуєчий або стимулюєчий ефект на ферментні системи, порушувати обмінні процеси в печінці, нирках, шлунково-кишковому тракті, кровотворній та нервовій системах.

При надходженні поверхнево-активних речовин на слизові оболонки очей виникає кон'юнктивіт, помутніння роговиці та запалення райдужної оболонки. Вдихання цих речовин може призвести до ларінгоспазму (особливо у дітей), опіку та пневмонії. У випадку надходження ПАР в шлунково-кишковий тракт виникають блювання, гастроентерити, інколи геморагічні, що значно погіршує стан хворих. У важких випадках спостерігаються ціаноз, зниження артеріального тиску, ураження центральної нервової системи.

В даній роботі були використані такі ПАР: натрій додецилсульфат і цетилтриметиламонію бромід

Таблиця 5.1

ГДК шкідливих речовин

Назва речовини	ГДК мг/м ³		Клас небезпечності
	Максимальна разова	середньодобова	
Натрій додецилсульфат	5	—	3
Цетилтриметиламонію бромід	2	—	3

Отже, шкідливі речовини в повітрі робочої зони, які я використовувала відносяться до III класу небезпеки – це речовини помірно небезпечні.

5.3. Розробка заходів з охорони праці

В цьому підрозділі розглянемо методи нормалізації складу повітря робочої зони.

Існує багато різних способів та заходів, призначених для підтримання чистоти повітря виробничих приміщень у відповідності до вимог санітарних норм. Всі вони зводяться до конкретних заходів:

1. Запобігання проникненню шкідливих речовин у повітря робочої зони за рахунок герметизації обладнання, ущільнення з'єднань, люків та отворів, удосконалення технологічного процесу.

2. Видалення шкідливих речовин, що потрапляють у повітря робочої зони, за рахунок вентиляції, аспірації або очищення і нормалізації повітря за допомогою кондиціонерів.

3. Застосування засобів захисту людини.

Герметизація та ущільнення є основними заходами із вдосконалення технологічних процесів, у яких використовуються або утворюються шкідливі речовини. Застосування автоматизації дає змогу вивести людину із забрудненого приміщення в приміщення з чистим повітрям. Удосконалення технологічних процесів дозволяє замінювати шкідливі речовини нешкідливими, відмовлятися від застосування пилоутворюючих процесів, замінювати тверде паливо на рідке або газоподібне, встановлювати газо-, пилоуловлювачі в технологічний цикл та ін.

При недосконалості технології, коли уникнути проникнення шкідливих речовин в повітря не вдається, застосовують їх інтенсивне видалення за допомогою вентиляційних систем (газ, пара, аерозолі) або аспіраційних систем (тверді аерозолі). Встановлення кондиціонерів повітря в приміщеннях, де є особливі вимоги до його якості, створює нормальні мікрокліматичні умови для працюючих.

Особливі вимоги висуваються до приміщень, де проводяться роботи зі шкідливими речовинами, що розсіюються. Так, підлога, стіни, стеля повинні бути гладкими, легко митися. В цехах, де виділяється пил, регулярно роблять вологе або вакуумне прибирання [64].

Запиленість повітря можна визначити гравіметричним (ваговим), лічильним (мікроскопічним), фотометричним та деякими іншими методами.

Видалення пилу з повітря може бути здійснено різними способами: аспіраційним, що ґрунтується на просмоктуванні повітря через фільтр; седиментаційним, що базується на процесі природнього осідання пилу на скляні пластинки або банки з подальшим підрахунком маси пилу, що осів на їм поверхні; за допомогою електроосадження, принцип якого полягає в тому, що створюється електричне поле великої напруги, в якому пилові частинки електризуються і притягуються до електродів.

Для роботи з отруйними і забруднювальними речовинами користуються спецодягом – комбінезонами, халатами, фартухами та ін.; для захисту від кислот та лугів – гумовим взуттям та рукавичками. Для захисту шкіри, рук, обличчя, шиї застосовують захисні креми та пасти: антитоксичні, водостійкі, жиростійкі. Очі від можливих опіків та аерозолей захищають окулярами з герметичною оправою, масками, шоломами.

5.4. Пожежна безпека

Пожежна профілактика є найбільш важливою частиною пожежної безпеки. В неї входять заходи, спрямовані на попередження пожеж, обмеження поширення вогню, забезпечення швидкої евакуації людей і майна з приміщень, а також успішне проведення тактичних дій пожежних команд при ліквідації пожежі.

При виконання дипломної роботи використовувались горючі матеріали, отже приміщення відноситься до категорії «В» (ОНТП 24-86) – приміщення, в яких знаходяться горючі та важкозаймісті рідини, тверді горючі та важкозаймісті речовини і матеріали (у тому числі пил і волокна), а також речовини та матеріали

здатні горіти тільки при взаємодії з водою, киснем повітря або один з одним при умові, що приміщення, у яких ці речовини містяться або обертаються, не належать до категорій А й Б, а робоча зона до класу П-Іа (ПУЕ) – простір приміщення, у якому знаходяться тверді горючі речовини та матеріали.

Пожежна безпека повинна забезпечуватися шляхом проведення організаційних, технічних та інших заходів, спрямованих на попередження пожеж, забезпечення безпеки людей, зниження можливих майнових втрат і зменшення негативних екологічних наслідків у разі їх виникнення, створення умов для швидкого виклику пожежних підрозділів та успішного гасіння пожеж [65].

Відповідно до статистичних даних основними причинами пожеж і вибухів на промислових підприємствах є такі:

1. Несправність виробничого устаткування і порушення технологічного процесу.
2. Несправність і перевантаження (перегрівання) електричних пристроїв.
3. Необережне поводження з вогнем.
4. Порушення правил пожежної безпеки під час вогневих робіт.

Загальні організаційні заходи щодо забезпечення пожежної безпеки:

- наявність інструкції про заходи пожежної безпеки для даного приміщення;
- вивішені на видних місцях схеми евакуації людей на випадок пожежі;
- обов'язкове проходження працівниками інструктажів з питань пожежної безпеки;
- наявність у приміщенні первинних засобів пожежогасіння;
- встановлена система сигнального оповіщення людей про пожежу.

До первинних засобів пожежогасіння відносяться: вогнегасники, пожежний інвентар (покривала з негорючого теплоізоляційного полотна, грубововняної тканини або повсті, ящики з піском, бочки з водою, пожежні відра, совкові лопати) та пожежний інструмент (гаки, ломи, сокири тощо).

На рис. 5.1 наведений план евакуації під час пожежі в лабораторії №207.

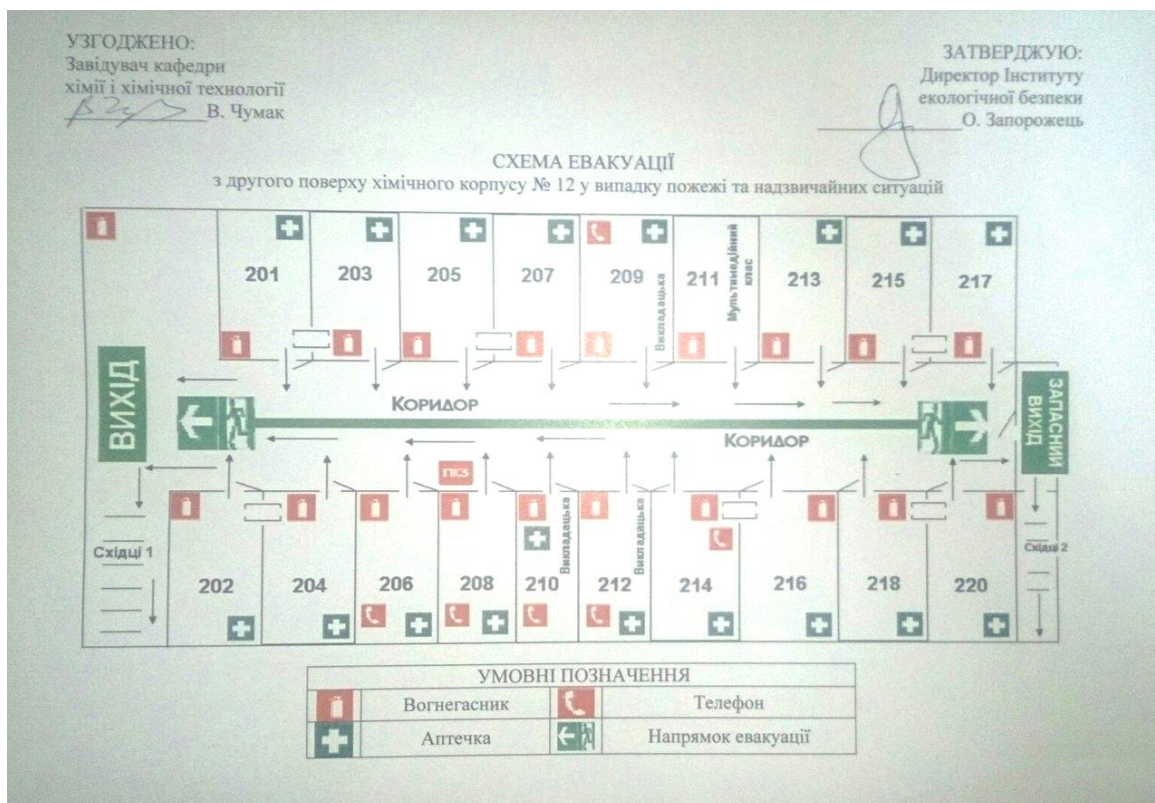


Рис. 5.1. План евакуації під час пожежі в лабораторії №207

5.5. Розрахункова частина

Розрахунок зони надзвичайної ситуації при вибухах газоповітряних, паливоповітряних сумішей у приміщенні.

У приміщеннях вибухонебезпечних об'єктів (цехах деревообробки, лакофарбових, складах палива, котельнях, елеваторах) можливі вибухи і вибухове дефлаграційне горіння, у всьому об'ємі, оскільки межі приміщення не дають можливості розширюватися продуктам горіння [66].

Надмірний тиск вибуху для конкретних палих речовин, що складаються з атомів С, Н, N, Cl, Br, I, F визначається за формулою:

$$\Delta P_{max} = (P_{max} - P_0) \frac{100M \cdot z}{c_{ctx} \cdot V_{bo} \cdot \rho_{П(Г)} \cdot \varphi} \quad (5.1)$$

де P_{max} – максимальний тиск вибуху стехіометричної ГПС, ППС у замкнутому об'ємі, визначається за довідником. Якщо дані відсутні, то приймають $P_{max} = 900$ кПа; P_0 – початковий тиск у приміщенні, кПа (приймають $P_0 = 101$ кПа); M – маса ГПС, що

потрапила у приміщення в наслідок аварії, кг; z – коефіцієнт участі пальної речовини у вибуху у приміщенні, дорівнює: 0,5 – для пальних газів, промислового пилу; 0,3 – для легкозаймистої речовини (ЛЗР) і пальних рідин, нагрітих до температури спалах і вище при температурі нижче температури спалаху при утворенні аерозолі; $V_{\text{во}}$ – вільний об’єм приміщення, м³; $\rho_{\text{п(г)}}$ – щільність пари (газу) при P_0 , кг/м³, визначається залежністю:

$$\rho_{\text{п(г)}} = \frac{12,15 \cdot M_p}{t_n + 273} \quad (5.2)$$

де M_p – молярна маса речовини, г/моль; t_n – температура повітря в приміщенні, °С; φ – коефіцієнт негерметичності приміщення і не адіабатичності процесу горіння, дорівнює 3; $C_{\text{стх}}$ – стехіометрична концентрація газів чи пари, визначається за формулою:

$$C_{\text{стх}} = \frac{100}{1 + 4,48 \cdot \beta} \quad (5.3)$$

де β – стехіометричний коефіцієнт кисню в рівнянні реакції горіння, дорівнює:

$$\beta = n_c + \frac{n_H - n_{\Gamma}}{4} - \frac{n_O}{2} \quad (5.4)$$

($n_c, n_H, n_O, n_{\Gamma}$ – кількість атомів С, Н, О та галогенів у молекулі пального).

У реальних умовах для оперативних розрахунків доцільно використовують співвідношення

$$\Delta P_{\text{max}} = \frac{z \cdot M \cdot Q_m \cdot P_0}{\varphi \cdot \rho_n \cdot V_{\text{во}} \cdot T_0 \cdot C_p} \quad (5.5)$$

де T_0 – температура повітря в приміщенні до вибуху, К; Q_m – питома теплота вибуху ППС, ГПС, кДж/кг; ρ_n – щільність повітря до вибуху (при T_0 $\rho_n = 1,2$), кг/м³; φ – коефіцієнт негерметичності приміщення і не адіабатичності процесу горіння, дорівнює 2,5. Для пальних газів з $z = 0,5$ та $t = 20$ °С формула (*) спрощується

$$\Delta P_{\text{max}} = 14,0 \cdot \frac{M \cdot Q_m}{V_{\text{во}} \cdot T_0} \quad (5.6)$$

Радіус розкиду ГПС, ППС у приміщенні R_0 , м, розраховується за співвідношенням:

$$R_0 = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_3}{2\pi}} \quad (5.7)$$

де V_3 – загальний об’єм приміщення, м³.

Розрахунок

Визначимо надмірний тиск вибуху етилового спирту:

$$\Delta P_{max} = (900 - 101) \frac{100 \cdot 10 \cdot 10^3 \cdot 0,3}{6,9 \cdot 27608 \cdot 1,9 \cdot 3} = 799 \frac{300\,000}{1\,085\,822} = 220,7 \text{ (кПа)}$$

Щільність пари (газу) при P_0 :

$$\rho_{П(Г)} = \frac{12,15 \cdot 46}{20 + 273} = 1,9 \text{ (кг/м}^3\text{)}$$

Стехіометрична концентрація газів чи пари:

$$C_{стх} = \frac{100}{1 + 4,48 \cdot 3} = 6,9$$

де стехіометричний коефіцієнт кисню в рівнянні реакції горіння, дорівнює:

$$\beta = 2 + \frac{6}{4} - \frac{1}{2} = 3.$$

Так як вільний об’єм приміщення складає 80% від загального об’єму, то: $V_{во} = 17 \cdot 145 \cdot 14 \cdot 0,8 = 27608 \text{ (м}^3\text{)}$.

Проведено розрахунки вибуху етилового спирту в закритому приміщенні, максимальний тиск вибуху стехіометричної суміші становить 220,7 кПа. Для порівняння: надмірний тиск, що відповідає повному руйнуванню цегляних багатоповерхівок становить 30-40 кПа; 50% смертельне ураження людей 250 – 300 кПа. Отже при вибуху даної ППС відбудеться повне руйнування лабораторії та часткова смертність. Для зниження руйнівної сили, при вибуху робочої суміші у приміщенні, рекомендується зберігати її в меншій кількості або за межами будівлі.

5.6. Висновок до розділу

В даному розділі було розглянуто та проаналізовано умови праці на робочому місці, а саме: організацію робочого місця, мікроклімат, наявність шкідливих речовин у повітрі, освітленість робочої зони та електробезпеку лабораторії. Розглянута пожежна безпека та план евакуації в разі виникнення пожежі.

Встановлено, що робоче місце є допустимим для виконання роботи, що відповідають нормативним документам НПАОП 73.1-1.11-12. Правила охорони праці під час роботи в лабораторіях та наказу № 1192 про затвердження правил охорони праці під час роботи в хімічних лабораторіях. Тому дана лабораторія є цілком безпечна для експлуатації.

ВИСНОВКИ

В результаті виконання дипломної роботи можна зробити наступні висновки:

1. Проведений аналіз наукової літератури з даної теми показав, що на даний момент у світовій практиці наряду з традиційними паливами використовують водновугільні та органовугільні суспензії як альтернативне паливо.

2. Встановлено, що однією з найважливіших властивостей вугільних суспензій є їх стійкість в часі без зміни структури самої суспензії. Відповідно до цього велике значення мають стабілізатори, які вводять у вугільну суспензію.

3. На основі експериментальних досліджень даної роботи показано, що іонні поверхнево-активні речовини є найбільш ефективними стабілізаторами вугільних суспензій порівнюючи з неорганічними електролітами.

4. В дипломній роботі розглянуто вплив на стійкість вугільних суспензій не тільки електролітів, але й розміру частинок самого вугілля, на основі якого створена вугільна суспензія.

5. На основі побудованих в роботі кривих розподілу фракційного складу вугільної суспензії за радіусами дисперсних частинок вугілля (диференційної та інтегральної) встановлено, що стійкість суспензій залежить від фракційного складу вугілля.

6. В роботі досліджено, що для вугільних суспензій, створених на вугіллі марки довгополуменевого газове, стійкість залежить від фракційного складу вугілля і є найбільшою, якщо вугільна суспензія приготовлена на вугіллі фракції мікророзміру і менше (приблизно $3,3 \cdot 10^{-5}$ м і менше).

7. Використання вугільних суспензій як палива є екологічно доцільнішим, так як шкідливих відходів після його спалювання значно менше, ніж при спалюванні твердого вугільного палива.

8. В даній роботі також розглянуто та проаналізовано умови праці та наявність шкідливих речовин у повітрі робочого місця.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Кустов В.Ф. Топливные суспензии. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1942. 183с.
2. Иванов В.М., Канторович Б.В. \топливные эмульсии и суспензии. М.: Metallurgizdat, 1963. 181с.
3. Pat. US 4599089, C10L1/32 Coal-water dispersion / Stigsson L.L., Lindman B. — Publ. 08.07.1986.
4. Xue M., Su M., Dong L. et al. An investigation on characterizing dense coal-water slurry with ultrasound: theoretical and experimental method // Chem. Eng. Commun. — 2009. — V. 197. — P. 169–179.
5. Шварц О. //Глюкауф. 1966. №19. С.35
6. Горлов Е.Г., Боровкова О.А., Кудрявцева Т.А., Головин Г.С. // ХТТ. 1996. №2. С.42.
7. Горлов Е.Г., Головин Г.С., Боровкова О.В. А.с.СССР №1208607 // Б. И. 1986. №41.
8. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. – Л.: Химия. – 1979. – 376 с.
9. Савіцький Д. П., Єгурнов О. І., Макаров А. С., Завгородній В.А. Опис до патенту 91147 винахід склад буровугільної суспензії // Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. 2009р. – 5с.
10. Дерягин Б.В. Устойчивость коллоидных систем (теоретический аспект) / Б.В. Дерягин // Успехи химии. – 1979. – Т. 68. Вып.4. – С.675–721.
11. Беденко В.Г. Влияние ПАВ на агрегативную устойчивость эмульсий и суспензий с углеводородной дисперсионной средой / В.Г. Беденко, А. В. Перцов // Успехи коллоидной химии. – Сб. М.: Наука, 1991 – С.332–342.
12. Голубинская И. В. Седиментационная устойчивость высококонцентрированных водоугольных суспензий в статических и динамических условиях / И. В. Голубинская, В. М. Тараканов, Н.Б. Урьев // Химия твердого топлива. – 1989. – №5. – С. 114–120.

13. Ищенко А.В. Стабильность водоугольных суспензии в присутствии различных добавок / А.В. Ищенко, В.Л. Басенкова, Ю.Н. Зубкова // Химия твердого топлива. – 1990. – №1. – С. 88–91.
14. Глінка Н.Л. Загальна хімія: Навчальний посібник для вузів. – 22-е видання, іспр./Под ред. Рабиновича В.А. – Л.: Хімія, 1982.
15. Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов. Термодинамика солевых и окисных систем. Свердловск, 1969р.
16. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Фізична хімія: Учеб. для хім. спец. вузів / За ред. А.Г. Стромберга. - 3-е изд., Испр. і доп. - М.: Вища школа, 1999. - 527 стор.: ил.
17. Лопань А.Н. Фізична хімія: навчально-практичний посібник. - Білгород: вид-во БелГТАСМ, 2001. - 134 стор.
18. Кучер Р.В. Хімічні стабілізатори і пластифікатори висококонцентрованих водовугільних суспензій / Р. В. Кучер, Є. В. Титов, А. Туровський, Н.Б. Ур'єв, О.В. Базарова, Н.Г. Корженевська, В.І. Рибаченко, С. Л. Хілько. – Вісн. АН УРСР. – 1988. – №1. – С.41–47.
19. Зубарев А.Ю., Исакова Л.Ю. К теории агрегирования полидисперсных коллоидов // Коллоид. журн., 2004. – Т.66. – №3. – С.337
20. Еременко Б.В., Малышева Л.М., Безуглая Т.Н., Савицкая А.Н., Козлова И.С., Богодист Л.Г. Агрегативная устойчивость водных дисперсий оксида иттрия // Коллоид. журн., 2000. – Т.62. – №1. – С.58- 64.
21. Zembala M. Electrokinetics of heterogeneous interfaces // Advances in colloid and interface science. – 2004. – V.112, №1-3. – P.59–92.
22. Mosa E.S., Saleh Abdel-Hady M., Taha T.A., Anas M.El-Molla. Effect of chemical additives on flow characteristics of coal slurries // Physicochemical Problems of mineral Processing. – 2008. – V.42. – P.107 – 118.
23. Kaushal K. T., Sibendra K. B., Kumaresh C. B. High-concentration coal–water slurry from Indian coals using newly developed additives // Fuel processing technology. – 2004. – V.85, №1. – P. 31 – 42.

24. 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. – V.281, №1. – P. 225 – 235.
25. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. – М.: Наука, 1977. – 356 с
26. Проскурняков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. – Л.: Химия, 1977. – 464 с
27. Жуков А.И., Монгай И.Л., Родзиллер И.Д. Методы очистки производственных сточных вод. – М.: Стройиздат, 1977. – 204 с
28. Использование промышленных сточных вод при получении водоугольного топлива / А.С. Макаров, А.А. Гамера, С.Д. Борук и др. // Химия и технология воды. – 2002. – № 5. – С. 440-446.
29. Boruk S. Technology of lowering of wastes of oxides of nitrogen and sulphur at incineration of high ashen coal and coal refining wastes // Annals of the Suceava University – Year VI. – 2007. – № 1. – P. 16-24
30. Гамера А.В., Воронова Э.М., Макаров А.С. Влияние содержания угля и гидроксида натрия на седиментационную устойчивость водоугольных суспензий // Химия твердого топлива. – 1990. – №2. – С.111-113.
31. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / Под ред. А.К. Запольського – К.: "Лібра", 2000. – 552 с.
32. Круть О.А, Білецький В.С, Сергєєв П.В. Аналіз енергетичного стану твердої фази водовугільної суспензії з позиції ДЛФО // Збагачення корисних копалин. — 2006. — № 25. — С. 14–20/
33. Деякі питання визначення середньострокових пріоритетних напрямів інноваційної діяльності галузевого рівня на 2012–2016 роки — Постанова КМ України 17.05.2012. № 397.
34. Угода щодо регіонального розвитку Волинської області між КМ України та Волинською областю: [http:// zakon2.rada.gov.ua/laws/show/n0001120-10/page2](http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/n0001120-10/page2).
35. Методичні рекомендації з проведення моніторингу та наукового супроводження надрокористування/Держгеонадра України. Затверджені 01.08.2012 р.

36. Круть О. А. Водовугільне паливо: Монографія. К.: Наук. думка, 2002.
37. Смирнов В. О., Сергєєв П. В., Білецький В. С. Технологія збагачення вугілля. Навчальний посібник. — Донецьк: Східний видавничий дім, — 2011. — 476 с.
38. Білецький В. С. Вугілля в сучасному світі і Україні // Донец. вісн. Наук. т-ва ім. Шевченка. Т. 3 : Хімія, технічні науки, науки про землю, медицина та психологія. — Донецьк, 2003. — С. 58–66.
39. Глущенко И. М. Теоретические основы технологии твердых горючих ископаемых.-- К. : Вища шк. Головное изд-во, 1980.-- 255 с.
40. Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов.-Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева,-1999.-195с.
41. ДСТУ 2904-94 (ГОСТ 857-95) Кислота соляная синтетическая техническая. Технические условия. С Поправкой
42. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин. — 3-е. — М.: Химия, 2000. — 480 с. — ISBN 5-7245-1163-0.
43. Глосарій термінів з хімії // Й. Опейда, О. Швайка. Ін-т фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецький національний університет. — Донецьк: Вебер, 2008. — 758 с. — ISBN 978-966-335-206-0
44. Химлайн : Пищевая добавка E509 (E-509) хлорид кальция : П : Реализация промышленной химии : Продукция и услуги
45. ICSC: 1125 Хлорид Алюмінію (Безводний) квітень 2005 р.
46. ГОСТ ТУ 6-09-07-1563-86 Додецилсульфат натрію
47. Патент RU 2271351. Способ получения лаурилсульфата натрия.
48. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. – СПб.: Изд-во «Лань», 2003. – 336 с.
49. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия: Учебник для вузов. – М.: Агар, 2001. – 320 с.
50. Воюцкий С.В. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1964. – 574 с.
51. Чумак В.Л, Иванов С.В, Максимюк М.Р. Поверхневі явища та дисперсні системи: Навчально-методичний посібник. - К.: НАУ, 2006. - 112 с.

52. Асланян Г.С. Аналитический обзор: Экологически Чистые Угольные Технологии. М.: Центр энергетической политики, 2004. С. 64
53. Делягин Г.Н. Метод рационального использования высокообводненных углей путем их сжигания в виде водоугольных суспензий в топочных устройствах (Инф. письмо № 1). М.: ИГИ, 1962. С. 11
54. Делягин Г.Н., Канторович Б.В. // Сжигание высокообводнённого топлива в виде водоугольных суспензий. Сб. статей. М.: Наука, 1967. С. 5.
55. Делягин Г.Н. // Сжигание высокообводненного топлива в виде водоугольных суспензий. Сб. статей. М.: Наука, 1967. С. 45.
56. Афанасьева О.В., Мингалеева Г.Р., Добронравов А.Д., Шамсутдинов Э.В. Комплексное использование золошлаковых отходов // Известия вузов. Проблемы энергетики. 2015. № 7-8. С. 26–36.
57. Shanthakumar S., Singha D.N., Phadke R.C. Flue gas conditioning for reducing suspended particulate matter from thermal power stations // Prog. Energy Combust. Sci. 2008. V. 34. I. 6. P. 685-695. DOI.org/10.1016/j.peecs.2008.04.001
58. Hanif A., Lu Z., Li Z. Utilization of fly ash cenosphere as lightweight filler in cement-based composites – A review. 2017. V. 144. P. 373-384. DOI.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.188.
59. Glushkov D.O., Lyrshchikov S.Y., Shevyrev S.A., Strizhak, P.A. Burning properties of slurry based on coal and oil processing waste // Energy Fuels. 2016. V. 30. I. 4. P. 3441-3450. DOI:10.1021/acs.energyfuels.5b02881
60. Лыршиков С.Ю., Стрижак П.А., Шевырев С.А. Характеристики зольного остатка сжигания капель органоводоугольных топливных композиций при разных температурах окислителя // Кокс и химия. 2016. № 5. С. 11–19.
61. Безпека життєдіяльності: Навч. посіб./ О.С. Баб'як, О.М. Сітенко, І.В. Ківва. – Х.: Ранок, 2000. – 304 с.
62. ДСТУ 3891-99. Безпека у надзвичайних ситуаціях. – К.: Держстандарт, 1999.
63. ДСТУ 2156-93. Безпечність промислових підприємств. Терміни та визначення.
64. Державний класифікатор НС. ДК019. – 2001. Київ. – 2002.

65. Маршалл В. Основные опасности химических производств. – М.: Мир, 1989. – 672 с.
66. Літвак С.М., Михайлюк В.О., Доній В.М. Безпека життєдіяльності. – Миколаїв: МФ НаУКМА, 1998. -188 с.