



УКРАЇНА

(19) UA (11) 95385 (13) C2

(51) МПК

G01N 11/10 (2006.01)

G01N 15/04 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ПРОГНОЗУВАННЯ СЕДИМЕНТАЦІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ДИСПЕРСНОЇ СИСТЕМИ

1

(21) а201004626

(22) 19.04.2010

(24) 25.07.2011

(46) 25.07.2011, Бюл. № 14, 2011 р.

(72) ЗАВГОРОДНИЙ ВОЛОДИМИР АНДРІЙОВИЧ,
МАКАРОВ АНАТОЛІЙ СЕМЕНОВИЧ, САВІЦЬКИЙ
ДЕНИС ПАВЛОВИЧ, ЄГУРНОВ ОЛЕКСАНДР ІВА-
НОВИЧ, МАКАРОВА КАТЕРИНА ВІКТОРІВНА(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ІМ. А.В.ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕ-
МІЇ НАУК УКРАЇНИ

(56) SU 1822941 A1, 23.06.1993

SU 1467450 A1, 23.03.1989

SU 1696969 A1, 07.12.1991

SU 1778630 A1, 30.11.1992

(57) Спосіб прогнозування седиментаційної стійко-
сті дисперсної системи, що включає дію циліндра,
що обертається, на дисперсну систему в комірці,
яка містить коаксіально встановлені обертаний та
нерухомий циліндри, який **відрізняється** тим, що
як дисперсну систему беруть технологічну суспен-

2

зію і дію циліндра, що обертається, на останню здійснюють з фіксованою швидкістю обертання (D_{r1}), при якій вимірюють динамічну напругу зсуву (τ_d), а залишкову напругу зсуву (τ_0) вимірюють у статичному стані суспензії (D_{r2}) у момент зупинки обертання циліндра, обчислюють величину релаксації динамічної напруги зсуву ($\tau_d - \tau_0$) і за сукупністю отриманих даних прогнозують седиментаційну стійкість системи за виразом:

$$A = 2^{1/2} \cdot \tau_0 \cdot 0,864^{-1} \cdot e^Y, \text{ де}$$

A - величина прогнозованої седиментаційної стійкості системи, доба,

$$Y = 2^{1/2} \cdot \tau_0 \cdot (\tau_d - \tau_0)^{-1},$$

τ_d - динамічна напруга зсуву (Па) при $D_{r1} = 1 \text{ с}^{-1}$,

τ_0 - залишкова напруга зсуву (Па) при $D_{r2} = 0$,

$(\tau_d - \tau_0)$ - релаксація динамічної напруги зсуву (Па) після переходу від динамічного до статичного режиму вимірювань,

0,864 - коефіцієнт співмірності, Па/добу,

D_{r1} , D_{r2} - швидкість деформації зсуву, с^{-1} .

Винахід належить до області вимірювальної техніки, зокрема, до визначення властивостей текучих дисперсних систем, і може бути використаний для прогнозування седиментаційної стійкості технічних суспензій, наприклад, водовугільного палива, при транспортуванні його трубами. Своєчасне отримання результатів тестування дисперсної системи на седиментаційну стійкість дає можливість запобігти аварійній ситуації, пов'язаній з можливим осіданням твердої фази в магістральному трубопроводі.

Відомий спосіб оцінки седиментаційної стійкості водних дисперсій фосфогіпсу за початковою швидкістю осідання границі поділу "суспензія - дисперсійне середовище" [Портная И.Б. и др. Исследование концентрированных суспензий. // Коллоид. журнал - 1987, №3, т. 49, с. 593-596] [1].

Спосіб [1] включає: приготування суспензій фосфогіпсу різних концентрацій, які вносяться в градувальні циліндри, витримування в циліндрах до появи границі поділу "дисперсійне середовище

- суспензія", фіксацію зміни границі поділу через кожні 15 с., побудову графіка залежності висоти границі поділу від часу для кожної концентрації, обчислення початкової швидкості осідання, за якою судять про седиментаційну стійкість досліджуваних суспензій. При цьому, чим більше початкова швидкість осідання, тим менше стійка система.

Як впливає з технічної суті способу [1], останній дозволяє оцінити седиментаційну стійкість дисперсної системи тільки після початку процесу осідання твердої фази. Тому застосування відомого способу [1] для оперативного контролю седиментаційної стійкості технологічних суспензій не є можливим, так як границі поділу у висококонцентрованих водовугільних суспензій з'являються через 10-16 діб [Патент UA 89005, C10L 1/32, опубл. 10.12.2009, бюл. №23]. [2]. Визначення якості суспензійного палива через 10-16 діб після його виготовлення і завантаження в магістральний трубопровід позбавлене практичного сенсу.

(13) C2

(11) 95385

(19) UA

Відомий спосіб оцінки седиментаційної стійкості водовугільних та масловугільних суспензій [Кока V. et all. Stability of coal slurries prepared by wet grinding in the sregomill. - Departament of chemical Engineering and Applied Chemistry University of Toronto. Toronto, Ontario, 1983, p. 939-949] [3].

Спосіб включає приготування масловугільних і водовугільних суспензій різних концентрацій (28-56) мас.%, які вносяться в седиментаційні колонки з пробовідбірниками по висоті, вимірювання висоти границі поділу "суспензія - дисперсійне середовище" через кожні 4 години протягом 25 діб, побудову графіка залежності висоти осаду від часу, визначення середньодобової швидкості осідання твердої фази за час інтенсивної седиментації, визначення концентрації твердої фази осаду після закінчення процесу осідання та обчислення відношення кінцевого об'єму осаду до об'єму вихідної системи. За сукупністю цих величин судять про седиментаційну стійкість досліджуваних суспензій по відношенню один до одного. При цьому, чим більше середня швидкість осідання і менше відношення об'єму осаду до об'єму вихідної системи, тим ця система менш седиментаційно стійка.

Згідно із способом [3] нами була визначена седиментаційна стійкість водовугільної суспензії, характеристика якої наведена в Табл., приклад 4. Отримані дані представлені в графах 9, 10, причому в графі 9 наведена величина седиментаційної стійкості (33 доби), в графі 10 - тривалість тестування (33,5 доби). Таким чином, відомий спосіб [3] забезпечує якісну оцінку седиментаційної стійкості водовугільної суспензії, але результати тестування можуть бути отримані тільки через 33,5 доби. Отже, з цієї причини спосіб [3] не може бути використаний для поточного контролю якості водовугільного палива, яке безперервно виготовляється і транспортується трубами.

Відомий також спосіб визначення седиментаційної стійкості однорідних суспензій [A.C. SU 1822941 A1, G01N 15/00, 1993, бюл. №23] [4].

За відомим способом [4] беруть ряд суспензій із спадною концентрацією твердого по відношенню до суспензії (C_a), що аналізують, і розміщують їх у вимірювальні комірки. Визначають залежність часу появи границі поділу "суспензія - дисперсійне середовище" (τ) від концентрації (C) в цих суспензіях. Знаходять концентрацію твердої фази суспензій ($C_{кр}$) та час ($\tau_{кр}$), відповідні до критичної точки на кривій залежності $\tau=f(C)$ та седиментаційну стійкість (A) визначають графічною побудовою, використовуючи вираз:

$$A = B(e^{a(x-1)} - 1) + \tau_{кр}, \text{ де}$$

B , a - величини, що визначаються з виразу A при підстановці будь-яких експериментальних даних $C_a > C_{кр}$ та рішення системи чотирьох рівнянь,
 $X = C_a^{0,75} / C_{кр}^{0,75}$.

При цьому критична точка - це точка, яка утворена перетином нормалі до залежності $\tau_a=f(C_a)$ з точки перетину лінійної апроксимації частини цієї залежності, що відповідає найменшим значенням (C_a) і експоненціальної апроксимації частини цієї залежності, яка найменше корелює із першою апроксимацією.

Недоліком відомого способу [4] є тривалість визначення седиментаційної стійкості дисперсних систем. Причиною, яка перешкоджає досягненню технічного результату - швидкого одержання даних для тестування суспензій на седиментаційну стійкість в [4] є те, що вимірювання проводять на серії розведених систем із застосуванням аналітично-графічних методів обробки отриманих даних.

Найбільш близьким аналогом до винаходу за технічною суттю є спосіб вимірювання фізико-механічних характеристик дисперсних систем із застосуванням обертаного циліндра ротаційного віскозиметра, наприклад Rheotest - 2 [Ротационный вискозиметр Rheotest-2. Инструкция к прибору. (ГДР), 1982]. [5].

У відомому способі тестовану суспензію поміщають в кільцеву щілину між двома коаксіальними циліндрами - зовнішнім нерухомим і внутрішнім, що обертається з дискретно змінюваною швидкістю. Встановлюють потрібну швидкість обертання циліндра, відповідну заданій швидкості деформації, і запускають прилад. При цьому циліндричний вимірювальний пристрій приладу реалізує систему Searle-Couette, згідно з якою кут відхилення стрілки приладу (α) пропорційний напрузі зсуву (τ), що передається поверхнею обертаного циліндра випробуваній суспензії. Звідси випливає, що динамічна напруга зсуву в суспензії визначається виразом:

$$\tau_D = Z \cdot \alpha,$$

де: Z - коефіцієнт пропорційності (постійна приладу), Па

D - індекс, який показує, що напругу зсуву визначають при фіксованій швидкості деформацій (D).

За вимірними даними визначають ефективну в'язкість суспензії:

$$\eta = \tau / D.$$

Нами були проведені дослідження водовугільних і мінеральних суспензій з визначенням в'язкості (η) та динамічної напруги зсуву (τ) відповідно до інструкції [5]. Встановлено, що в'язкість та динамічна напруга зсуву суспензій, що визначаються на приладі Rheotest-2, є недостатніми параметрами для прогнозування седиментаційної стійкості дисперсної системи.

В основу винаходу поставлено задачу - розробити спосіб оперативного прогнозування седиментаційної стійкості висококонцентрованих суспензій, в якому застосування нових операцій дії рухомого циліндра ротаційного віскозиметра на дисперсну систему дозволяє швидко визначити ряд нових параметрів, які в сукупності дають можливість передбачити седиментаційну поведінку тестованої суспензії, забезпечуючи, тим самим, скорочення тривалості прогнозування. Це дозволить не допустити аварійну ситуацію, пов'язану з можливим осіданням твердої фази в магістральному трубопроводі.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі прогнозування седиментаційної стійкості дисперсної системи, що включає дію циліндра, що обертається, на дисперсну систему в комірці, яка містить рухомий і нерухомий коаксіально встановлені циліндри, згідно з винаходом, як дисперсну

систему беруть технологічну суспензію і дію циліндра, що обертається, на останню здійснюють при фіксованій швидкості обертання циліндра $D_{r1}=1\text{с}^{-1}$, при якій вимірюють нову сукупність параметрів структури: динамічну напругу зсуву (τ_d), залишкову напругу зсуву (τ_0), відповідну статичному стану суспензії в момент зупинки обертання циліндра ($D_{r2}=0$), обчислюють величину релаксації динамічної напруги зсуву ($\tau_d - \tau_0$) і за сукупністю отриманих даних судять про седиментаційну стійкість дисперсної системи з виразу:

$$A=2^{1/2} \cdot \tau_0 \cdot 0,864^{-1} \cdot e^Y, \text{ де (1)}$$

A - величина прогнозованої седиментаційної стійкості системи, доба,

$$Y=2^{1/2} \cdot \tau_0 \cdot (\tau_d - \tau_0)^{-1},$$

τ_d - динамічна напруга зсуву (Па) при $D_{r1}=1\text{с}^{-1}$,

τ_0 - залишкова напруга зсуву (Па) при $D_{r2}=0$,

$(\tau_d - \tau_0)$ - релаксація динамічної напруги зсуву (Па) після переходу від динамічного до статичного режиму вимірювань,

0,864 - коефіцієнт співмірності, Па/добу,

D_{r1}, D_{r2} - швидкість деформації зсуву, с^{-1} .

Нами встановлено, що седиментаційна стійкість суспензій добре корелює з новою сукупністю реологічних характеристик структури суспензії, таких як динамічна напруга зсуву (τ_d), виміряна при швидкості деформацій $D_{r1}=1\text{с}^{-1}$, відповідна їй залишкова напруга зсуву (τ_0), виміряна при швидкості деформацій зсуву $D_{r2}=0$, релаксація динамічної напруги зсуву при переході від динамічного до статичного режиму вимірів ($\tau_d - \tau_0$). Вимірювання зазначених параметрів за один апаратний прийом дозволяє прискорити процес отримання вихідних даних для розрахунку седиментаційної стійкості, оскільки всі операції тестування в запропонованому способі виконуються безпосередньо на зразках вже готової технологічної суспензії. Це дозволяє здійснювати оперативний контроль седиментації кожної партії продукту, а своєчасне визначення цього параметра може запобігти аварійній ситуації, пов'язаній з можливим осіданням твердої фази в магістральному трубопроводі.

Порівняння заявленого рішення з іншими технічними рішеннями в даній області вимірювальної техніки не дозволило виявити в них ознаки, що відрізняють заявлене рішення від відомих способів.

Спосіб реалізується наступним чином.

Вимірювання параметрів структури дисперсних систем проводять на ротаційному віскозиметрі Rheotest-2.

Технологічну суспензію поміщають в кільцеву щілину між двома коаксіальними циліндрами - зовнішнім нерухомим і внутрішнім обертовим з дискретно змінюваною швидкістю обертання. Встановлюють швидкість обертання циліндра, відповідну зсувній деформації, рівний $D_{r1}=1\text{с}^{-1}$, яка забезпечує ламінарний режим течії суспензії в кільцевому зазорі, що дозволяє зберегти структуру, параметри якої належить виміряти. Запускають обертовий циліндр і через 5-7 хв. фіксують показання стрілки індикатора (α). Динамічна напруга зсуву при швидкості деформацій 1с^{-1} обчислюють з виразу:

$$\tau_d = Z \cdot \alpha_D, \text{ де}$$

τ_d - динамічна напруга зсуву, Па,

Z - постійна приладу, Па,

α_D - показання стрілки вимірювальної головки приладу.

Далі обертання циліндра зупиняють ($D_{r2}=0$) і фіксують показання стрілки приладу (α_0), відповідне залишковій напрузі зсуву (τ_0) у структурі суспензії, яке знаходять з виразу: $\tau_0 = Z \cdot \alpha_0$.

За виміряними даними обчислюють величину релаксації динамічної напруги зсуву ($\tau_d - \tau_0$).

Обробка сукупності отриманих даних призводить до виразу:

$$A=2^{1/2} \cdot \tau_0 \cdot 0,864^{-1} \cdot e^Y, \text{ де (1)}$$

A - величина прогнозованої седиментаційної стійкості системи, доба,

$$Y=2^{1/2} \cdot \tau_0 \cdot (\tau_d - \tau_0)^{-1},$$

τ_d - динамічна напруга зсуву (Па) при $D_{r1}=1\text{с}^{-1}$,

τ_0 - залишкова напруга зсуву (Па) при $D_{r2}=0$,

$(\tau_d - \tau_0)$ - релаксація динамічної напруги зсуву (Па), після переходу від динамічного до статичного режиму вимірювань,

0,864 - коефіцієнт співмірності, Па/добу,

D_{r1}, D_{r2} - швидкість деформації зсуву, с^{-1} .

Виходячи з запропонованого способу і виразу (1) випливає, що заявлене рішення не суперечить граничним умовам та фізичній розмірності. Зокрема, $\tau_d=0$ означає, що динамічне навантаження не було прикладене і випробування не відбулися, а отже $\tau_0=0$. За цих умов з виразу (1) випливає невідомість виду: $A=C \cdot 0 \cdot e^{k \cdot 0/0}$, де $C=2^{1/2} \cdot 0,864^{-1}$, $k=2^{1/2}$.

Якщо залишкова напруга $\tau_0=0$ (тобто система безструктурована), а динамічне напруження зсуву $\tau_d>0$, то $A=C \cdot 0 \cdot e^{k \cdot 0/0}=0$, тобто система седиментаційно нестійка.

При $\tau_d=\tau_0$ вираз (1) приймає вигляд $A=C \cdot \tau_0 \cdot e^{k \cdot \tau_0/\tau_0}=\infty$. Це означає, що система, твердо-подібна паста, в якій седиментаційні процеси не відбуваються взагалі, тобто седиментаційна стійкість безмежна.

З викладеного вище випливає, що інформативним моментом при прогнозуванні седиментаційної стійкості аналізованих суспензій є вираз (1), в якому $T_d > T_0 \geq 0$.

Що стосується розмірностей, то вираз (1) можна представити у вигляді:

$A=(\text{Па} \cdot \text{доба} / \text{Па}) \cdot e^{\frac{\text{Па} \cdot \text{доба}}{\text{Па}}}$, яке після скорочень дає розмірність - доба.

Приклад виконання за винаходом.

Як зразок для тестування седиментаційної стійкості беруть водовугільну суспензію (Табл., приклад 4), що має наступні параметри:

- вугілля марки "Г",

- стабілізуюча добавка - динатрію метилебис нафталінсульфонат (НФ), доза - 1% на масу твердої фази,

- мас. частка твердої фази в суспензії, % - 63,5,

- ефективна в'язкість при швидкості зсуву с^{-1} , Па·с - 0,83.

Для прогнозування седиментаційної стійкості суспензії запропонованим способом беруть 50 мл суспензії, поміщають у вимірювальну комірку S/S₂

ротаційного віскозиметра Rheotest-2. У відповідності з таблицею інструкції до приладу вибирають швидкість обертання циліндра, відповідну швидкості деформації зсуву, рівній $D_{r1}=1\text{с}^{-1}$, інші параметри роботи віскозиметра вибирають за формулою: $l \cdot a \cdot 1$, де

l - діапазон показника α , при якому постійна приладу $z=0,56$ Па,

a - умовне позначення швидкості обертання циліндра,

1 - умовне позначення швидкості деформації зсуву, рівній $D_{r1}=1\text{с}^{-1}$ для поєднання циліндрів S/S₂.

Через 5 хвилин після запуску приладу знімають показники $\alpha_1=11,3$ од, що відповідає динамічній напрузі зсуву $T_d=\alpha_1 \cdot z=11,3 \cdot 0,56=6,3$ Па. Потім привід циліндра відключають і фіксують показання приладу у статичному режимі, при якому залишкову напругу зсуву визначають з виразу $\tau_0=\alpha_2 \cdot z=6,2 \cdot 0,56=3,5$ Па. Величину релаксації динамічної напруги зсуву обчислюють за різницею: $(\tau_d-\tau_0)=6,3-3,5=2,8$ Па.

Прогнозовану величину седиментаційної стійкості тестованої системи визначають з виразу (1):

$$A=2^{1/2} \cdot \tau_0 \cdot 0,864^{-1} \cdot e^Y$$

$$A=(1,414 \cdot 3,5/0,864) \cdot e^{1,414 \cdot 3,5/(6,3-3,5)}=33,6 \text{ доб.}$$

Результати тестування на седиментаційну стійкість висококонцентрованої водовугільної суспензії з мас. часткою твердого 63,5% представлені у таблиці (приклад 4). Порівнюючи величину седиментаційної стійкості водовугільної суспензії, отриману запропонованим способом - 33,6 доби (Табл., приклад 4, графа 7) і за відомим способом [3] - 33,0 доби (Табл., приклад 4, графа 9) видно, що похибка визначень становить 1,8%, при цьому результати тестування відомим способом були отримані через 33,5 доби (Табл., приклад 4, графа 10), а запропонованим способом - всього за $2 \cdot 10^{-2}$ діб, що складає 25 хв. (Табл., приклад 4, графа 8).

Таким чином, запропонований спосіб прогнозування седиментаційної стійкості при незначній похибці (1,8%) дозволяє отримати результат тестування суспензії через 25 хв., що дає можливість своєчасно визначити якість технічної суспензії.

Таблиця

№№ п/п	Вид гідросуспензії	Мас. Частка твердого, %	Параметри суспензії, виміряні на віскозиметрі			Сед. стійкість систем, доба.			
						Запропонованим способом		Прямим способом [3].	
			τ_d при $D_{r1}=1\text{с}^{-1}$	τ_0 при $D_{r2}=1\text{с}^{-1}$	$\tau_d-\tau_0$	Величина	Тривалість тестування	Величина	Тривалість тестування
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	ВВС+ЛСУ	65,1	6,0	3,3	2,7	30,4	$2 \cdot 10^{-2}$	32,8	33,5
2	Теж	62,0	4,0	2,2	1,8	20,3	$2 \cdot 10^{-2}$	18,0	18,5
3	«-»	55,0	2,8	0,8	2,0	2,3	$2 \cdot 10^{-2}$	2,0	2,3
4	ВВС+НФУ	63,5	6,3	3,5	2,8	33,6	$2 \cdot 10^{-2}$	33,0	33,5
5	Теж	60,2	5,1	2,5	2,7	15,9	$2 \cdot 10^{-2}$	18,0	18,5
6	«-»	55,0	2,9	1,0	1,9	3,4	$2 \cdot 10^{-2}$	3,0	3,3
7	ШУС+ЛСТМg	65,2	4,2	2,1	2,1	14,1	$5 \cdot 10^{-2}$	15,0	15,8
8	Теж	55,0	2,5	1,1	1,4	5,5	$5 \cdot 10^{-2}$	5,0	5,6
9	ВСК+ЛСТNa	30,0	4,8	2,8	2,0	33,2	$7 \cdot 10^{-2}$	32,0	33,0
10	Теж	25,0	2,3	1,2	1,1	9,2	$7 \cdot 10^{-2}$	9,2	10,0
11	«-»	18,1	1,7	0,6	1,1	2,1	$7 \cdot 10^{-2}$	2,1	2,6

Примітки.

1. ЛСУ - Лігносульфонат натрієвий + луг в співвідношенні 1:0,25
2. НФУ - натрієва сіль нафталінсульфокислоти.
3. ШУС - шламовугільна гідросуспензія.
4. ЛСТМg - магній бісульфідний луг.
5. ВСК - водна суспензія каоліну.
6. ВВС - водовугільна суспензія (вугілля марки "Г")

У таблиці представлені можливості реалізації запропонованого способу при прогнозуванні седиментаційної стійкості дисперсних систем, різних як за природою наповнювача, так і за концентрацією твердої фази. Аналіз наведених даних показує, що середнє арифметичне відхилення при визначенні величини седиментаційної стійкості запропонованим способом, від більш точного способу [3], показники якого прийняті за 100%, становить - 6,2%. При цьому, результати тестування суспензій запропонованим способом отримані через 25-

100 хв., в той час як відомим способом - через 2,3-33,5 доби.

Звідси випливає, що результати тестування суспензій на седиментаційну стійкість, отримані за запропонованим способом, можуть бути використані при вирішенні питання про доцільність завантаження суспензії в трубопровід для транспортування, в той час як результати, отримані відомим способом через 2,3-33,5 доби, придатні для наукових досліджень і не придатні для оперативного контролю якості безперервно виготовлюваних суспензій.

