



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1491344** **A3**

(51) 4 C 10 L 1/32

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

1

- (21) 3997404/23-04
(22) 26.12.85
(31) 686787; 795521
(32) 27.12.84; 12.11.85
(33) US
(46) 30.06.89. Бюл. № 24
(71) Хенкель Корпорейшн (US)
(72) Уоррен В. Хауленд, Роберт
Е. Арквет и Шан-Рен-Ву (US)
(53) 665.75(088.8)
(56) Патент США № 4436528,
кл. 44-51, 1984.
Патент США № 4375358,
кл. 44-51, 1983.

2

- (54) ВОДОУГОЛЬНАЯ СУСПЕНЗИЯ
(57) Изобретение относится к жидким
углеродсодержащим топливам. Цель -
повышение стабильности суспензии.
Суспензия на основе воды содержит
следующее соотношение компонентов,
мас. %: углеродсодержащие частицы 65
или 70; стабилизатор 0,06-0,1; поверх-
ностно-активное вещество 0,5 или 0,6;
пеногаситель 0,05 или 0,35; формаль-
дегид 0,135 или 0,15; вода до 100.
В качестве стабилизатора она содержит
метилгуаровую смолу или ее смесь с
ксантановой смолой при массовом со-
отношении 2:3 - 3:2, или смесь окси-
пропилгуаровой смолы с ксантановой
смолой при их массовом соотношении
1:9-6:4. 6 табл.

Изобретение относится к водо-
угольным суспензиям.

Цель изобретения - повышение ста-
бильности суспензии, которая должна
быть стабильна в динамических ус-
ловиях при перекачивании и погрузке
и в статических условиях хранения в
массе.

В качестве углеродсодержащих твер-
дые частицы используют уголь, кокс,
графит и т.п. Можно также использо-
вать антрацит и полуантрацит, битуми-
нозные топлива со средним и высоким
содержанием летучих соединений и
лигнитные угли.

Используемый в изобретении уголь
может быть получен в сухой или влаж-

ной форме и смешан с жидкостью с
образованием суспензии уголь - жид-
кость. Уголь для получения фракции
частиц маленького размера предпочти-
тельно подвергать влажному помолу
известными способами для предотвра-
щения пылеобразования и опасности
взрыва. Фракцию угля, подвергаемую
влажному измельчению, можно измель-
чать либо в присутствии рассчитан-
ного нужного количества воды, либо
ее можно смешивать с дополнительным
количеством воды, достаточным для
того, чтобы ее можно было легко пере-
качивать по трубопроводам и затем
смешивать с более крупнозернистой
фракцией распыленного угля с получе-
нием суспензии уголь - вода.

(59) **SU** (11) **1491344** **A3**

Тип воды, используемой в качестве основы воды в суспензии уголь - вода по данному изобретению, может соответствовать любой доступной воде, такой как рудничная, артезианская, речная или озерная вода или обессоленная океанская вода с достаточно низким содержанием минеральных солей.

Представленные примеры иллюстрируют эффективность данной водоугольной суспензии.

Примеры 1-8. В каждом примере используют одинаковые относительные количества частиц угля, воды, пеногасителя, поверхностно-активного агента и суммарного полимера. Изменяют только долю или относительное количество каждого полимерного компонента.

Каждую смесь получают по следующей методике. Поверхностно-активный агент тщательно растворяют в воде и раствор переносят в стержневую мельницу. К этому раствору прибавляют пеногаситель и частицы угля. Мельницу закрывают и 2 ч вращают для достижения полного диспергирования угля. К aliquотам полученной таким образом угольно-водной смеси прибавляют предварительно полученные смеси полимеров (т.е. ксантана и оксипропилгуаровой смолы) в виде порошка с использованием лопастной мешалки, вращающейся со скоростью 4-800 об/мин.

Конкретная идентификация компонентов угольной суспензии, их количество указано в табл.1.

Перемешивание проводят в течение 30 мин. После статического выдерживания в течение 16-24 ч смеси снова 30 мин перемешивают на лопастной мешалке. После этого для каждого образца определяют реологические свойства суспензий: реологию быстрого сдвига (100 с^{-1}) и реологию медленного сдвига ($0,10$ и $1,02 \text{ с}^{-1}$).

Значения объемной вязкости для каждой суспензии при указанных скоростях сдвига приведены в табл.2.

Затем образцы статически выдерживают при 25°C в течение 4 нед. После этого двумя различными способами определяют стабильность суспензий с точки зрения соединения частиц и плотности слоя. С интервалами в 1 нед после получения суспензий определяют профили вязкости для каждой сус-

пензии. Через 4 нед испытания результаты измерения профилей вязкости показывают увеличение объемной вязкости для всех образцов во времени, но отсутствие существенного повышения вязкости как функции глубины контейнера для всех образцов, т.е. очень незначительное оседание суспензий.

После этого определяют сопротивление каждой суспензии погружению стеклянного стержня 6,35 мм, имеющего дополнительный вес 77 г. Стержень помещают на нити вертикально над поверхностью суспензии и дают ему погрузиться в суспензию.

Сопротивление погружению представлено в табл.3 как процент погружения (100% означает, что стержень погрузился до дна контейнера, 0% означает, что стержень не может пройти через поверхность суспензии).

Как видно из табл.2, образцы, содержащие смеси ксантана и оксипропилкизельгура как правило (за исключением данных по высокоскоростному сдвигу для примера 2), обнаруживают меньшую объемную вязкость, чем образцы, содержащие только ксантан или только оксипропилкизельгур. Этот результат является неожиданным с точки зрения синергетического эффекта, нормально ожидаемого в случае ксантана и оксипропилкизельгура. Данные табл.3 показывают, что использование смеси ксантана и оксипропилкизельгура 50/50 приводит к получению суспензии, имеющей превосходную стабильность, измеренную в единицах погружения стержня в суспензию.

Пример 9. Основную, нестабилизированную смесь угля с водой, имеющую хорошую текучесть, получают диспергированием распыленного угля (РС) в водном растворе поверхностно-активного агента, куда добавляют также пеногаситель на основе углеводорода. Смешивающий аппарат состоит из цилиндрического сосуда, в котором имеются 4 отбойные перегородки, расположенные под углом 90° . Четырехлопастная мешалка размещена в центре сосуда. Мешалку вращают со скоростью 1000 об/мин, а распыленный уголь медленно подают в водный раствор поверхностно-активного агента. После загрузки всего угля перемешивание продолжают еще 30 мин. Добавляют формальдегид для защиты всех ингредиентов

от биологического роста, который может разлагать присутствующие реагенты.

Состав основной нестабилизированной смеси уголь - вода, из которой готовят все рецептуры, указан в табл.4.

К аликвотам этой смеси прибавляют полимерные стабилизаторы в количествах, указанных в табл.5. Полимер прибавляют в виде сухого порошка непосредственно в смесь уголь - вода при перемешивании средней интенсивности. Перемешивание продолжают в течение 30 мин для достижения полного растворения и равномерного распределения полимера. Рецептуры оставля-

ют на ночь, снова перемешивают 15 мин и затем измеряют вязкость при 25,0°С.

После измерения вязкости по 220 г каждой рецептуры переносят в стеклянные сосуды емкостью 227 г, дно которых изнутри сделано глянцевым с помощью твердого полимера. Рецептурам дают отстояться при комнатной температуре в течение 10 нед. Количество осадка, накапливающегося со временем, определяют погружением в суспензию небольшого (шириной 6,35 мм) шпателя из нержавеющей стали, причем кроме собственного веса на шпатель действует лишь очень небольшое усилие руки. Глубину, на которой отмечается существенно возросшее сопротивление погружению, записывают. Процент осаждения рассчитывают по формуле

$$\frac{(\text{Общая высота образца}) - (\text{глубина погружения шпателя})}{(\text{общая высота образца})} \times 100.$$

Значения эффективной объемной вязкости при скорости сдвига 57,6 с⁻¹ и процент осаждения через 4,8 и 10 нед статического хранения представлены в табл.5,6 (концентрация полимера указана в частях на 100 ч. смеси уголь - вода; соотношения примешиваемых компонентов являются весовыми).

Если используют примешиваемые компоненты, то концентрация полимера рассчитывается от общего количества смеси.

В табл.5 и 6 для композиции использованы следующие сокращения:

Гуаровая смола	G
Оксипропилгуаровая смола	
D.S. = 0,1	HPG-1
D.S. = 0,22	HPG-2
D.S. = 0,4	HPG-4
Метилгуаровая смола	
D.S. = 0,13	MG-1
D.S. = 0,31	MG-3
Ксантановый биополимер	X
Степень замещения	D.S.

Из табл.6 видно, что при повышении содержания метилгуаровой смолы в добавке ее эффективность как стабилизатора возрастает, особенно при X/M = 40/60, что весьма неожиданно; эффективность метилгуаровой смолы зависит от степени замещения или степени метилирования; смесь метил-

гуаровой смолы и ксантана более эффективна для предотвращения осаждения, чем смесь ксантана и гуаровой смолы, а также, чем взятые индивидуально ксантан, метилгуаровая смола, оксипропилгуаровая смола или гуаровая смола, эта смесь особенно эффективна при отношении ксантана и метилгуаровой смолы, равном 40:60 и при степени замещения метилом 0,13, как индивидуальный компонент метилгуаровая смола более эффективна, чем гуаровая смола или оксипропилгуаровая смола.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Водоугольная суспензия на основе воды с добавлением углеродсодержащих частиц, формальдегида, пеногасителя, поверхностно-активного вещества на основе оксиалкилированных алкилфенолов и стабилизатора, о т л и ч а ю щ а я с я тем, что, с целью повышения стабильности суспензии, в качестве стабилизатора она содержит метилгуаровую смолу или ее смесь с ксантановой смолой при массовом соотношении 2:3-3:2, или смесь оксипропилгуаровой смолы с ксантановой смолой при их массовом соотношении 1:9-6:4 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Углеродсодержащие частицы 65,0 или 70,0

Стабилизатор	0,06-0,1	Приоритет по при- знакам.
Поверхностно-ак- тивное вещество	0,5 или 0,6	27.12.84 - смесь оксипропилгуаро- вой смолы с ксантановой смолой;
Пеногаситель	0,05 или 0,35	5 12.11.85 - метилгуаровая смола
Формальдегид	0,135 или 0,15	или ее смесь с ксантановой смолой.
Вода	До 100	

Состав и реологические свойства смеси уголь - вода Таблица 1

Компоненты	Содержание, вес.%, по примеру							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Частицы угля*	65	65	65	65	65	65	65	65
Вода**	33,80	33,80	33,80	33,80	33,80	33,80	33,80	33,80
Поверхностно- активный агент***	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Пеногаситель****	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Ксантановая смола*	0,10	0,09	0,08	0,07	0,06	0,05	0,04	0,00
Оксипропилгуаро- вая смола	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,10
37%-ный формаль- дегид	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15

* Уголь, размолотый таким образом, что 90% частиц имеют размер меньше 200 меш при просеивании через сито.

** Деионизированная вода.

*** Оксипропилгуаровый алкилфенол (игепол СО-990).

**** Пеногаситель на углеводородной основе - коллоид 691.

Таблица 2
Реологические свойства суспензии

При- мер	Вязкость, сП, при следующих скоростях сдвига, с ⁻¹		
	0,10	1,02	100
1	75200	26000	2381
2	64400	25320	2400
3	70400	25600	2095
4	6200	25680	2071
5	62000	24800	1943
6	66800	24360	2095
7	67200	25560	1928
8	84400	32560	2114

Таблица 3
Стабильность суспензии

Пример	Погружение стержня через 4 нед, %
1	16,5
2	27,8
3	75,9
4	22,8
5	53,2
6	100
7	59,5
8	34,2

Т а б л и ц а 4

Компоненты	Концентрация в расчете на вес всей смеси, %
Распыленный уголь размер 80-85-200	70,0
Этоксифицированный нонилфенольный поверхностно-активный агент	0,50
Пенегаситель	0,05
Формальдегид	0,135
Вода (дистиллированная)	29,315

Т а б л и ц а 5

Эффективная вязкость при $57,6 \text{ с}^{-1}$ и процент накопившегося осадка через 4,8 и 10 нед статического хранения при нормальных условиях для стабилизированных смесей уголь - вода

Полимерная композиция	Эффективная вязкость, мПа·с, и концентрация, %, полимера через, нед							
	0		4		8		10	
	0,060	0,075	0,060	0,075	0,060	0,075	0,060	0,075
Основная смесь	221	-	78	-	78	-	-	-
G	1040	1370	29,3	2,4	57,3	30,1	75,6	80,8
HPG-1	1580	1950	7,5	3,7	26,3	13,6	37,3	16,0
HPG-2	1630	1930	3,6	0	32,5	24,4	51,8	37,8
HPG-4	1310	1490	13,4	0	61,0	12,2	72,0	32,9
MG-1	1440	1770	9,9	2,5	23,4	13,8	30,9	17,5
MG-3	1490	1620	9,8	0	23,2	13,6	30,5	29,6
X	1240	1460	0	0	0	0	17,1	0

Т а б л и ц а 6

Эффективная вязкость при $57,6 \text{ с}^{-1}$ и процент накопившегося осадка через 4,8 и 10 нед статического хранения при нормальных условиях для стабилизированных смесей уголь - вода

Полимерная композиция	Добавляемые смеси вес./вес.	Эффективная вязкость, мПа·с, и концентрация, %, полимера через, нед							
		0		4		8		10	
		0,060	0,075	0,060	0,075	0,060	0,075	0,060	0,075
X/G	50/50	1250	1640	1,2	0	13,6	0	17,3	4,9
X/G	60/40	1300	1740	2,5	0	10,0	4,9	16,3	7,4
X/HPG-1	50/50	1730	1970	2,5	0	13,6	0	14,8	11,1

Полимерная композиция	Добавляемые смеси вес./вес.	Эффективная вязкость, мПа·с, и концентрация, %, полимера через, нед							
		0		4		8		10	
		0,060	0,075	0,060	0,075	0,060	0,075	0,060	0,075
X/HPG-1	60/40	1580	1950	1,2	0	14,6	0	24,4	7,5
X/HPG-2	50/50	1450	1870	10	0	8,5	0	20,7	0
X/HPG-2	60/40	1550	1820	0	0	9,8	0	19,5	0
X/HPG-4	50/50	1400	1850	0	0	14,6	0	35,4	0
X/HPG-4	60/40	1380	1560	0	0	12,3	0	17,3	7,6
X/MG-1	40/60	690	880	0	0	0	0	6,8	0
X/MG-1	50/50	1400	1790	0	0	12,3	0	16,0	9,9
X/MG-1	60/40	1500	1590	1,2	0	14,8	4,9	25,9	13,6
X/MG-3	40/60	1660	-	1,2	0	14,8	2,5	24,7	8,6
X/MG-3	50/50	1520	1800	0	0	12,5	7,4	21,3	14,8
X/MG-3	60/40	420	450	2,4	0	13,4	6,2	22,0	13,6

Редактор М. Келемеш	Составитель Н. Богданова Техред А. Кравчук	Корректор М. Самборская
Заказ 3765/59	Тираж 446	Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5		
Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101.		