

Л.В. Кашкина*, О.П. Стебелева*, Э.А. Петраковская**, Т.Ю. Емельянова*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОУГОЛЬНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ
¹H ЯМР-ТОМОГРАФИИ(*Сибирский федеральный университет,
**Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН)
e-mail: sfugeo@mail.ru, opstebeleva@mail.ru

Представлены результаты исследования водоугольного топлива, полученного на основе бурого Канско-Ачинского угля и дистиллированной воды, кавитационно-активированной в гидродинамическом генераторе роторного типа. Седиментационные свойства изучены методами измерения скорости осаждения частиц и ¹H ЯМР-томографии. Установлено, что кавитационная обработка дисперсионной среды улучшает реологические характеристики водоугольного топлива. Оценены возможности применения метода ¹H ЯМР-томографии для исследования высококонцентрированных водоугольных суспензий.

Ключевые слова: кавитационная технология, реологические модели, седиментация, суспензии, бурый уголь

ВВЕДЕНИЕ

Рост цен в последние годы на энергоносители вновь инициировал в России научные исследования, направленные на разработку эффективных и дешевых технологий создания композиционного жидкого топлива на основе водоугольных суспензий (ВУС). ВУС получают путем смешивания мелкоразмолотого угля с водой и последующим мокрым помолом. При содержании в суспензии дисперсной фазы от 45 до 70% масс. ее называют водоугольным топливом (ВУТ). При горении ВУТ существенно снижаются выбросы в атмосферу оксидов азота, углерода, серы [1].

Это топливо в настоящее время используется в США, Австралии, Японии, особенно широко в Китае. В России большого распространения ВУТ в настоящее время не получило, однако его рассматривают как эффективный энергоноситель для котлов малой мощности.

Седиментационная устойчивость – важный технологический параметр ВУТ при трубопроводном транспортировании, движении в топливном тракте, хранении в емкостях. Для этого необходимо доводить размол частиц угля до 5–10 мкм, что сопровождается большими энергетическими затратами. Существует ресурсосберегающая технология для получения ультрадисперсных размеров частиц угля – обработка смеси «вода-уголь» в специальных аппаратах – кавитаторах. Однако при этом происходит быстрая изнашиваемость оборудования.

Существует несколько способов улучшения качества ВУТ. Это может быть воздействие на всю водоугольную систему, либо предварительная

обработка дисперсной фазы или дисперсионной среды. В данной работе проведены исследования ВУТ, полученного с использованием метода предварительной активации дисперсионной среды в гидродинамическом генераторе роторного типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовался Канско-Ачинский уголь (зольность 8%, влажность 20%), дробление исходного угля осуществлялось в лабораторной мельнице МБЛ-100. Для приготовления ВУТ использовался мокрый помол в лабораторном блендере на базе прибора Waring 8010D (США), концентрация угольной дисперсной фазы в ВУТ – 50% масс., ВУТ1 приготовлен на основе дистиллированной воды, ВУТ2 – активированной.

Активация воды (в дальнейшем «кавитационная обработка») проводилась в гидродинамическом генераторе роторного типа с двухлопастной крыльчаткой клиновидного профиля (угол клина кавитатора $\alpha=60^\circ$), в режиме суперкавитации, мощность двигателя 1 кВт, объем рабочей камеры 10^{-4} м³. Обработывали дистиллированную воду ГОСТ 6709-72 при 20 °С в течение 5 мин при частоте вращения ротора 10000 об/мин.

Поверхностное натяжение активированной воды определялось на тензиометре Дю Нуи (метод отрыва кольца). Для определения гранулометрического состава исходного угля и дисперсной фазы ВУТ использовался метод сухого фракционирования на ситах для частиц класса крупности выше 50 мкм по стандартной методике. Динамическая вязкость ВУТ1 и ВУТ2 измерялась на ротационном вискозиметре Реотест-2.

Седиментационные свойства исследовались двумя методами:

1. Измерение скорости осаждения частиц угля. Измерялся относительный седиментационный объем:

$$V = \frac{V_{\text{осадок}}}{V_0}, \quad (1)$$

где $V_{\text{осадок}}$ – объем образовавшегося осадка в момент времени t ; V_0 – объем суспензии;

2. ^1H ЯМР-томография (МРТ). Измерения проводились на ЯМР-микротомографе на базе Bruker AVANCE DPX 200 (диаметр радиочастотной катушки 25 мм), программное обеспечение PARAVISION 4.0, спиновая система (система протонов воды) находится во внешнем магнитном поле (4,7 Тл) и возбуждается неоднородным полем в виде последовательности импульсов. Изображение протонсодержащей дисперсионной среды ВУТ формируется в результате отклика спиновой системы на это возбуждение. За счет присутствия твердых частиц угля изображение неоднородно и несет информацию о состоянии суспензии «вода-уголь».

Метод электронного магнитного резонанса применен для изучения электронной структуры дисперсной фазы ВУТ. Использовался ЭМР-спектрометр X-диапазона SE/X-2544 (Bruker).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Подробное исследование физико-химических свойств кавитационно-обработанной воды проведено в работе [2]. Выявлены изменения pH, электропроводности S , окислительно-восстановительного потенциала (ОВП), температуры T , концентрации растворенного кислорода (КРК) в зависимости от времени воздействия кавитации. В результате кавитационной активации в воде образуется большое количество высокорективных H^+ , OH^- , молекул перекиси водорода H_2O_2 . При используемых режимах гидродинамической обработки активированная вода по всем измеряемым параметрам не возвращается в исходное состояние: pH увеличивается, вода приобретает щелочные свойства. Измерение поверхностного натяжения γ активированной воды показало, что его величина уменьшается почти на 30 % по сравнению с дистиллированной водой.

Дифференциальные кривые распределения дисперсной фазы по размерам для ВУТ1 и ВУТ2 имеют бимодальный характер и одинаковы в классе крупности 50 мкм и выше. Это значит, что кавитационная водоподготовка дисперсионной среды ВУТ не создает дополнительного измельчения угля при последующем мокром помоле, а

влияет на степень окисления его поверхности и, следовательно, на структурно-реологические свойства водоугольных суспензий.

ВУТ – это высококонцентрированная структурированная двухфазная система неньютоновского типа, результаты измерения динамической вязкости ВУТ приведены на рис. 1а, б.

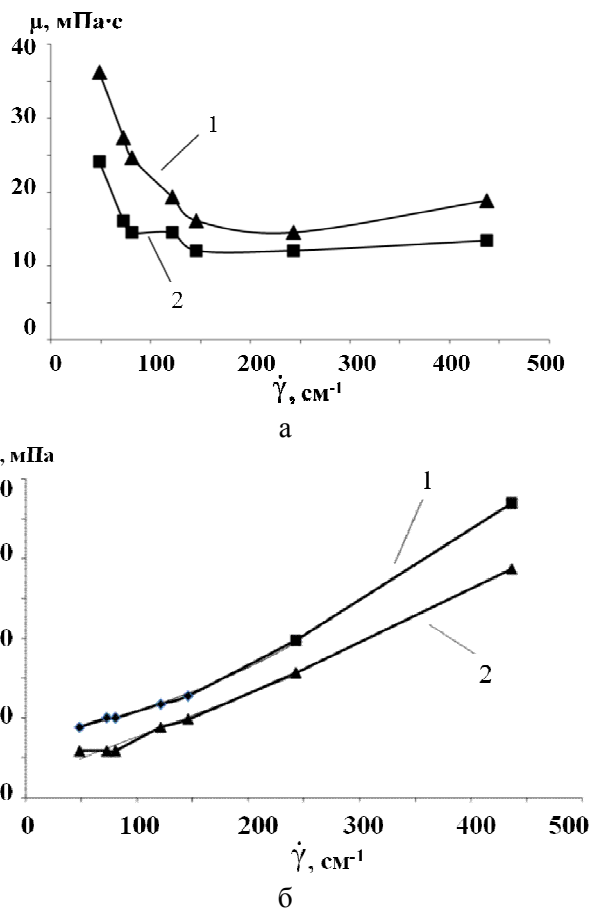


Рис. 1. Реологические кривые ВУТ: а – динамическая вязкость μ в зависимости от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ при 25°C; б – полные реологические кривые течения (1 – ВУТ1; 2 – ВУТ2)
Fig. 1. Rheological curves of CWF: а – dynamic viscosity μ depending on the shear rate at 25°C; б – complete rheological flow curves (1 – CWF1; 2 – CWF2)

Как видно из рис. 1а при скоростях $\dot{\gamma}$ от 50 до 450 s^{-1} динамическая вязкость μ для ВУТ2 почти на 25 % меньше, чем для ВУТ1. Наблюдаемое «сдвиговое разжижение» ВУТ2 связано с дополнительным разрушением структуры ВУТ1 [3]. Полные реологические кривые течения (рис. 1б) имеют сложный характер.

На участке при $\dot{\gamma} < 250 \text{ s}^{-1}$ кривые 1 и 2 аппроксимируются степенным уравнением:

$$\tau = \kappa \dot{\gamma}^n, \quad (2)$$

где τ – напряжение сдвига; κ – коэффициент консистенции; n – индекс течения. Вид аппроксимирующих уравнений:

$$\text{ВУТ1: } \tau = 15,14 e^{-0,003 \dot{\gamma}} \quad (3)$$

$$\text{ВУТ2: } \tau = 8,546 e^{-0,005 \dot{\gamma}} \quad (4)$$

Аппроксимация степенным уравнением означает, что на участке скоростей сдвига $\dot{\gamma} < 250 \text{ c}^{-1}$ ВУТ1 и ВУТ2 ведут себя как псевдопластические жидкости.

Из уравнений (3) и (4) следует, что индекс течения n и коэффициент консистенции k для ВУТ2 меньше, чем для ВУТ1.

На участке $\dot{\gamma} > 250 \text{ c}^{-1}$ кривые аппроксимируются уравнением Бингама:

$$\tau = \tau_0 + \mu_0 \dot{\gamma}, \quad (5)$$

где μ_0 – структурная вязкость; τ_0 – предельное напряжение сдвига. Уравнение характерно для пластической жидкости:

$$\text{ВУТ1: } \tau = 0,242 \dot{\gamma} - 23,64; \quad (6)$$

$$\text{ВУТ2: } \tau = 0,151 \dot{\gamma} - 7,425. \quad (7)$$

Из рис. 1б видно, что предельное напряжение сдвига τ_0 (точка перехода от псевдопластического течения к пластическому на кривых 1 и 2) для ВУТ2 меньше, чем для ВУТ1.

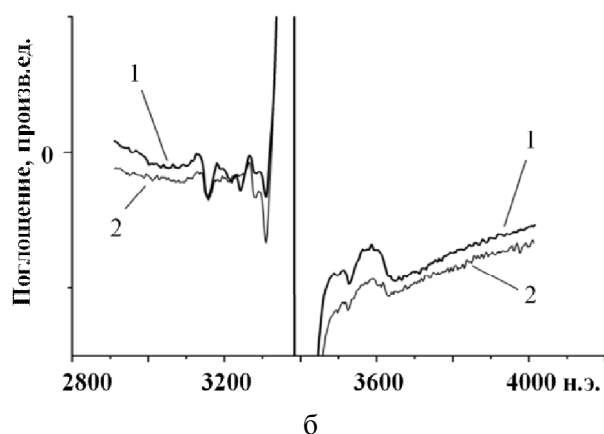
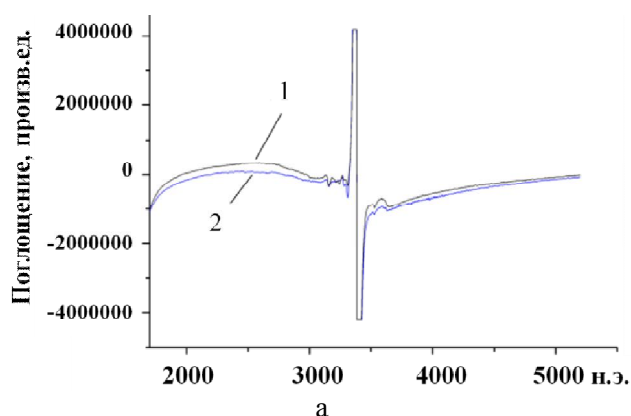


Рис. 2. ЭПР-спектры дисперсной фазы ВУТ при температуре 85 К: а – полный спектр; б – детализация широкой линии (1 – ВУТ1; 2 – ВУТ2)

Fig. 2. ESR-spectra of the CWF disperse phase ($T = 85 \text{ K}$): а – full ESR-spectra; б – details of ESR-spectra (1 – CWF1; 2 – CWF2)

Спектр ЭПР дисперсной фазы ВУТ1 и ВУТ2 при 85 К (рис. 2а,б) состоит из центральной интенсивной линии и боковых узких пиков (сверхтонкая структура). Центральный пик образован радикальным центром, характерным для углеродных систем, параметры пика: g – фактор и ширина линии ΔH (2,0034 и 6,74 Э соответственно) практически одинаковы для ВУТ1 и ВУТ2. Сверхтонкая структура, обусловленная взаимодействием карбоксильных групп с ближайшими ионами водорода, отражает состояние угольной поверхности. Для ВУТ1 и ВУТ2 сверхтонкая структура различна: в спектре ЭПР для ВУТ2 по сравнению с ВУТ1 изменяется количество и интенсивность линий. Это связано с увеличением окисления угольной поверхности за счет присутствия в активированной воде молекул H_2O_2 и дополнительной адсорбции ионов OH^- за счет повышения рН в ВУТ2. Увеличение потенциала поверхности за счет адсорбции OH^- уменьшает коагуляцию частиц и стабилизирует суспензию, изменяет реологические свойства.

В работе исследовались седиментационные свойства ВУТ. Как видно из рис. 3, седиментационная кривая для ВУТ2 лежит ниже кривой для ВУТ1. Это означает, что у ВУТ2 коагуляционная способность дисперсной фазы ниже, чем у ВУТ1 (объем осадка меньше).

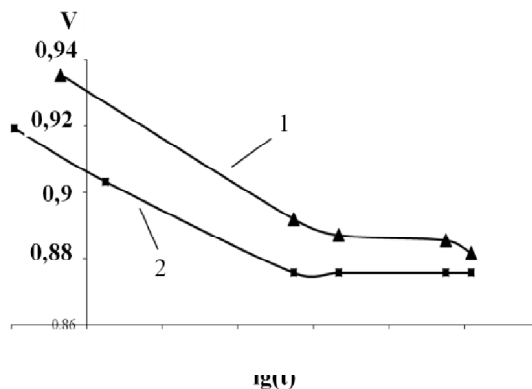


Рис. 3. Кривые изменения относительного седиментационного объема V с течением времени t в координатах $(\lg(t), V)$
Fig. 3. The curves of changes in the relative sedimentation volume V over the time t in the $(\lg t, V)$ coordinates

Однако для высококонцентрированных суспензий, к которым относится ВУТ, точность, применяемого метода измерения скорости осаждения частиц угля, не велика – не более 3%. Поэтому в работе был использован метод ^1H ЯМР-томографии. Этот метод активно внедряется при исследовании процессов седиментации [5]. Анализируя ЯМР-томографические изображения (разрешающая способность порядка 100 мкм) можно исследовать коллективное поведение осаждаю-

шихся частиц, проследить изменения плотности дисперсионной среды в выбранном интервал времени и оценить последствия внешних воздействий.

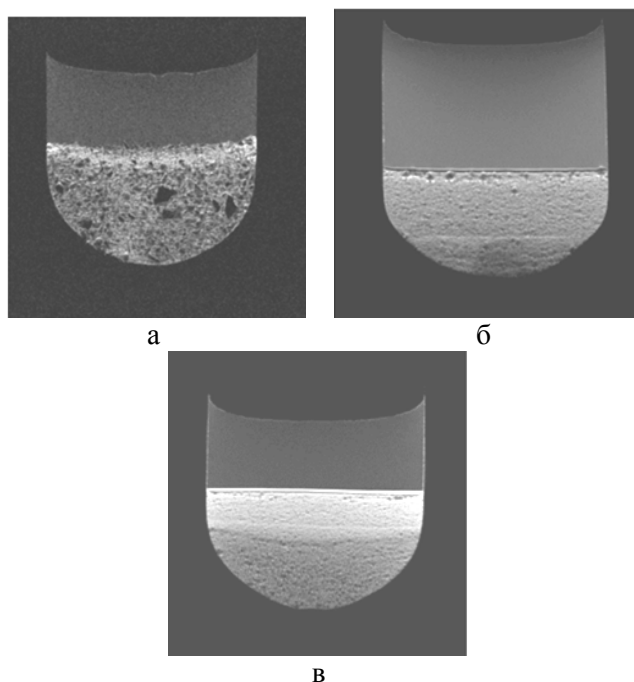


Рис. 4. ЯМР-томографическое изображение водоугольных дисперсных систем: а – смесь «вода-уголь», простое перемешивание; б – ВУТ1; в – ВУТ2 (изображения б и в получены спустя 30 мин после приготовления)

Fig. 4. NMR-tomography image of coal-water dispersion system: а – the mixture of «water-coal»; б – CWF1; в – CWF2 (image б and в were obtained after 30 min after treatment)

На ЯМР-изображениях (рис. 4) четко видны частицы угля в воде (рис. 4а), фаза осадка – темная часть (рис. 4б), суспензия переменного состава (рис. 4в). Слоистая структура ЯМР-изображения (рис. 4в), по-видимому, возникает за счет бифракционного характера гранулометрического распределения дисперсной фазы ВУТ2. Для ВУТ1 (рис. 4б) слоистость наблюдается, но не так резко выражена, за счет действия коагуляционных эффектов. Таким образом, ЯМР-изображения ВУТ позволяют проследивать динамику изменения состояния водоугольной суспензии в зависимости от самых различных состояния как дисперсионной, так и дисперсной среды.

Для количественных характеристик суспензий информация на ^1H ЯМР-томографе получается при построении профилей интенсивности времени спин-решеточной релаксации T_1 вдоль вертикальной оси образца. Величина T_1 зависит от физико-химических характеристик исследуемого объекта, локальной плотности твердой фазы и т.д.

Общероссийская общественная организация специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество»

Таким образом, как показали проведенные исследования, кавитационная активация дисперсионной фазы ВУТ приводит к изменению динамической вязкости («сдвиговое разжижение»), структурно-реологических параметров, седиментационных свойств ВУТ. Полученные результаты подтверждают мнение, высказанное в [4] о важной роли свойств дисперсионной среды в формировании свойств суспензий. Активированная вода выполняет в ВУТ роль стабилизирующей добавки. В зависимости от типа применяемых кавитаторов, режимов обработки, типа угля эффективность ее влияния на свойства ВУТ будет различной. Видимо, предварительную активацию дисперсионной среды целесообразно рассматривать наряду со стабилизирующими добавками, как дополнительный способ улучшения технологических параметров ВУТ.

Проведенные исследования доказывают важную прикладную значимость ^1H ЯМР-томографии. Это современный физический метод может эффективно использоваться при решении технологических задач, связанных с улучшением потребительских характеристик водоугольного топлива.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мурко В.И., Федяев В.И., Карпенюк В.И., Дзюба Д.А. // Журн. СФУ. Техника и технологии. 2012. Т. 5. № 5. С. 512–519; Murko V.I., Fedyaev V.I., Karpenyuk V.I., Dzuyba D.A. // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2012. V. 5. N 5. P. 512–519 (in Russian).
2. Кулагин В.А., Сапожникова Е.С., Стебелева О.П., Кашкина Л.В., Чжи-Ин Чжэн, Цянь Ли, Фэн-Чэнь Ли // Журн. СФУ. Техника и технологии. 2014. Т. 7. № 5. С. 605–614; Kulagin V.A., Sapozhnikova E.S., Stebeleva O.P., Kashkina L.V., Zhi-Ying Zheng, Qian Li, Feng-Chen Li // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2014. V. 7. N 5. P. 605–614 (in Russian).
3. Матвиенко В.Н., Кирсанов Е.А. // Вестн. Моск. ун-та. Химия. 2011. Т. 52. № 4. С. 243–267; Matvienko V.N., Kirsanov E.A. // Vestn. Mosk. un-ta. Khimiya. 2011. V. 52. N 4. P. 243–267 (in Russian).
4. Ходаков Г.С. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева) 2003. Т. XLVII. № 2. С. 33–44; Hkodakov G.S. // Ross. Khim. Zhurn. 2003. V. XLVII. N 2. P. 33–44 (in Russian).
5. Морозов Е.В., Шабанова О.В., Фалалеев О.В. // Конд. среды и межфазн. границы. 2012. Т. 14. № 1. С. 60–69; Morozov E.V., Shabanova O.V., Falaleev O.V. // Kond. sredy i mezhfazn. granitsy. 2012. V. 14. N 1. P. 60–69 (in Russian).