

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ  
ім. А.В. ДУМАНСЬКОГО**

**Димитрюк Тетяна Миколаївна**

УДК 544.778.3: 662.757

**СТАБІЛІЗАЦІЯ ТА СЕДИМЕНТАЦІЙНА СТІЙКІСТЬ СПИРТОВУГІЛЬНИХ  
СУСПЕНЗІЙ**

02.00.11 – колоїдна хімія

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у відділі фізико-хімічної механіки дисперсних систем Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, старший науковий співробітник  
**Макаров Анатолій Семенович**,  
Інститут колоїдної хімії та хімії води  
ім. А.В. Думанського НАН України,  
завідувач відділу фізико-хімічної механіки дисперсних систем

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Рульов Микола Миколайович**  
Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН  
України, завідувач відділу фізико-хімічної динаміки  
ультрадисперсних систем

кандидат хімічних наук, доцент  
**Малишева Марія Львівна**  
доцент кафедри фізичної хімії Київського національного  
університету імені Тараса Шевченка МОН України

Захист відбудеться «30» березня 2017 р. о 16<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.183.01 в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, бульв. Академіка Вернадського, 42.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, бульв. Академіка Вернадського, 42.

Автореферат розісланий «27» лютого 2017 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
доктор хімічних наук

М.В. Мілюкін

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** В Україні відчувається дефіцит традиційних енергоносіїв — нафти і газу, тому вирішення даної проблеми важливою задачею є створення альтернативних паливних дисперсних систем. Використання висококонцентрованих суспензій на основі вугілля, в якості паливних дисперсних систем є одним з найбільш перспективних напрямів ефективного використання вугілля. На даний час найбільш вивченими є водовугільні суспензії. Якість паливних дисперсних систем на основі вугілля визначається їх теплотворною здатністю, реологічними властивостями і стабільністю. Підвищення теплотворної здатності суспензійного вугільного палива можливе за рахунок введення в склад дисперсійного середовища рідких органічних відходів промислових підприємств.

Найбільш складним завданням при отриманні висококонцентрованих грубодисперсних суспензій на основі вугілля і рідкого органічного середовища 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 відбуваються в дисперсних системах на основі вугілля і нижчих аліфатичних спиртів, а також рідких органічних відходів спиртових виробництв майже не проводилося. Тому не має можливості зробити висновки про напрямки отримання седиментаційно і агрегативно стійких висококонцентрованих суспензій. При цьому вивчення висококонцентрованих суспензій на основі вугілля різного ступеня метаморфізму та нижчих аліфатичних спиртів дає цінну інформацію про вплив довжини і розгалуженості органічних молекул на реологічні властивості колоїдних систем.

Таким чином, актуальність роботи полягає у вивченні колоїдно-хімічних особливостей процесів структуроутворення і стабілізації висококонцентрованих спиртовугільних суспензій за допомогою поверхнево-активних речовин, стабілізаторів та досягненні максимальної концентрації твердої фази і стійкості отриманих систем, а також визначенні впливу фізико-хімічних факторів на реологічну поведінку даних спиртовугільних суспензій.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана у відділі фізико-хімічної механіки дисперсних систем Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України в рамках науково-дослідних робіт за темами: «Дослідження впливу фізико-хімічних факторів на реологічні властивості композиційних вуглевмісних дисперсних систем» (2013-2015 рр., № держреєстрації 0113U003108, виконавець), «Розробка композицій поверхнево-активних речовин для отримання паливних дисперсних систем на основі вугілля» (2015-2016 рр., № держреєстрації 0115U005244, виконавець), «Дослідження колоїдно-хімічних властивостей дисперсних систем на основі вугілля в середовищах різної полярності» (2016-2018 рр., № держреєстрації 0115U006854, виконавець).

**Мета** дослідження – отримання і стабілізація висококонцентрованих спиртовугільних суспензій за допомогою поверхнево-активних речовин і спирторозчинних полімерів, а також дослідження стійкості отриманих систем.

Відповідно до загальної мети необхідно було вирішити такі завдання:

– дослідити колоїдно-хімічні процеси, які відбуваються в спиртовугільних суспензіях на основі вугілля різного ступеня метаморфізму і нижчих аліфатичних спиртів, а також рідких органічних відходів спиртових виробництв;

– встановити вплив поверхнево-активних речовин на реологічні властивості та стабільність спиртовугільних суспензій;

– визначити залежність процесів структуроутворення і стабільності висококонцентрованих спиртовугільних суспензій від електроповерхневих і адсорбційних явищ на межі розділу фаз в присутності ПАР;

– дослідити вплив хімічної природи, молекулярної маси і концентрації реагентів на стабільність висококонцентрованих спиртовугільних суспензій вугілля;

– розробити спосіб отримання і стабілізації спиртовугільних систем з максимальною концентрацією твердої фази і в'язкістю до 1,5 Па·с при швидкості деформації зсуву  $9\text{с}^{-1}$ .

*Об'єкт дослідження* – колоїдно-хімічні процеси стабілізації і стійкості висококонцентрованих спиртовугільних суспензій.

*Предмет дослідження* – низькоконцентровані та висококонцентровані спиртовугільні суспензії.

*Методи дослідження* – седиментаційний, гравіметричний, ситовий та гранулометричний аналізи, ротаційна віскозиметрія, ІЧ-спектроскопія, електрокінетичний та математично-статистичний методи.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вивчено колоїдно-хімічні та реологічні властивості розбавлених та висококонцентрованих спиртовугільних суспензій в присутності диспергаторів і стабілізаторів різної хімічної природи і показано, що отримані спиртовугільні суспензії є тиксотропними і мають в'язкопластичний тип текучості. Встановлено, що найкращі стабілізуючі властивості проявляють полімери, до складу яких входять ароматичне кільце і неіоногенні групи.

Запропоновано технологічну схему приготування висококонцентрованих суспензій на основі вугілля і рідких органічних речовин. Показано, що розроблена технологія може бути ефективно використана для отримання стійких і текучих паливних дисперсних систем.

Уперше отримано текучі спиртовугільні суспензії на основі вугілля різного ступеня метаморфізму та сивушних масел з максимальною стійкістю і концентрацією твердої фази, а також в'язкістю, яка не перевищує 1,5 Па·с.

**Практичне значення одержаних результатів.** Запропоновано технологічну схему приготування дисперсних систем на основі вугілля і рідких органічних речовин. При цьому калорійність висококонцентрованих спиртовугільних суспензій зростає в 1,5 рази в порівнянні зі теплотворною здатністю звичайного вугілля. Дана технологія успішно пройшла випробування на

пілотних установках ЗАТ «АНА-ТЕМС», що підтверджує можливість використання суспензій на основі вугілля різного ступеня метаморфізму і відходів спиртового виробництва в якості палива. Показано перспективність застосування спиртовугільних суспензій в якості паливних дисперсних систем.

Встановлено доцільність застосування диспергаторів та стабілізаторів для отримання стійких текучих дисперсних систем на основі вугілля різного ступеня метаморфізму та нижчих аліфатичних спиртів, а також відходів спиртового виробництва.

**Особистий внесок здобувача** полягає в аналізі наукової літератури за темою дослідження, плануванні та проведенні експериментальної роботи, математичній обробці експериментальних даних. Разом з науковим керівником – д.т.н. Макаровим А.С. визначено мету та завдання роботи, розроблено методiku та схему досліджень, здійснено узагальнення отриманих результатів та обговорено висновки дисертації. Дослідження розмірів частинок виконано з використанням лазерного аналізатора «Mastersizer 2000» разом з к.геол.н. Стадніченко С.М. у Центрі колективного користування НАН України при Інституті геологічних наук. ІЧ-спектри зразків отримані в Інституті хімії поверхні ім. О.О. Чуйко НАН України. В обговоренні результатів приймали участь к.х.н. Савіцький Д.П., к.х.н. Макарова К.В., к.х.н. Борук С.Д., к.т.н. Егурнов О.І., к.х.н. Кліщенко Р.Є. Друковані роботи підготовлено при безпосередній участі автора разом зі співавторами.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення, які представлені в дисертаційній роботі, доповідалися та обговорювалися на наукових конференціях: конференція молодих вчених «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» (Київ, Україна, 2013); Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» (м. Київ, Україна, 2013), XV науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2015» ( м. Львів, Україна, 2015).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 11 робіт, у тому числі: 7 статей у наукових журналах, з них 6 статей – у фахових виданнях, 1 патент на корисну модель, тези 3 доповідей на міжнародних і українських конференціях.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертація складається зі вступу, 4 розділів, висновків та списку використаних джерел. Роботу викладено на 129 сторінках друкованого тексту, яка вміщує 22 рисунки, 20 таблиць. Список використаних джерел нараховує 156 найменувань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність обраної теми дисертаційної роботи, визначено мету, об'єкти та предмет досліджень, охарактеризовано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів. Наведені дані щодо особистого внеску здобувача, апробацію та публікації основних результатів досліджень, описано структуру та обсяг дисертації.

**Перший розділ** містить аналіз літератури, в якому розглянуто основні види стійкості дисперсних систем на основі вугілля, відомості про особливості стабілізації вугільних суспензій за допомогою поверхнево-активних речовин. Наведено основні напрями використання вугільних дисперсних систем. Розглянуто їх основні переваги та недоліки. На основі аналізу даних літератури обґрунтовано вибір об'єктів і сформульовано основні завдання дослідження.

**У другому розділі** містить характеристику вихідних речовин та методики експериментальних досліджень. В роботі було використано вугілля різного ступеня метаморфізму — буре вугілля (Б), вугілля марки «ДГ» (ДГ), вугілля марки «Т» (Т), антрацит (А). Для аналізу органічної складової застосовували ІЧ-спектроскопію. Гранулометричний склад дисперсних систем на основі вугілля і спирту проводили на лазерному седиментографі Mastersizer. Реологічні властивості спиртовугільних суспензій вивчали на ротаційному віскозиметрі «Rheotest-2» в діапазоні швидкостей зсуву  $\gamma=1,0-437,4 \text{ c}^{-1}$ .

**Третій розділ** включає дослідження впливу фізико-хімічних факторів на реологічні властивості висококонцентрованих дисперсних систем на основі вугілля різного ступеня метаморфізму і нижчих аліфатичних спиртів.

В результаті проведених досліджень гранулометричного складу розбавлених спиртовугільних суспензій (рис. 1) встановлено, що при переході від

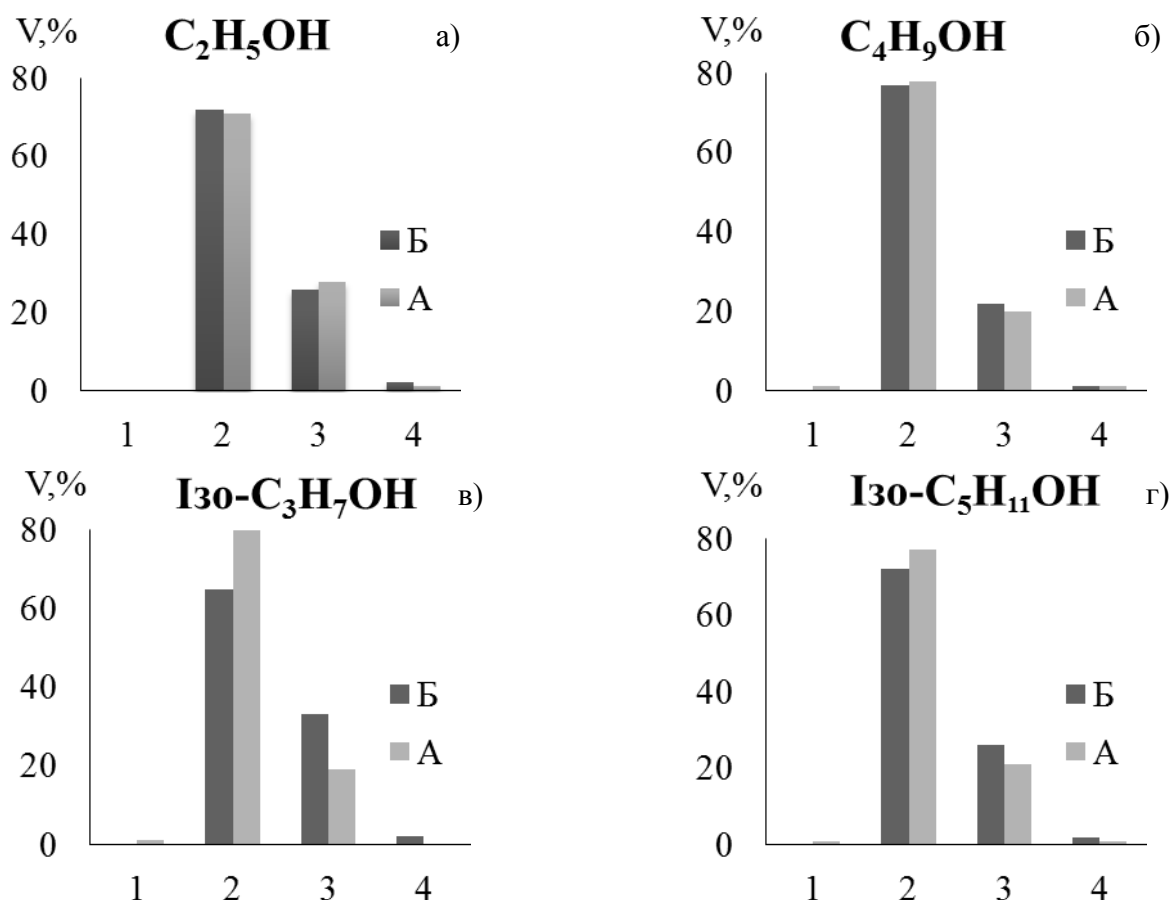


Рисунок 1 – Гранулометричний склад спиртовугільних суспензій бурого вугілля (Б) і антрациту (А) в нижчих аліфатичних спиртах (мм): 1)  $> 0,1$ ; 2)  $0,1-0,01$ ; 3)  $0,01-0,001$ ; 4)  $< 0,001$

бурого вугілля до антрациту зростає відсоток агрегованих частинок в спиртах.

Залежно від здатності частинок вугілля осідати в спиртових середовищах, можна побудувати наступний ряд: етанол, ізопропанол > н-пропанол, ізобутанол > н-бутанол, ізопентанол > пентанол.

При дослідженні седиментаційної стійкості спиртовугільних суспензій встановлено, що у спиртах нормальної будови масовий відсоток осідання частинок трохи вище (рис. 2), ніж в ізоспиртах (рис. 3), за винятком амілового й ізоамілового у яких він слабо відрізняється. Зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала молекул спирту седиментація частинок вугілля сповільнюється, що характерно для вугілля всієї стадії метаморфізму. У спиртах нормальної будови масовий відсоток осідання частинок трохи вищий ніж в ізоспиртах.

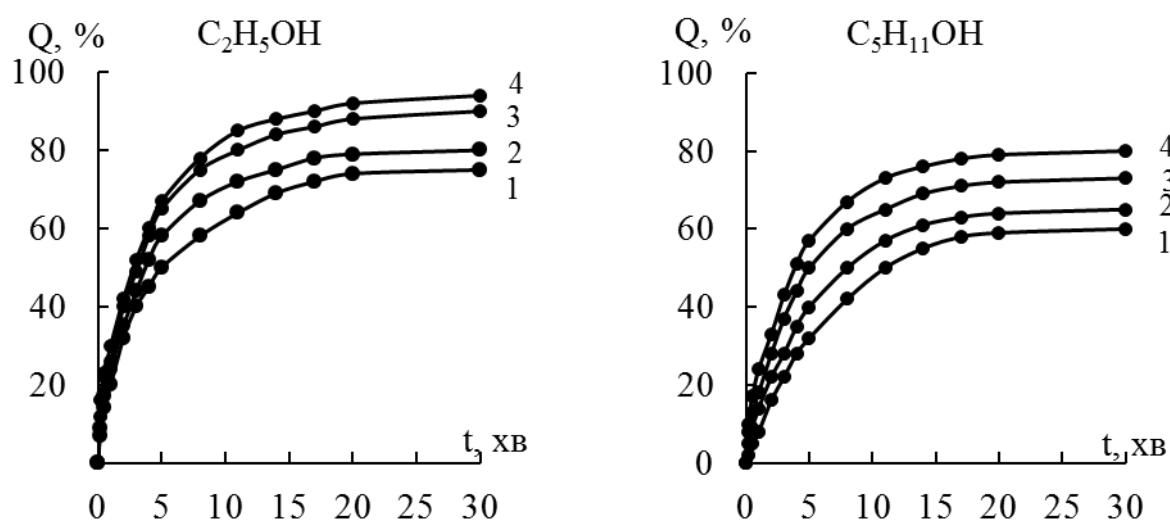


Рисунок 2 – Кінетичні криві седиментації частинок вугілля Б (1), ДГ (2), Т (3), А (4), в нижчих аліфатичних спиртах

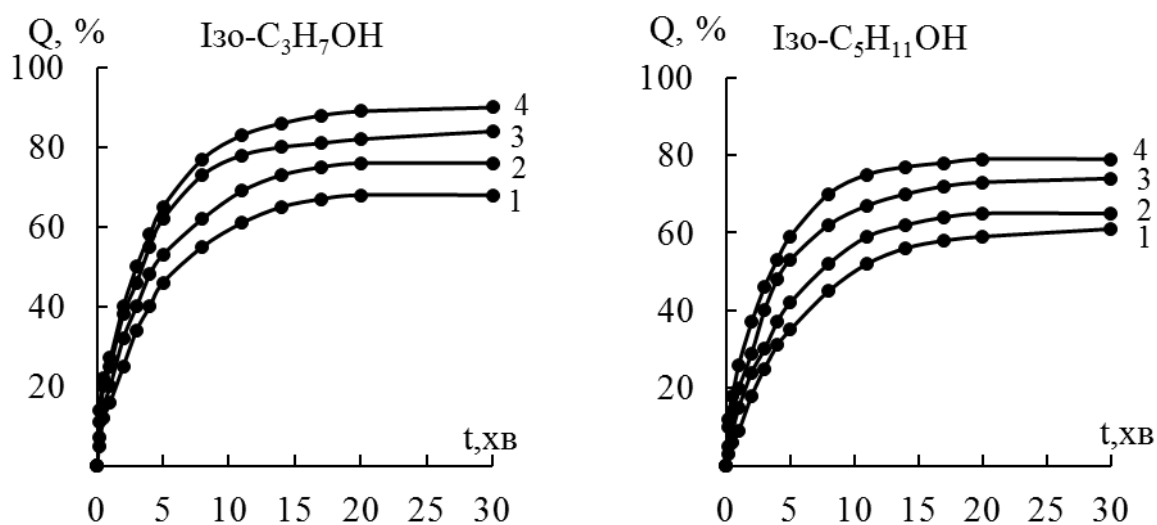


Рисунок 3 – Кінетичні криві седиментації частинок вугілля Б (1), ДГ (2), Т (3), А (4), в нижчих аліфатичних спиртах

В результаті визначення седиментаційного об'єму концентрованих спиртовугільних суспензій в залежності від природи спирту було встановлено, що стійкість суспензій зростає зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала молекул спирту (табл. 1). Значення коефіцієнта стійкості виявляють однакову тенденцію, у суспензій, приготовлених з використанням ізоспиртів вони вище, ніж у систем отриманих із застосуванням спиртів нормальної будови.

Таблиця 1 – Коефіцієнт стійкості концентрованих спиртовугільних суспензій при  $C_T=40\%$

| Спирт              | Б     | ДГ    | Т     | А     |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|
|                    | $K_s$ |       |       |       |
| $C_2H_5OH$         | 0,208 | 0,380 | 0,500 | 0,568 |
| н- $C_3H_7OH$      | 0,200 | 0,333 | 0,468 | 0,520 |
| ізо- $C_3H_7OH$    | 0,213 | 0,368 | 0,480 | 0,547 |
| н- $C_4H_9OH$      | 0,173 | 0,233 | 0,387 | 0,453 |
| ізо- $C_4H_9OH$    | 0,188 | 0,313 | 0,433 | 0,480 |
| н- $C_5H_{11}OH$   | 0,133 | 0,200 | 0,333 | 0,427 |
| ізо- $C_5H_{11}OH$ | 0,160 | 0,213 | 0,367 | 0,440 |

Вивчення впливу нижчих спиртів ряду  $C_2-C_5$  на ефективну в'язкість суспензій вугілля при різних концентраціях дисперсної фази ( $C_T$ , мас. %) показало, що в ряду метаморфізму, при переході від бурого вугілля до антрациту, відбувається зниження в'язкості у всьому дослідженому діапазоні швидкостей зсуву.

Для дослідження реологічних властивостей спиртовугільних суспензій, були приготовлені системи наступного складу:  $C_T$  (вугілля) % +  $C_{\text{дисп. середовище}}$  %

Зі збільшенням концентрації твердої фази в системі відбувається зміна властивостей високодисперсних систем аж до досягнення певної критичної концентрації, при якій різко збільшуються характеристики міцності систем. З підвищенням концентрації дисперсної фази зростає структурна в'язкість суспензії внаслідок збільшується число контактів і зростають сили зчеплення. Це призводить до утворення більш щільної просторової структурної сітки в системі і закономірно, що чим більша концентрація твердої фази в суспензії, тим інтенсивнішими стають взаємодії між частинками.

Необхідно вказати, що суспензії, приготовлені в середовищі етанолу і ізопропанолу – мало відрізняються по в'язкості у всьому діапазоні досліджених концентрацій.

При розгляді впливу концентрації твердої фази на реологічні властивості спиртовугільних суспензій, можна спостерігати, що з її збільшенням змінюється характер в'язкості спиртовугільних суспензій (табл. 2).



Таблиця 2 – В'язкість спиртовугільних суспензій при різних концентраціях твердої фази

| Спирт                                 | Марка вугілля | C <sub>T</sub> , % |      |      |      |      |
|---------------------------------------|---------------|--------------------|------|------|------|------|
|                                       |               | 30                 | 35   | 40   | 45   | 55   |
|                                       |               | η, Па·с            |      |      |      |      |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH      | Б             | 0,19               | 0,48 | 1,27 | –    | –    |
|                                       | ДГ            | –                  | 0,40 | 0,60 | 1,53 | –    |
|                                       | Т             | –                  | 0,20 | 0,30 | 0,86 | 2,50 |
|                                       | А             | –                  | 0,17 | 0,19 | 0,26 | 0,39 |
| н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH    | Б             | 0,31               | 0,57 | 1,92 | –    | –    |
|                                       | ДГ            | –                  | 0,43 | 0,66 | 1,73 | –    |
|                                       | Т             | –                  | 0,30 | 0,43 | 1,00 | –    |
|                                       | А             | –                  | 0,21 | 0,26 | 0,30 | 0,45 |
| н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH    | Б             | 0,51               | 0,65 | 2,13 | –    | –    |
|                                       | ДГ            | –                  | 0,56 | 0,79 | 2,12 | –    |
|                                       | Т             | –                  | 0,46 | 0,63 | 1,39 | –    |
|                                       | А             | –                  | 0,27 | 0,35 | 0,45 | 1,67 |
| н-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH   | Б             | 0,61               | 0,82 | 2,35 | –    | –    |
|                                       | ДГ            | –                  | 0,73 | 1,86 | 2,39 | –    |
|                                       | Т             | –                  | 0,66 | 1,33 | 1,59 | –    |
|                                       | А             | –                  | 0,71 | 0,84 | 0,97 | 2,25 |
| ізо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH  | Б             | 0,22               | 0,50 | 1,74 | –    | –    |
|                                       | ДГ            | –                  | 0,37 | 0,56 | 1,55 | –    |
|                                       | Т             | –                  | 0,23 | 0,34 | 0,93 | –    |
|                                       | А             | –                  | 0,19 | 0,23 | 0,28 | 0,40 |
| ізо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH  | Б             | 0,43               | 0,63 | 1,99 | –    | –    |
|                                       | ДГ            | –                  | 0,52 | 0,69 | 2,00 | –    |
|                                       | Т             | –                  | 0,39 | 0,53 | 1,27 | –    |
|                                       | А             | –                  | 0,23 | 0,29 | 0,39 | 0,51 |
| ізо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH | Б             | 0,56               | 0,72 | 2,26 | –    | –    |
|                                       | ДГ            | –                  | 0,66 | 1,66 | 2,26 | –    |
|                                       | Т             | –                  | 0,56 | 0,99 | 1,49 | –    |
|                                       | А             | –                  | 0,58 | 0,64 | 0,76 | 1,93 |

За впливом нижчих спиртів на зростання ефективної в'язкості спиртовугільних суспензій на основі вугілля різної стадії метаморфізму можна побудувати наступний ряд: н-пентанол > ізопропанол > н-бутанол > ізобутанол > н-пропанол > етанол.

Ще однією важливою особливістю, характерною для вугілля всього ряду метаморфізму, є те, що суспензії, отримані із застосуванням ізоспиртів, характеризуються меншою в'язкістю, ніж суспензії, отримані із застосуванням нормальних спиртів.

Встановлена залежність впливу ізоспиртів на в'язкість суспензій вугілля добре корелює зі зміною поверхневого натягу, який у ізоспиртів менший, ніж у спиртів нормальної будови. Отже, менші значення в'язкості спиртовугільних суспензій, приготовлених на основі ізоспиртів (в порівнянні з нормальними спиртами), можуть бути пов'язані з процесами кращого змочування поверхні вугілля, а відповідно більш рівномірного розподілу частинок в об'ємі. Загалом же в'язкість спиртовугільних суспензій, приготованих на основі вугілля різної стадії метаморфізму, зростає в міру збільшення довжини вуглеводневого радикала спиртів.

Згідно з даними табл. 3, найменшою ефективною в'язкістю характеризуються водо-етанолові суспензії при використанні диспергатора з концентрацією 0,5 % мас., незалежно від його хімічної природи і молекулярної маси. В якості диспергаторів використовували: поліетиленгліколевий ефір олеїнової кислоти (Ол), поліетиленгліколевий ефір моноетаноламиду (С-5), монооктилфеніловий ефір поліетиленгліколя (Т-Х45), гідроксиетилірований ізооктилфенол (ОП-10), гідроксиетилірований нонілфенол (АФ). При менших концентраціях реагенту відбувається агрегація частинок вугілля в дисперсійному середовищі. Підвищення концентрації реагенту сприяє збільшенню в'язкості отриманих систем на основі вугілля і спирту. Оскільки спиртовугільні суспензії, отримані з додаванням диспергаторів Ол і С-5, характеризуються найменшою в'язкістю в порівнянні з іншими реагентами, подальші дослідження проводилися із застосуванням вказаних хімічних речовин (табл. 3).

Таблиця 3 – Вплив концентрації диспергатора на динамічну в'язкість водо-етанолових суспензій вугілля

| Марка вугілля               | С <sub>дисп</sub> , % | Марка диспергатора     |       |      |      |      |
|-----------------------------|-----------------------|------------------------|-------|------|------|------|
|                             |                       | Т-45                   | ОП-10 | АФ   | С-5  | Ол   |
|                             |                       | η <sub>еф</sub> , Па·с |       |      |      |      |
| Б<br>(С <sub>Г</sub> =45 %) | 0,1                   | 1,34                   | 1,46  | 2,60 | 1,20 | 1,36 |
|                             | 0,5                   | 0,95                   | 1,20  | 1,80 | 0,67 | 0,76 |
|                             | 1,0                   | 2,10                   | 2,25  | 3,40 | 1,80 | 1,66 |
| А<br>(С <sub>Г</sub> =62 %) | 0,1                   | 1,25                   | 1,32  | 1,70 | 1,10 | 1,46 |
|                             | 0,5                   | 0,92                   | 0,94  | 2,60 | 0,90 | 0,96 |
|                             | 1,0                   | 1,70                   | 2,20  | 3,80 | 1,22 | 1,87 |

Для підвищення стійкості спиртовугільних суспензій використовували колоїдний млин, в якості гомогенізатора. Внаслідок використання колоїдного млина спостерігається зростання в'язкості та напруги зсуву для усіх дисперсних систем на основі вугілля і нижчих аліфатичних спиртів (табл. 4). Проте значення цих показників не перевищує необхідні для технологічного застосування – 1,5 Па·с.

Таблиця 4 – Реологічні характеристики вугільних дисперсних систем на основі нижчих аліфатичних спиртів (52 % ДГ + 0,5 % Ол + 47,5 %  $C_nH_{2n+1}OH$ ) до і після гомогенізації

| Дисперсійне середовище | До колоїдного млина |               | Після колоїдного млина |               |
|------------------------|---------------------|---------------|------------------------|---------------|
|                        | $\tau$ , Па         | $\eta$ , Па·с | $\tau$ , Па            | $\eta$ , Па·с |
| $C_2H_5OH$             | 5,37                | 0,59          | 7,76                   | 0,86          |
| $n-C_3H_7OH$           | 7,76                | 0,86          | 10,75                  | 1,19          |
| $n-C_4H_9OH$           | 8,36                | 0,93          | 10,75                  | 1,19          |

Після використання колоїдного млина спостерігається зміна гранулометричного складу суспензії (рис. 4). Після використання колоїдного млина кількість частинок розміром менше 60 мкм зростає до 30 %.

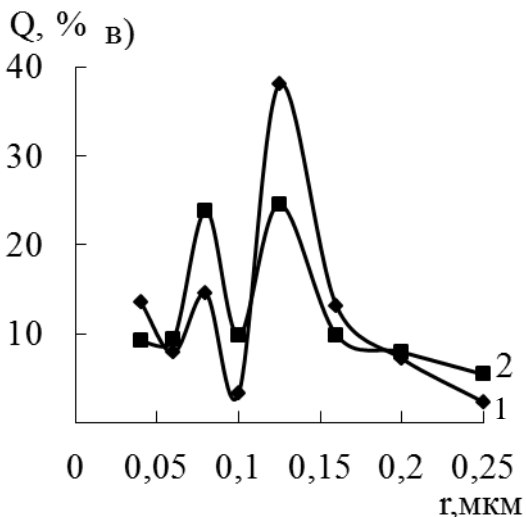
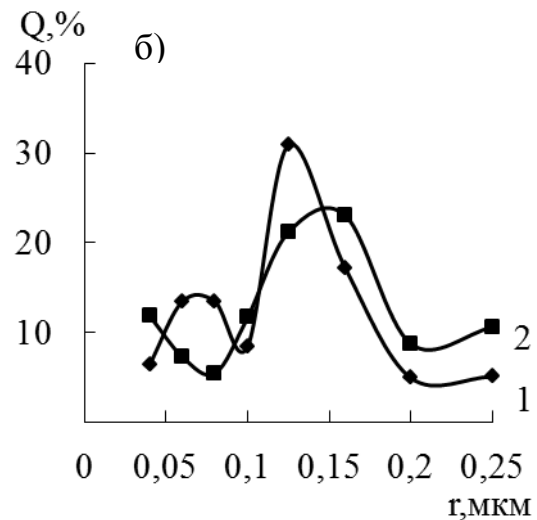
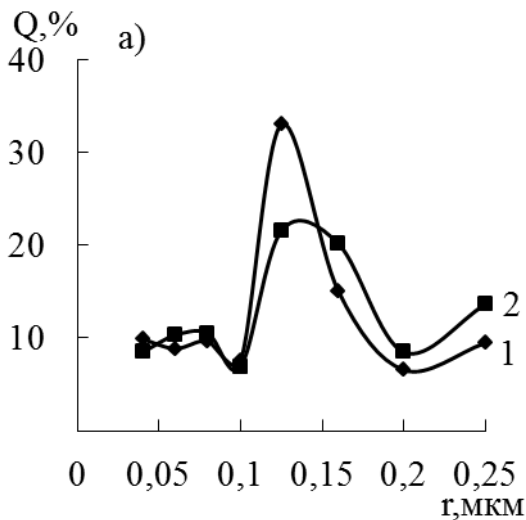


Рисунок 4 – Розподіл частинок залежно від розмірів до (1) і після (2) колоїдного млина в нижчих аліфатичних спиртах:  
 а)  $C_2H_5OH$   
 б)  $n-C_3H_7OH$   
 в)  $n-C_4H_9OH$

На гістерезисних кривих текучості (рис. 5 а і б) до і після застосування колоїдного млина спостерігається зменшення площі петлі гістерезису, що свідчить про досить високий ступінь тиксотропності структури СВС при використанні в якості дисперсійного середовища – нижчих аліфатичних спиртів.

Площа гістерезисної петлі на рис. 5 (б) значно менша ніж на рис. 5 (а) — структура відновлюється швидше, при цьому системи володіють більшою стабільністю.

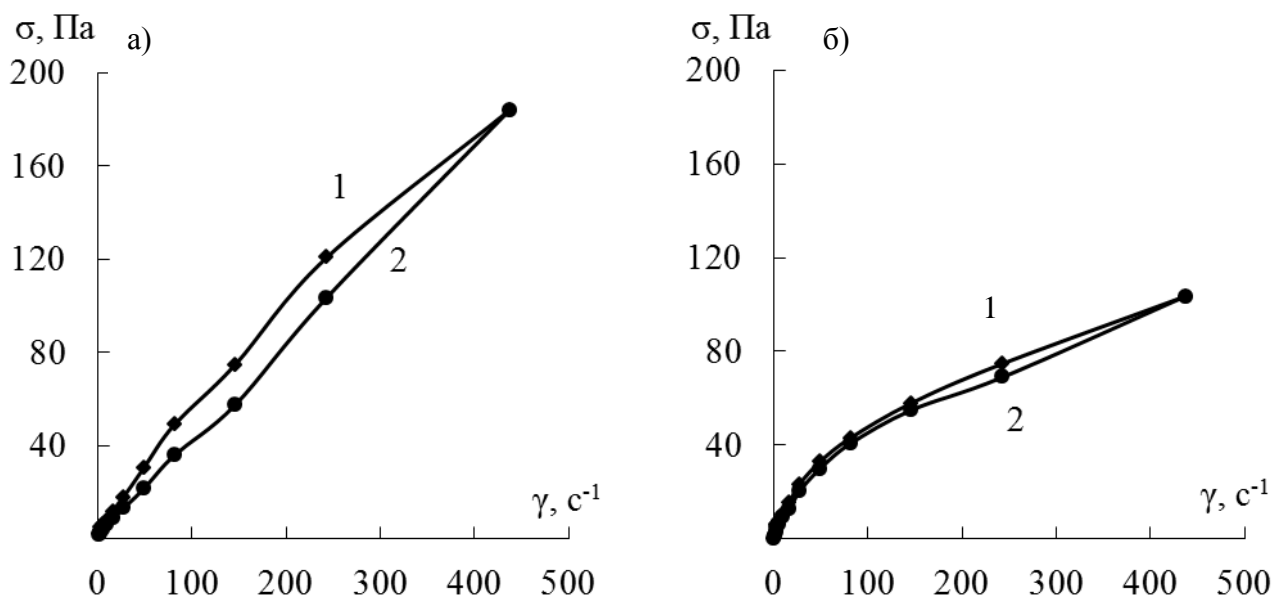


Рисунок 5 – Гістерезисні криві СВС (52 % ДГ + 0,5 % Ол + 47,5 %  $C_2H_5OH$ ): а) до колоїдного млина: 1– прямий хід; 2 – зворотній хід; б ) після колоїдного млина: 1– прямий хід; 2 – зворотній хід.

1

Встановлено, що для висококонцентрованих спиртовугільних суспензій, які мають виражену тиксотропію, крива текучості, яка одержана при поступовому збільшенні напруги зсуву не співпадає з кривою текучості, що одержана при поступовому знятті навантаження. При зростанні довжини вуглеводневого ланцюга спиртів спостерігається збільшення ступеня тиксотропності, що свідчить про руйнування структури, але при цьому стійкість системи зростає.

На основі експериментальних даних можна стверджувати, що висококонцентровані спиртовугільні суспензії після тривалого зберігання та гомогенізації зберігають високу текучість та стійкість. Це дає змогу транспортувати їх цистернами або трубопроводом і використовувати їх як паливо.

**У четвертому розділі** досліджено стабілізацію спиртовугільних суспензій за допомогою різних високомолекулярних сполук. Для спиртовугільних суспензій на відміну від водовугільних не проводилося вивчення впливу, тобто після аналізу літературних даних не можна однозначно вибрати ефективний стабілізатор. Тому для отримання стабільних висококонцентрованих вугільних суспензій на основі нижчих аліфатичних спиртів ми використовували спирторозчинні полімери.

Велике значення при використанні спирторозчинних високомолекулярних сполук в якості стабілізаторів має концентраційний фактор, оскільки функція полімеру може змінюватися в залежності від його вмісту в дисперсній системі. Тобто при різних концентраціях ВМС може виступати як в ролі стабілізатора, так

і коагулянту або флокулянту. Згідно технологічним вимогам висококонцентровані дисперсні системи на основі вугілля повинні володіти в'язкістю, яка не перевищує 1,5 Па·с.

Нами були досліджено вплив наступних ефірів целюлози: 2-гідроксиетилцелюлоза (2-ГЕЦ), гідроксипропілцелюлоза (ГПЦ), метил-2-гідроксиетилцелюлоза (М-2-ГЕЦ), натрій карбоксиметилцелюлоза (Na-КМЦ) на спиртовугільні дисперсні системи на основі вугілля різного ступеня метаморфізму та нижчих аліфатичних спиртів.

На основі даних (табл. 5) мінімальна в'язкість спостерігається у спиртовугільних суспензіях стабілізованих 2-гідроксиетилцелюлозою при концентрації стабілізатора 0,005 г/100 г вугілля. При підвищенні концентрації 2-ГЕЦ у СВС більше 0,005 г/100 г вугілля в'язкість дисперсної системи різко зростає.

Таблиця 5 – Вплив концентрації стабілізатора на стабільність спиртовугільних суспензій (52 % ДГ + 0,5 % Ол + 47,5 % C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН)

| Концентрація вугілля         | C <sub>ст</sub> ·10 <sup>-3</sup> , г/100 г | ГПЦ                    |          | 2-ГЕЦ                  |          | М-2-ГЕЦ                |          | Na-КМЦ                 |          |
|------------------------------|---|------------------------|----------|------------------------|----------|------------------------|----------|------------------------|----------|
|                              |   | η <sub>ef</sub> , Па·с | St, доба | η <sub>ef</sub> , Па·с | St, доба | η <sub>ef</sub> , Па·с | St, доба | η <sub>ef</sub> , Па·с | St, доба |
| Б<br>(C <sub>т</sub> =45 %)  | 1   | 1,20                   | 1,0      | 0,67                   | 1,0      | 0,86                   | –        | 1,26                   | 0,2      |
|                              | 5   | 1,50                   | 3,0      | 0,70                   | 4,0      | 1,19                   | 3,0      | 1,46                   | 0,5      |
|                              | 10  | 2,50                   | –        | 1,76                   | 5,0      | 3,82                   | –        | 1,85                   | –        |
| ДГ<br>(C <sub>т</sub> =50 %) | 1   | 1,06                   | 1,0      | 0,67                   | 1,0      | 0,92                   | 1,0      | 1,46                   | 0,2      |
|                              | 5   | 1,19                   | 4,0      | 0,92                   | 5,0      | 1,45                   | 3,0      | 1,68                   | –        |
|                              | 10  | 1,92                   | –        | 1,82                   | –        | 2,10                   | –        | 1,99                   | –        |
| Т<br>(C <sub>т</sub> =57 %)  | 1   | 0,99                   | 1,0      | 0,39                   | 1,0      | 1,19                   | 1,0      | 1,46                   | 0,2      |
|                              | 5   | 1,32                   | 5,0      | 0,67                   | 3,0      | 1,92                   | –        | 1,87                   | 0,5      |
|                              | 10  | 1,82                   | –        | 1,65                   | 4,0      | 2,12                   | –        | 2,02                   | –        |
| А<br>(C <sub>т</sub> =62 %)  | 1   | 1,20                   | 2,0      | 0,92                   | 1,0      | 3,20                   | –        | 1,65                   | –        |
|                              | 5   | 1,46                   | 3,0      | 0,99                   | 3,0      | 2,99                   | –        | 1,92                   | –        |
|                              | 10  | 2,20                   | –        | 1,82                   | 4,0      | 3,80                   | –        | 2,12                   | –        |

Стабілізуюча здатність полімеру в складі висококонцентрованих спиртовугільних суспензій різного ступеня метаморфізму пояснюється формуванням структури дисперсної системи, яка сприяє утриманню молекул дисперсійного середовища в об'ємі суспензії, а також запобігає седиментації частинок вугілля.

Криві текучості мають вигляд, характерний для псевдопластичних неньютонівських систем (рис. 6). Залежність напруги зсуву від швидкості зсуву відхиляється від лінійної, а криві текучості мають вигляд увігнутих ліній, це вказує що руйнування структури СВС, стабілізованої 2-ГЕЦ (рис. 6 (а), крива 1) відбувається при більш менших значеннях напруги зсуву ніж суспензій,

стабілізованих М-2-ГЕЦ і ГПЦ (рис 6 (а), крива 2 і 3). Такі ж залежності спостерігаються при дослідженні вугілля різного ступеня метаморфізму.

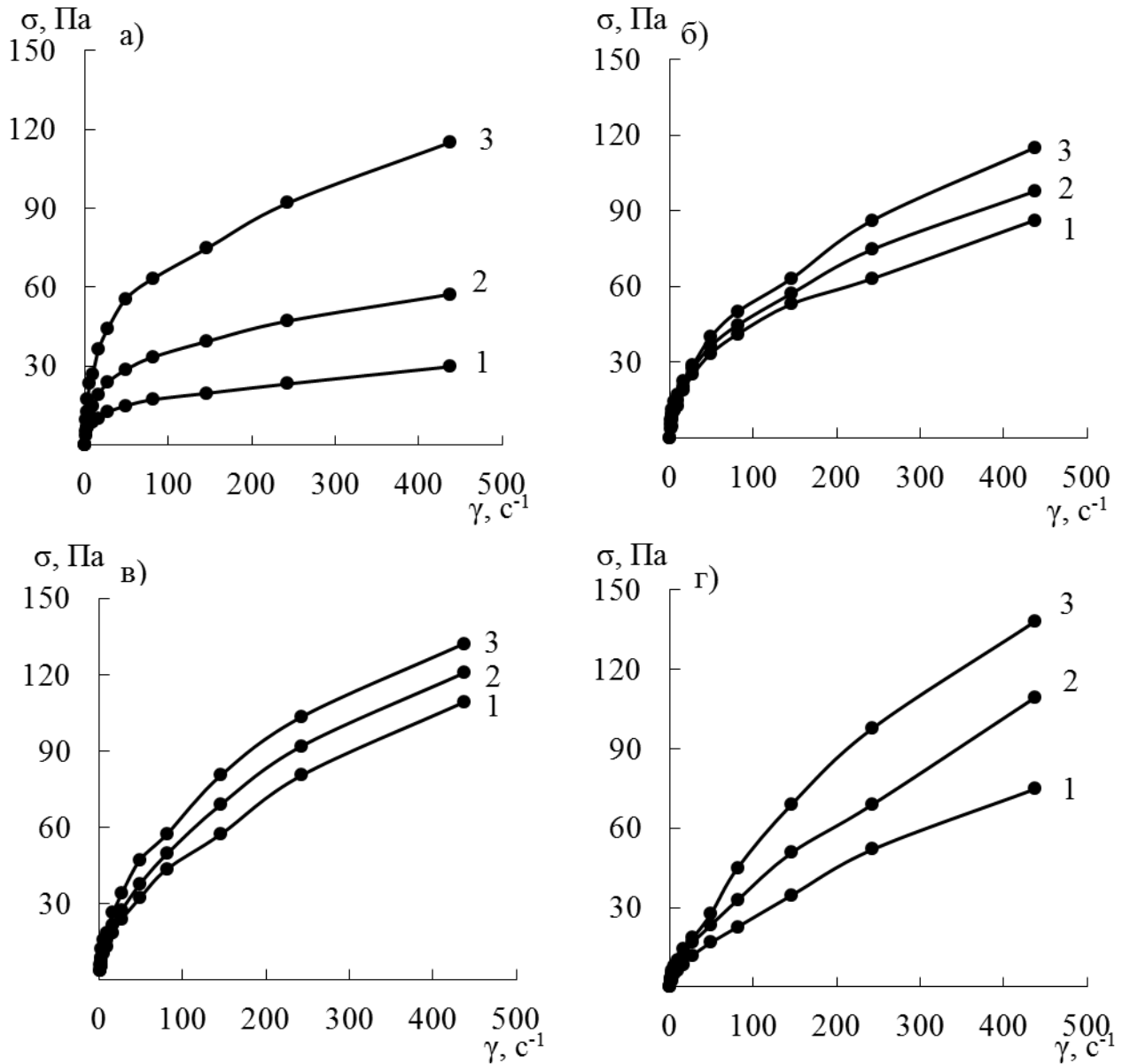


Рисунок 6 – Криві текучості спиртовугільних суспензій при концентрації полімеру 0,005 г/100 г вугілля: 1 – 2-ГЕЦ; 2 – ГПЦ; 3 – М-2-ГЕЦ; а) антрацит; б) вугілля марки «Т»; в) вугілля марки «ДГ»; г) буре вугілля

Криві текучості мають вигляд, характерний для псевдопластичних неньютонівських систем. Найбільш інтенсивне руйнування структури водо-етанольних суспензій відбувається в діапазоні швидкостей зсуву  $\gamma = 1,0-16,2 c^{-1}$ . При перевищенні швидкості зсуву  $\gamma > 100 c^{-1}$  незалежно від природи вугілля, водо-етанольні суспензії характеризуються виходом на ділянки ньютонівської течії, коли система має лінійний характер залежності в'язкості від швидкості зсуву. Така поведінка підтверджує можливість застосування ВЕС для факельного спалювання в енергетичних установках.

Досліджувані ефіри целюлози за ефективністю стабілізувати спиртовугільні суспензії можна розташувати в наступний ряд: 2-ГЕЦ > ГПЦ > М-2-ГЕЦ > Na-КМЦ незалежно від ступеня метаморфізму вугілля.

Для того, щоб дослідити колоїдно-хімічні особливості стабілізації висококонцентрованих спиртовугільних суспензій, крім приведених вище ефірів целюлози було використано наступні полімери: поліетилен оксид (ПЕО), стиромаль і полівініловий спирт (ПВС). Досліджувані полімери за ефективністю стабілізувати спиртовугільні суспензії на основі вугілля різного ступеня метаморфізму вугілля (табл. 6) можна розташувати в наступний ряд: стиромаль > ПЕО > ПВС.

Таблиця 6 – Вплив природи і концентрації стабілізатора на стабільність спиртовугільних суспензій (52 % ДГ + 0,5 % Ол + 47,5 % C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН)

| Концентрація вугілля         | C <sub>ст</sub> · 10 <sup>-3</sup> , г/100 г | ПЕО                    |          | ПВС                    |          | Стиромаль              |          |
|------------------------------|--|------------------------|----------|------------------------|----------|------------------------|----------|
|                              |  | η <sub>еф</sub> , Па·с | St, доба | η <sub>еф</sub> , Па·с | St, доба | η <sub>еф</sub> , Па·с | St, доба |
| Б<br>(C <sub>T</sub> =45 %)  | 1  | 1,13                   | 1,0      | 1,69                   | 0,5      | 1,33                   | 5,0      |
|                              | 5  | 0,86                   | 2,0      | 1,56                   | 0,5      | 1,23                   | 8,0      |
|                              | 10   | 1,33                   | 2,0      | 1,48                   | –        | 1,13                   | 20,0     |
| ДГ<br>(C <sub>T</sub> =50 %) | 1  | 1,23                   | 2,0      | 1,66                   | –        | 1,45                   | 6,0      |
|                              | 5  | 1,06                   | 3,0      | 1,73                   | –        | 1,33                   | 7,0      |
|                              | 10   | 1,46                   | 2,0      | 1,56                   | –        | 1,23                   | 8,0      |
| Т<br>(C <sub>T</sub> =57 %)  | 1  | 1,26                   | 2,0      | 1,69                   | 0,5      | 1,46                   | 7,0      |
|                              | 5  | 1,13                   | 2,0      | 1,53                   | –        | 1,33                   | 9,0      |
|                              | 10   | 1,56                   | –        | 1,36                   | –        | 1,16                   | 8,0      |
| А<br>(C <sub>T</sub> =62 %)  | 1  | 1,33                   | 2,0      | 1,56                   | 0,5      | 1,33                   | 8,0      |
|                              | 5  | 1,06                   | 2,0      | 1,46                   | 0,8      | 1,26                   | 9,0      |
|                              | 10   | 1,46                   | 3,0      | 1,33                   | –        | 1,12                   | 10,0     |

Використання в якості стабілізатора стиромалю концентрацією 1 · 10<sup>-2</sup> г/100 г дозволяє отримувати текучі висококонцентровані спиртовугільні суспензії ефективна в'язкість яких не перевищує 1,5 Па·с при стабільності 20 діб для бурого вугілля і 10 діб для антрациту.

Для вивчення впливу молекулярної маси на реологічні властивості спиртовугільних суспензій, отриманих із застосуванням ГПЦ в якості стабілізатора, були побудовані криві текучості (рис. 7), на яких спостерігається збільшення напруги зсуву в залежності від швидкості зсуву. Вид кривих вказує на зміцнення структури суспензій і посилення неньютонівського характеру текучості при переході від вугілля високої стадії до вугілля низької стадії метаморфізму. Тобто, руйнування структури суспензій на основі вугілля марки «А» відбувається при менших значеннях зсувних напружень, ніж на основі вугілля марки «Б» в діапазоні швидкостей зсуву  $\dot{\gamma}=1,0-437,4 \text{ с}^{-1}$ . Ньютонівську поведінку агрегованої системи на кінцевій ділянці швидкостей зсуву можна пояснити тим, що розміри

агрегатів недостатньо великі для їх руйнування гідродинамічними силами при низьких швидкостях. Тому розміри агрегатів не змінюються на певній кінцевій ділянці низьких швидкостей зсуву.

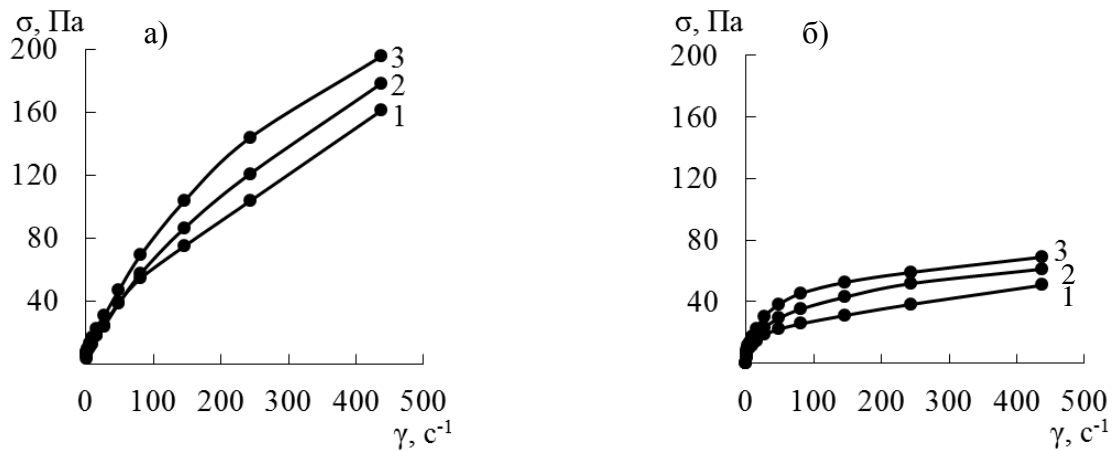


Рисунок 7 – Криві текучості спиртовугільних суспензій вугілля різного ступеня метаморфізму при застосуванні гідроксипропілцелюлози різної молекулярної маси: 1 – 100 тис.; 2 – 370 тис.; 3 – 1 млн.: а) буре вугілля; б) антрацит

При переході від вугілля високої стадії до вугілля низької стадії метаморфізму спостерігається зміцнення структури суспензій і посилення неньютонівського характеру течії, тобто руйнування структури суспензій на основі вугілля марки «А» відбувається при менших значеннях зсувних напружень, ніж на основі вугілля марки «Б» (табл. 7).

Таблиця 7 – Реологічні параметри суспензій вугілля, отриманих із застосуванням сивушних масел

| Марка вугілля | $C_T, \%$ | $K$   | $N$   | $R^2$ | $\sigma_{min}, \text{Па}$ | $\sigma_{max}, \text{Па}$ | $\eta_{min}, \text{Па}\cdot\text{с}$ | $\eta_{max}, \text{Па}\cdot\text{с}$ |
|---------------|-----------|-------|-------|-------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Б             | 35        | 0,108 | 1,968 | 0,994 | 2,99                      | 69,00                     | 0,16                                 | 2,99                                 |
|               | 40        | 0,057 | 2,073 | 0,992 | 4,18                      | 74,75                     | 0,17                                 | 4,18                                 |
|               | 45        | 0,017 | 1,953 | 0,997 | 7,16                      | 172,50                    | 0,39                                 | 7,16                                 |
| ДГ            | 35        | 0,054 | 2,647 | 0,993 | 2,69                      | 29,25                     | 0,07                                 | 2,69                                 |
|               | 40        | 0,041 | 2,314 | 0,986 | 4,90                      | 57,50                     | 0,13                                 | 4,90                                 |
|               | 45        | 0,030 | 1,922 | 0,998 | 5,97                      | 138,00                    | 0,32                                 | 5,97                                 |
| Т             | 35        | 0,094 | 2,567 | 0,988 | 2,39                      | 25,07                     | 0,06                                 | 2,39                                 |
|               | 40        | 0,056 | 2,357 | 0,995 | 3,58                      | 42,98                     | 0,09                                 | 3,58                                 |
|               | 45        | 0,014 | 2,561 | 0,995 | 5,49                      | 62,10                     | 0,14                                 | 5,49                                 |
| А             | 35        | 0,008 | 3,890 | 0,995 | 2,00                      | 17,37                     | 0,04                                 | 2,00                                 |
|               | 40        | 0,085 | 2,358 | 0,991 | 2,50                      | 37,64                     | 0,09                                 | 2,50                                 |
|               | 45        | 0,064 | 2,290 | 0,995 | 2,90                      | 46,32                     | 0,11                                 | 2,90                                 |



Криві текучості суспензій вугілля, отриманих із застосуванням сивушних масел, описується рівнянням Оствальда-Вейля ( $\sigma = k \cdot \gamma^n$ ), де  $k$  – показник консистентності,  $n$  – індекс потоку, що характеризує поведінку псевдопластичних рідин. Параметри кривих, які апроксимуються: коефіцієнт кореляції ( $R^2$ ), мінімальні і максимальні значення напруги зсуву та динамічної в'язкості  $\sigma_{\min}$ ,  $\eta_{\max}$  ( $\gamma = 1,0 \text{ c}^{-1}$ ),  $\sigma_{\max}$ ,  $\eta_{\min}$  ( $\gamma = 437,4 \text{ c}^{-1}$ ).

З ростом концентрації вугілля і зменшенням концентрації сивушних масел спостерігається така ж тенденція, при цьому збільшуються значення напруг зсуву. Дані щодо зміни значень напруги зсуву і в'язкості суспензій вугілля, отриманих із застосуванням сивушних масел, дозволяють побудувати ряд, який характеризує зменшення зазначених реологічних параметрів при однаковому вмісті вугілля в суспензії: «А» < «Т» < «ДГ» < «Б».

Формування по міцності і в'язкості структури суспензій вугілля різного ступеня метаморфізму, в основному пов'язано зі зміною їх щільності і пористості. Наприклад, ефективна в'язкість суспензій вугілля досліджених марок в області  $C_T = 30\text{--}40$  % мало відрізняється. При збільшенні вмісту вугілля в суспензії  $C_T > 40$  % в'язкість різко зростає.

Теплотворна здатність водовугільних суспензій при  $C_T = 60\text{--}70$  %, під час спалювання в середньому знижується на 5–8 МДж/кг. Технологічні властивості суспензій вугілля, які застосовуються в якості паливних дисперсних систем, визначаються не тільки оптимальними реологічними параметрами, але і високою теплотворною здатністю ( $Q$ , МДж/кг), а також повнотою згоряння ( $F$ , мас. %). Як впливає з даних (табл. 8) введення до складу суспензій вугілля сивушних масел сприяє підвищенню теплотворної здатності та повноти згоряння палива. У зв'язку з цим, нами були встановлені енергетичні характеристики суспензій вугілля, отриманих із застосуванням сивушних масел згідно ГОСТ 147–95. Таким чином, додавання відходів сивушних масел в суспензії вугілля дозволяє ефективно використовувати навіть низькосортне вугілля в якості палива.

Таблиця 8 – Технічні характеристики суспензій на основі сивушного масла та вугілля різного ступеня метаморфізму

| Марка вугілля                                  | Б     | ДГ    | Т     | А     |
|--|-------|-------|-------|-------|
| Характеристики палива                          |       |       |       |       |
| Зольність, $A^d$ , %                           | 20,0  | 9,3   | 17,0  | 5,8   |
| Концентрація твердої фази, $C_T$ , %           | 42,00 | 50,00 | 55,00 | 62,00 |
| В'язкість, Па·с                                | 1,46  | 1,52  | 1,46  | 1,33  |
| Калорійність вугілля, МДж/кг                   | 18,00 | 22,00 | 24,00 | 27,00 |
| Калорійність водовугільного палива, МДж/кг     | 7,56  | 11,00 | 12,48 | 16,20 |
| Калорійність спиртовугільної суспензії, МДж/кг | 26,10 | 27,40 | 28,20 | 29,30 |
| Стабільність, доба                             | 10    | 8     | 9     | 10    |

Паливні дисперсні системи на основі вугілля різного ступеня метаморфізму і сивушних масел, приготовлені за запропонованою технологією пройшли успішне випробування на пілотних установках ЗАТ «АНА–ТЕМС», що підтверджує можливість використання висококонцентрованих спиртових суспензій на основі вугілля різного ступеня метаморфізму в якості палива.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі виконано комплекс досліджень колоїдно-хімічних процесів структуроутворення розбавлених та висококонцентрованих спиртовугільних систем на основі вугілля різного ступеня метаморфізму та нижчих аліфатичних спиртів, а також відходів спиртового виробництва. Проведені дослідження дозволяють зробити наступні висновки:

1. У дисертації вперше встановлено закономірності колоїдно-хімічних процесів, що відбуваються у розбавлених і концентрованих спиртовугільних суспензіях на основі вугілля різного ступеня метаморфізму та нижчих аліфатичних спиртів.

2. Встановлено, що у неводних органічних середовищах (нижчі аліфатичні спирти) найкращі стабілізуючі властивості проявляють полімери, до складу яких входять ароматичне кільце і неіоногенні групи. Стабілізація відбувається не тільки за рахунок адсорбції полімерів на поверхні частинок вугілля, але і в результаті формування просторової сітки між частинками вугілля і дисперсійним середовищем.

3. Показано особливості структуроутворення в спиртовугільних суспензіях під впливом стабілізаторів різної хімічної природи, молекулярної маси і концентрації реагентів. Отримані системи є тиксотропними та мають в'язкопластичний тип текучості.

4. Отримано стійкі паливні дисперсні суспензії із застосуванням відходів спиртових підприємств з наступними технологічними характеристиками: вугілля марки Б  $C_T=42\%$ ,  $\eta_{ef}=1,46$  Па·с,  $Q=26,1$  МДж/кг, вугілля марки ДГ  $C_T=50\%$ ,  $\eta_{ef}=1,59$  Па·с,  $Q=27,4$  МДж/кг, вугілля марки Т  $C_T=55\%$ ,  $\eta_{ef}=1,46$  Па·с,  $Q=28,2$  МДж/кг, антрацит  $C_T=62\%$ ,  $\eta_{ef}=1,33$  Па·с,  $Q=29,3$  МДж/кг.

5. Запропоновано технологічну схему приготування дисперсних систем на основі вугілля і рідких органічних речовин. При цьому калорійність висококонцентрованих спиртовугільних суспензій зростає в 1,5 рази в порівнянні зі звичайним вугіллем. Дана технологія успішно пройшла випробування на пілотних установках ЗАТ «АНА–ТЕМС», що підтверджує можливість використання суспензій на основі вугілля різного ступеня метаморфізму і відходів спиртового виробництва в якості палива.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Димитрюк Т.Н.** Влияние эфиров целлюлозы на реологические свойства водно-этанольных суспензий углей / **Т.Н. Димитрюк**, Д.П. Савицкий, А.С. Макаров // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2016. – Т. 7, №1. – С. 107–114.

2. Savitskii D. P. Sedimentation of Coal Particles in Lower Aliphatic Alcohols and the Stability of Alcohol–Coal Suspensions / D. P. Savitskii, **T. N. Dimitryuk**, A. S. Makarov // Solid Fuel Chemistry. – 2016. – Vol. 50, No. 1. – P. 41–47.

3. **Димитрюк Т.М.** Седиментація й агрегування частинок антрациту в аліфатичних нижчих спиртах / **Т.М. Димитрюк**, Д.П. Савицький, А.С. Макаров // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2015. – Випуск 768: Хімія. – 2015. – С. 77-80.

4. **Димитрюк Т.М.** Вплив молекулярної маси гідроксипропілцелюлози на реологічні властивості водо-етанольних суспензій вугілля / **Т.М. Димитрюк**, Д.П. Савицький, А.С. Макаров // Фізика і хімія твердого тіла. – Т. 16, № 4. – 2015. – С. 722–725.

5. Макаров А.С. Вплив технології гомогенізації на стабільність спиртовугільних суспензій / А.С. Макаров, **Т.М. Димитрюк**, К.В. Макарова, О.І. Єгурнов // Уголь Украины. – 2016. – № 11–12. – С. 64–67.

6. Борук С.Д. Кислотно-основна рівновага у водовугільних системах на основі стічних вод / С.Д.Борук, **Т.М. Димитрюк** // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2013. – Випуск 640.: Хімія. – Чернівці. – С.13–17.

7. Макаров А.С. Утилизация промышленных сточных вод при производстве водоугольного топлива / А.С. Макаров, С. Д. Борук, А.И. Егурнов, **Т.Н. Димитрюк**, Р.Е. Клищенко // Химия и технология воды. – 2014. – № 4. – С. 333–340.

*[1–7] Пошук та аналіз літературних даних, проведення експериментів з дослідження реологічних властивостей та стабільності висококонцентрованих дисперсних систем на основі вугілля різного ступеня метаморфізму і нижчих аліфатичних спиртів, участь у трактуванні отриманих результатів та написанні статей.*

8. Седиментационная устойчивость микрочастиц угля в низших спиртах / **Т.М. Димитрюк**, Д.П. Савицкий // Матеріали Всеукраїнської конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні». – Україна, Київ, 15–17 травня 2013 р. – С. 38–39.

9. Седиментаційна стійкість частинок вугілля в спиртах / **Т.М. Димитрюк** // Збірник праць наукової конференції молодих вчених «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води». – Україна, Київ, 28–29 листопада 2013 р. – С. 21–23.

10. Вплив молекулярної маси гідроксипропілцелюлози на реологічні властивості суспензій вугілля / **Т.М. Димитрюк**, Д.П.Савицький, Т.В. Луценко, О.А. Коновал // Збірник наукових праць XV наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2015». – Україна, Львів, 24–27 травня 2015 р. – С. 22

[8—10] *Експериментальне дослідження седиментаційної стійкості спиртовугільних суспензій, обробка результатів та оформлення тез.*

11. Патент на корисну модель № 80611 UA, C10 L 1/32, C10 L 10/02. Склад водовугільної суспензії на основі високосірчастого кам'яного вугілля / Макаров А.С., Єгурнов О.І., Борук С.Д., Савіцький Д.П., Кліщенко Р.Є., **Димитрюк Т.М.** – заявник та власник патенту Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. – № 201212713; заявл. 07.11.2012; опубл. 10.06.2013. Бюл. № 11.

## АНОТАЦІЇ

**Димитрюк Т.М. «Стабілізація та седиментаційна стійкість спиртовугільних суспензій».** – Рукопис. – Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.11– колоїдна хімія. – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України. – Київ, 2017.

Дисертаційна робота присвячена вивченню колоїдно-хімічних особливостей процесів структуроутворення у висококонцентрованих суспензіях на основі вугілля різного ступеня метаморфізму і нижчих аліфатичних спиртів, а також відходів спиртового виробництва. Показано, що дисперсні системи при застосуванні поліетиленгліколевого ефіру олеїнової кислоти мають достатню текучість, тиксотропність і проявляють в'язкопластичний характер течії при максимальному вмісті твердої фази (вугілля марки «Б»  $C_T=42\%$ ,  $\eta_{ef}=1,46$  Па·с, вугілля марки «ДГ»  $C_T=50\%$ ,  $\eta_{ef}=1,59$  Па·с, вугілля марки «Т»  $C_T=52\%$ ,  $\eta_{ef}=1,46$  Па·с, антрацит  $C_T=62\%$ ,  $\eta_{ef}=1,33$  Па·с).

Встановлено, що найкращими стабілізаторами для висококонцентрованих суспензій на основі вугілля різного ступеня метаморфізму у неводних органічних середовищах (нижчих аліфатичних спиртах і відходах спиртового виробництва) є 2-гідроксиетилцелюлоза і стиромаль технічна.

Запропонована технологія отримання текучих висококонцентрованих спиртовугільних суспензій на основі вугілля різного ступеня метаморфізму і нижчих аліфатичних спиртів, а також відходів спиртового виробництва. Дана технологія отримання спиртовугільних суспензій успішно пройшла випробування на пілотних установках ЗАТ «АНА–ТЕМС».

Ключові слова: стабілізація, седиментаційна стійкість, спиртовугільні суспензії, ефіри целюлози, стиромаль, сивушне масло, нижчі аліфатичні спирти.

## АННОТАЦИЯ

**Димитрюк Т.Н.** Стабилизация и седиментационная устойчивость спиртовугольных суспензий. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.11 – коллоидная химия. – Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев, 2017.

Диссертация посвящена изучению коллоидно-химических особенностей процессов структурообразования в дисперсных системах на основе угля разной стадии метаморфизма и низших алифатических спиртов, а также отходов спиртового производства. Представлены зависимости реологических свойств высококонцентрированных спиртоугольных суспензий от применяемых диспергаторов различной химической природы и показано, что наиболее эффективным является полиэтиленгликолевый эфир олеиновой кислоты. Спиртоугольные суспензии при использовании данных диспергаторов владеют достаточной текучестью, тиксотропностью и проявляют вязкопластический характер течения при максимальном содержании твердой фазы (уголь марки «Б»  $C_T=42\%$ ,  $\eta_{ef}=1,46$  Па·с, уголь марки «ДГ»  $C_T=50\%$ ,  $\eta_{ef}=1,59$  Па·с, уголь марки «Т»  $C_T=52\%$ ,  $\eta_{ef}=1,46$  Па·с, антрацит  $C_T=62\%$ ,  $\eta_{ef}=1,33$  Па·с).

Определены закономерности применения стабилизирующих реагентов различной химической природы для получения устойчивых и текучих спиртоугольных суспензий. Установлено, что лучшими стабилизаторами для высококонцентрированных суспензий угля различной стадии метаморфизма в неводных органических средах является 2-ГЭЦ и стиромаль техническая. Указанные полимеры проявляют лучшие стабилизирующие свойства, что связано с их строением: ароматическое кольцо и неионогенные группы. Использование в качестве стабилизатора стиромаль концентрацией  $10^{-2}$  г/100 г позволяет получать текучие высококонцентрированные спиртоугольные суспензии, эффективная вязкость которых не превышает 1,5 Па·с при стабильности 20 суток для бурого угля и 10 суток для антрацита

Впервые получены текучие высококонцентрированные суспензии на основе угля различной степени метаморфизма и низших алифатических спиртов, а также отходов спиртового производства, вязкостью до 1,5 Па·с при скорости сдвига  $9\text{ с}^{-1}$  и седиментационной устойчивостью до 20 суток, которые успешно прошли испытания на пилотных установках ЗАО «АНА–ТЕМС».

Ключевые слова: стабилизация, седиментационная устойчивость, спиртоугольные суспензии, эфиры целлюлозы, стиромаль, сивушное масло, низшие алифатические спирты.

## ABSTRACT

Dimitryuk T. M. Stabilization and sedimentation stability of coal - alcohol suspensions. A manuscript.

Thesis for obtaining the scientific degree of Candidate of Chemical Science. Speciality 02.00.11 – colloid chemistry. – A.V. Dumanskiy Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 2017.

The thesis is devoted to the study of colloidal-chemical characteristics of the structure formation processes in highly concentrated suspensions based on the coal varying degrees of metamorphism both lower aliphatic alcohols and alcohol production waste. In case when polyethylene glycol oleic acid ester is applied the dispersions have

sufficient fluidity, thixotropy and exhibit visco-plastic nature of the flow at the maximum solids content (grade coal B  $C_f=42\%$ ,  $\eta_{ef}=1,46\text{ Pa}\cdot\text{s}$ , grade coal DG  $C_f=50\%$ ,  $\eta_{ef}=1,59\text{ Pa}\cdot\text{s}$ , grade coal T  $C_f=52\%$ ,  $\eta_{ef}=1,46\text{ Pa}\cdot\text{s}$ , anthracite  $C_f=62\%$ ,  $\eta_{ef}=1,33\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ).

The most effective stabilizers for highly concentrated suspensions based on the coal with varying degrees of metamorphism in non-aqueous organic media (lower aliphatic alcohols and alcohol production waste) are substances such as 2-hydroxyethylcellulose and stiromal.

The technology of obtaining highly flowable alcohol–coal suspensions based on the coal with varying degrees of metamorphism both lower aliphatic alcohols and alcohol production waste has been proposed. The technology of getting alcohol–coal suspensions has been successfully tested on pilot plants JSC «ANA-TEMS».

Keywords: stabilization, sedimentation stability, highly concentrated alcohol–coal suspensions, cellulose ethers, styromal, fusel oil, lower aliphatic alcohols