

Andrzej ŚLĄCZKA, Zdzisław PISZCZYŃSKI
Politechnika Śląska, Gliwice

ZAWIESINOWE PALIWA WĘGLOWO-WODNE. STABILNOŚĆ ZAWIESIN WĘGLOWO-WODNYCH O DUŻYM ZAGĘSZCZENIU

Streszczenie. Przebadano wpływ wybranych detergentów na stabilność zawiesin węglowo-wodnych o dużym zagęszczeniu. Do przygotowania zawiesin użyto polskiego węgla energetycznego typu 34.2, zawierającego 4,18 % popiołu i 33,4 % części lotnych. Jako stabilizatory zawiesin zastosowano niejonowe środki powierzchniowo czynne Rokwinol 60 i Rokanol ŁO18 produkcji Zakładów Chemicznych ROKITA SA w Brzegu Dolnym. Rokwinol 60 jest polioksyetylowanym oleinianem sorbitanu o wzorze sumarycznym $C_{64}H_{124}O_{26}$ a Rokanol ŁO18 jest eterem polioksyetylenoglikolowm nienasyconego alkoholu tłuszczowego o wzorze chemicznym: $RO(CH_2CH_2O)_nOH$, gdzie: R – rodnik węglowodorowy zawierający 16 do 18 atomów węgla w łańcuchu, a „n” wynosi średnio 8. Stwierdzono, że Rokwinol 60 w ilości 500 g/t węgla w zawieszynie zwiększa stabilność zawiesiny o 13 %. Rokanol ŁO 18 nie wykazuje wpływu na stabilność zawiesin.

COAL-WATER SLURRY FUELS STABILITY OF HIGHLY LOADED COAL-WATER SLURRIES

Summary. The influence of chosen detergents on the stability of highly loaded coal-water slurries (CWS) have been searched. The coal used for slurry preparation was type of 34.2 according to the Polish coal classification. It contained 4.18 % of ash and 33.4 % of volatile matter. As a stabilizers the nonionic surfactants Rokwinol 60 and Rokanol ŁO18 manufactured by the ROKITA Chemical Factory in Brzeg Dolny, Poland were used. Rokwinol 60 is polyoxyethylated sorbite oleate of the formula $C_{64}H_{124}O_{26}$ however Rokanol ŁO18 is polyoxyethylene tallow alcohol of the formula $RO(CH_2CH_2O)_nOH$, where R is radical, consists of 16 to 18 carbon atoms in the chain and "n" is equal to around 8. It was stated, that the best action on enhance the sedimentation stability of CWS has Rokwinol 60. Rokanol ŁO 18 does not effect the stability of CWS.

1. Wprowadzenie

Zawiesinowe paliwa węglowo-wodne (ZPWW) są wysoko zagęszczoną mieszaniną odpowiednio spreparowanego węgla kamiennego, środków dyspergująco-stabilizujących oraz wody. Własności reologiczne tego paliwa zbliżone są do własności ciężkich olejów opałowych, co pozwala traktować je jako zamienniki tych ostatnich [1, 2, 3]. ZPWW posiadają konsystencję mieszczącą się w szerokim zakresie od wysokopłynnych cieczy fluidalnych o lepkości zbliżonej do lepkości oleju opałowego, do mieszanin tiksotropowych, które w stanie spoczynku występują w postaci żeli, a stają się cieczami po zadziałaniu na nie sił ścinających [4].

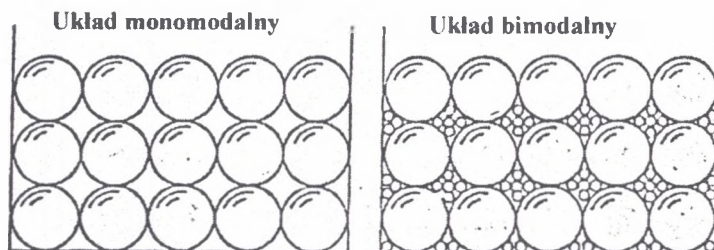
ZPWW przeważnie składa się z 50–70 % węgla, 49–29 % wody i 1 % dodatków chemicznych. W przypadku zastosowania jej do opalania palenisk kotłowych zawiesina powinna zawierać około 70 % ziarn o wymiarach poniżej $74 \mu\text{m}$, a dla zaawansowanych systemów spalania 98 % poniżej $44 \mu\text{m}$ [5].

Zawiesiny węglowo-wodne o dużym zagęszczeniu są ostatnio przedmiotem zainteresowania z uwagi na możliwość zastąpienia nimi oleju opałowego czy mazutu [1, 2]. Spalanie tego typu paliw w istniejących paleniskach olejowych jest możliwe po stosunkowo niewielkiej ich modyfikacji, co dodatkowo przemawia za ich zastosowaniem [3]. Poza tym, że względu na niższą temperaturę spalania tego typu paliw, do atmosfery emitowane są mniejsze ilości NO_x [6].

Wysokie zagęszczenie zawiesiny powinno zagwarantować odpowiednią wartość opałową mieszanki, która gwałtownie spada wraz ze zwiększeniem ilości wody.

Jednym z podstawowych czynników decydujących o możliwości uzyskania dużego zagęszczenia zawiesiny węglowo-wodnej jest skład granulometryczny węgla użytego do jej przygotowania [7]. Żeby uzyskać jak największe zagęszczenie, ziarna węgla powinny posiadać zróżnicowane wymiary, tak aby najbardziej wypełniały przestrzeń. Najkorzystniejszy jest w tym przypadku układ bimodalny.

Na rysunku 1 przedstawiono schematycznie wypełnienie przestrzeni kulami o różnych wymiarach.



Rys. 1. Wypełnienie przestrzeni kulami
Fig. 1. Sketch of the space loading by spheres

Oprócz odpowiednich właściwości reologicznych [8, 9] i wysokiego zagęszczenia, zawiesiny węglowo-wodne powinny wykazywać wysoką stabilność sedymentacyjną, umożliwiającą magazynowanie ich w zbiornikach, jak również transport przy użyciu tankowców [10].

Stabilność sedymentacyjna zawiesin węglowo-wodnych związana jest z układem sił występujących pomiędzy ziarnami węglowymi a ośrodkiem, w którym się znajdują. Sedymentacja zawiesin o dużym zagęszczeniu przebiega odmiennie aniżeli sedymentacja cząstek swobodnie zawieszonych w cieczy. Przy dużym zagęszczeniu występuje sedymentacja skrępowana, gdzie ziarna ze względu na bliską odległość oddziałują ze sobą, tworząc pewien rodzaj struktury wewnętrznej cieczy.

Warstewki adsorpcyjne dodanych substancji chemicznych w zdecydowany sposób powinny wpływać na przebieg sedymentacji takich zawiesin.

Celem pracy było przetestowanie zbudowanego aparatu do bezinwazyjnego pomiaru stabilności sedymentacyjnej zawiesin o dużym zagęszczeniu, jak również określenie wpływu wybranych środków powierzchniowo-czynnych na stabilność badanych zawiesin węglowo-wodnych.

2. Materiały

2.1. Węgiel

W badaniach użyto węgla z Zakładu Górniczego Bytom III typu 34.2 o zawartości 4,18 % popiołu, 2,4 % wilgoci higroskopijnej i 33,4 % części lotnych.

Węgiel był koncentratem z procesu wzbogacania wibrofluidalnego, o uziarnieniu 0,01–10,0 mm. Materiał ten rozdrobniono w młynie wibracyjnym i do przygotowania zawiesin wydzielono klasę ziarnową o wymiarach poniżej 0,06 mm.

2.2. Dodatki stabilizujące

Zastosowano dwa niejonowe środki powierzchniowo czynne produkcji Zakładów Chemicznych ROKITA SA w Brzegu Dolnym, a mianowicie: Rokanol ŁO 18, i Rokwinol 60.

Rokanol ŁO 18 jest eterem polioksyetylenoglikolowm nienasyconego alkoholu tłuszczowego o wzorze chemicznym: $RO(CH_2CH_2O)_nOH$, gdzie: R – rodnik węglowodorowy zawierający 16 do 18 atomów węgla w łańcuchu, a n wynosi średnio 18, „n” waha się w granicach 8.

Rokwinol 60 to polioksyetylenowany oleinian sorbitanu o wzorze chemicznym $C_{64}H_{124}O_{26}$ i masie cząsteczkowej około 1300.

3. Metodyka badań

W niniejszej pracy do określenia szybkości sedymentacji zawiesiny wykorzystano metodę „wahadła”. Metoda ta wykorzystuje obniżanie się środka ciężkości zawiesiny podczas jej sedymentacji. Jeżeli cylinder wypełniony zawiesiną potraktujemy jako wahadło, to w miarę zachodzenia sedymentacji i obniżania się środka ciężkości cylindra z zawiesiną będzie się wydłużać okres wahań wahadła. Omawiana metoda pomiaru jest bezinwazyjna – struktura zawiesiny nie ulega zaburzeniom. Zmiana okresu oscylacji wahadła jest proporcjonalna do szybkości sedymentacji zawiesiny.

Zmianę okresu oscylacji wahadła można wyliczyć ze wzoru:

$$K_t = \left(\frac{T-t}{t} \right) \cdot 100 \%$$

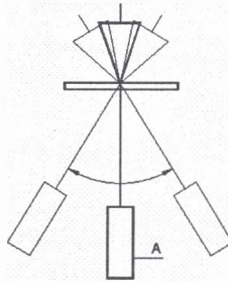
gdzie:

K_t – stopień zmiany okresu oscylacji,

T – okres oscylacji po czasie T ,

t – początkowy okres oscylacji.

Ideę tego pomiaru przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Idea pomiaru stabilności zawiesiny metodą wahadłową

A – naczynie z badaną zawiesiną

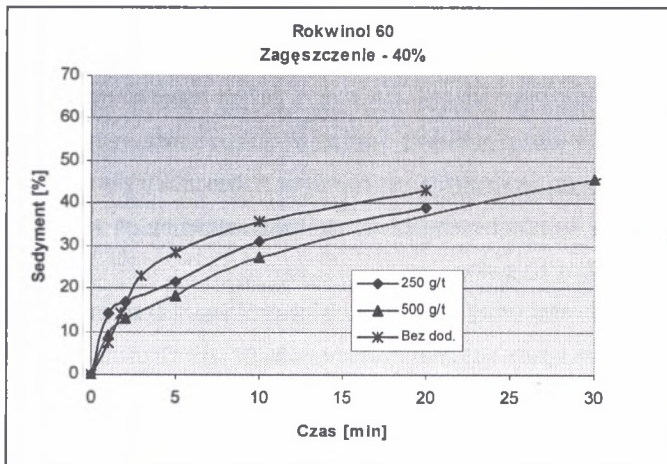
Fig. 2. The idea of the sedimentation stability measurement by pendulum method

A ~ the vessel with a slurry

Zbudowany układ elektroniczny pozwalał na pomiar okresu wahadła z dokładnością do 0,001 sekundy.

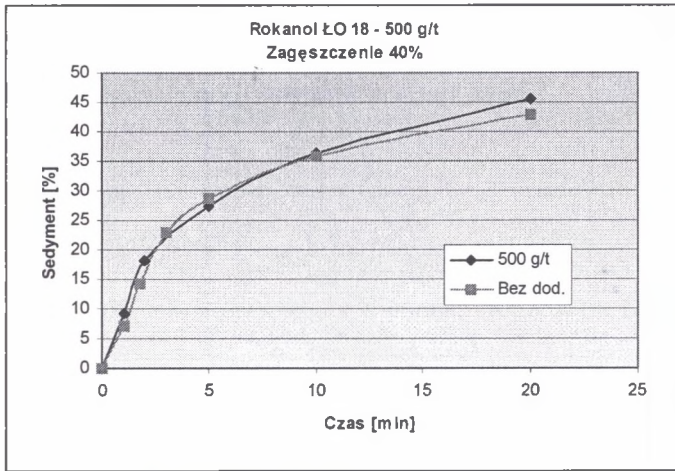
Pomiar prowadzono w ten sposób, że w określonych odstępach czasu mierzono czas stu wahań wahadła.

Wyniki przeprowadzonych pomiarów przedstawiono na rysunkach 3 i 4.



Rys. 3. Szybkość sedymentacji zawiesiny z dodatkiem Rokwinolu 60 wyrażona w procentowej ilości sedymentu

Fig. 3. Sedimentation velocity of the 40 % slurry with Rokwinol 60



Rys. 4. Szybkość sedymentacji zawiesiny z dodatkiem Rokanolu ŁO 18 wyrażona w procentowej ilości sedymentu

Fig. 4. Sedimentation velocity of the 40 % slurry with Rokanol ŁO18

4. Omówienie wyników

Pomiary szybkości sedymentacji zawiesin o dużym zagęszczeniu napotykają na duże trudności związane z dużą gęstością zawiesiny, jak również z tym, że wykazują one niejednokrotnie strukturę wewnętrzną i skrępowanie sedymentacji ziarn utrudnia pomiar.

Stosując metody inwazyjne niszczy się strukturę zawiesiny, w związku z czym wyniki pomiaru mogą być niewiarygodne.

W ramach wykonanej pracy zbudowano więc przyrząd do pomiaru stabilności zawiesin o dużym zagęszczeniu oparty na wykorzystaniu wahadła jako elementu pomiarowego.

Pozwala on na wykonanie pomiarów w sposób bezinwazyjny w stosunku do sedymentującej zawiesiny. Przyrząd ten został przetestowany i był wykorzystany do wykonanych badań.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że zawiesiny węglowo-wodne o zagęszczeniu 40 % wagowych wykazują umiarkowaną stabilność sedymentacyjną. Po 20 minutach obserwuje się około 43 % sedymentację. Dodatek Rokwinolu 60 w ilości 500 g/t węgla w zawieszynie powoduje, że w tym samym czasie sedymentuje tylko około 37 % materiału. Oznacza to około 13-procentowy wzrost stabilności zawiesiny.

Rokanol ŁO 18 nie powoduje wyraźnych zmian w stabilności badanych zawiesin węglowo-wodnych.

LITERATURA

1. Ślącza A., Piszczński Z., Kasprzak E., Karuga St.: Zawiesinowe paliwa węglowo-wodne na bazie węgla koksujących i energetycznych. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej*, s. Górnictwo, z. 231, str. 499-513, 1996.
2. Kubica R. Smółka W.: Zawiesinowe paliwa węglowe, rozwój, charakterystyka i perspektywy zastosowania. *Gospodarka paliwami i energią* 2, 1, 2000.
3. Yao Q, et al.: Retrofit considerations for burning coal-water slurry at Baiyanghe power plant. *Proceedings of the International Conference on Coal and Slurry Technologies*. Clearwater, FL, USA, 269, 1990.
4. Hitomoto Usui: Thixotropy model for coal-water mixtures. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*; 60; p. 259-275, 1995.
5. Ślącza A.: Zawiesinowe paliwa węglowo-wodne (ZPWW). *Mielenia węgla*. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej*, s. Górnictwo, z. 260 str. 619-628, 2004.
6. Miller B.G. et al.: Cofiring Coal-Water Slurry Fuel with Pulverized Coal as a NO_x Reduction Strategy. C211 Coal Utilization Center, The Pennsylvania State University, 2004.
7. Boylu F., Dincer H, Atesok G.: Effect of coal particle distribution, volume fraction and rank on the rheology of coal-water slurries. *Fuel Processing Technology*; 85; p. 241-250, 2004.
8. Ślącza A., Piszczński Z.: The Rheology and Stability of Concentrated Coal Water Slurries. -12-th Annual International Pittsburg Coal Conference (USA), Proc. str. 691, 1995.
9. Ślącza A., Piszczński Z.: The Rheology of Concentrated Coal Water Slurries. Al-Azhar Engineering Fourth International Conference, str. 174, (1995) *Mining Engineering (Egypt)*, 6, 174, 1995.
10. Shook C. A., Gillies R. G., Husband W. H. W.: Coal slurry pipeline flow. A review of transport options. *CIM Bulletin* 83 p. 84-89, 1990.

Recenzent: Prof. Ing. Peter Fecko, Csc