

УДК 532.135 + 544.77 + 662.757

DOI: 10.15372/KhUR20160505

Влияние смесей анионоактивных и неионогенных поверхностно-активных веществ на реологические свойства водоугольных суспензий

Т. В. ЛУЦЕНКО, Д. П. САВИЦКИЙ, А. С. МАКАРОВ

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины, Киев, Украина**E-mail: tvlutsenko@gmail.com*

(Поступила 08.05.15)

Аннотация

Исследованы реологические свойства водоугольных суспензий, приготовленных методом механоактивации угля в дисперсионной среде с добавкой к основному реагенту (сульфированный нафталинформальдегид) анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ. Установлено, что совместное использование поверхностно-активных веществ позволяет повысить концентрацию угля в суспензии за счет более эффективного процесса разжижения. Оптимальными реологическими свойствами характеризуются водоугольные суспензии, полученные с использованием неионогенных (оксиэтилированные октилфенолы) и анионоактивных поверхностно-активных веществ (додецилсульфат натрия и додецилбензолсульфонат натрия).

Ключевые слова: водоугольные суспензии, поверхностно-активные вещества, реологические свойства, критическая концентрация мицеллообразования

ВВЕДЕНИЕ

Использование природных углей в качестве топлива неизбежно сопряжено с загрязнением атмосферы продуктами их сгорания: диоксидом углерода (CO_2) и серой (SO_2), оксидами азота (NO_x), полициклическими ароматическими углеводородами, сажей. Снизить экологический ущерб окружающей среде можно за счет использования более чистых угольных энерготехнологий. По сравнению с пылевидным сжиганием угля экологичными энерготехнологиями считаются следующие: газификация с получением синтез-газа, технология кипящего слоя, а также технология топливных дисперсных систем [1–3]. Наибольшее распространение из них получило высококонцентрированное водоугольное топливо (ВУТ), экологические преимущества использования которого описаны в работах [4–7].

В то же время, как отмечается во многочисленных исследованиях, теплотворную способность ВУТ необходимо повышать.

Этого можно достичь за счет увеличения концентрации частиц угля в дисперсной системе, однако при этом образуются структурированные системы с высокой вязкостью. В зависимости от технологии сжигания ВУТ требования к вязкости могут отличаться, но, как правило, этот показатель не превышает 1–1.5 Па·с. Снизить вязкость ВУТ можно методом адсорбционного модифицирования поверхности частиц угля с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые, адсорбируясь на границах раздела фаз, обеспечивают сродство дисперсной фазы к дисперсионной среде. В технологии ВУТ широко распространены такие пластификаторы, как лигносульфонат натрия (ЛСТNa), сульфированный нафталинформальдегид (НФ), сульфирован-

ный меламинформальдегид (СМФ). Однако известно, что применение смесей ПАВ приводит к эффекту синергизма и позволяет значительно интенсифицировать различные физико-химические процессы на границе раздела фаз [8].

Цель настоящей работы – разработка композиционных составов ПАВ, способствующих повышению концентрации угля в ВУТ за счет более интенсивного снижения вязкости дисперсной системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления водоугольных суспензий (ВУС) использовали уголь марки Г (Донецкий бассейн, ГХК “Добропольеуголь”, шахта Белозерская) и дистиллированную воду, а для улучшения эксплуатационных характеристик добавляли ПАВ. Концентрация угля в суспензии составляла 60 %. Технический анализ, мас. %: W^a 7.5, A^d 17.5, V^{daf} 37.7. Элементный состав, % на daf: С 80.0, Н 5.0, N 1.4, О 10.5, S 3.1. Характеристики ПАВ приведены в табл. 1.

В качестве основного вещества композиции ПАВ был выбран пластификатор НФ (концентрация в составе ВУС равна 1 мас. %). Применение пластификатора НФ позволило получить ВУС с наименьшей эффективной вязкостью (0.73 Па · с) и стабильностью (5 сут). Эффективная вязкость ВУС, приготовленных с добавкой ЛСТНа, составляет 0.7 Па · с, стабильность – 2 сут. В случае добавки пластификатора СМФ эффективная вязкость ВУС равна 0.72 Па · с, стабильность – 2 сут. Эффективную вязкость ВУС определяли при скорости сдвига 9 с^{-1} . Дальнейшие исследования проводили на основе смесей реагента НФ и других ПАВ: Syntamid-5, Triton-45, Triton-100, Triton-305, Brij-30, Rocanol NL-6, Oleox-5, Stearox-920, ОС-20, ОП-10, стеарат натрия, додецилсульфат натрия (ДДС), додецилбензолсульфонат натрия (ДБС). Поверхностно-активные вещества добавляли в систему с НФ для уменьшения ее вязкости и повышения стабильности.

Область концентраций анионоактивных и неионогенных поверхностно-активных веществ (АПАВ и НПАВ соответственно) варьировала

ТАБЛИЦА 1

Характеристики различных типов ПАВ

ПАВ	ГЛБ	ККМ, г/л	σ , мДж/м ²
Неионогенные (НПАВ)			
Syntamid-5, С-5 (оксиэтилированный эфир моноэтаноламида синтетических жирных кислот, $n = 10-16$, $m = 5-6$)	15	0.5	30
Triton-45 (Октилфенол этоксилат)	9.8	0.14	29
Triton-100 (Октилфенол этоксилат)	13.4	0.24	30
Triton-305 (Октилфенол этоксилат)	17.3	1.916	49
Brij-30 (Полиоксиэтилен (23) лаурил этер)	15	0.38	32
Rocanol NL-6 (Этокселированный жирный спирт)	12.5	0.12	25-30
Oleox-5 (Полиэтилен гликоль моноолеат)	5.3	0.2	45-48
Stearox-920 (Полиэтилен гликоль моностеарат)	12.6	0.6	43-45
ОС-20 (оксиэтиленгликолевый эфир высших жирных спиртов, $n = 8-10$, $m = 6-7$)	14.8-17	0.2	40
ОП-10 (Оксиэтилированный изооктилфенол)	13.5	0.15	31
Анионоактивные (АПАВ)			
Стеарат натрия	18	0.055	40
Додецилсульфат натрия (ДДС)	40	2.12	36
Додецилбензолсульфонат (ДБС)	14.8-17.0	0.42	35

Примечание. n – количество атомов углерода, m – степень оксиэтилирования.

ТАБЛИЦА 2

Изменение эффективной вязкости ВУС на основе смесей ПАВ при содержании основного вещества НФ 1 %

ПАВ	Эффективная вязкость η , Па · с, при концентрациях, %				
	0.1	0.3	0.5	0.8	1.0
Неионогенные					
С-5	0.73	0.67	0.60	0.85	1.30
ОП-10	1.06	0.93	0.80	1.2	1.46
Triton-45	0.93	0.83	0.75	0.98	–
Triton-100	0.80	0.60	1.10	–	–
Triton-305	0.73	0.80	0.75	0.9	1.20
Oleox-5	0.92	0.95	0.99	1.03	1.12
Stearox-920	0.80	1.72	–	–	–
ОС-20	0.93	0.89	0.86	0.80	0.74
Brij-30	0.66	0.66	–	–	–
Rokanol	0.86	0.70	0.53	–	–
Анионоактивные					
Стеарат натрия	–	1.39	1.22	0.92	1.4
ДДС	0.70	0.60	–	–	–
ДБС	0.60	0.50	–	–	–

от 0.1 до 1.0 % на массу угля в суспензии. Механоактивацию проводили в фарфоровом барабане вместимостью 2 дм³ на лабораторной шаровой мельнице. Исходный размер частиц угля не превышал 2 мм. Время помола составляло 40 мин.

Основные реологические свойства определяли методом ротационной вискозиметрии с использованием прибора Rheotest-2 и измерительной системы S/S2 (коаксиальные гладкие цилиндры) в диапазоне скоростей сдвига $D_r = 1.0-437.4 \text{ с}^{-1}$.

Стабильность ВУС определяли в мерном цилиндре вместимостью 0.1 дм³. Стабильными считались системы, которые не расслаивались в течение длительного времени. Появление осадка сигнализировало о нарушении стабильности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами исследовано влияние смесей ПАВ на стабильность и реологические свойства ВУС. Системы с вязкостью свыше 1.5 Па · с в работе не рассматривались. Результаты представлены в табл. 2.

Видно, что оптимальной способностью снижать вязкость ВУС обладают Triton-45,

Triton-100, Triton-305 и С-5, а также ДДС и ДБС. Остальные реагенты при низких концентрациях гораздо хуже снижают вязкость ВУС. Установлено, что через 7 сут практически все суспензии расслаиваются и не восстанавливаются. Исключение составляют ВУС, приготовленные с добавкой таких реагентов, как Triton-45, Triton-100, Triton-305, С-5, ДДС и ДБС. В этих суспензиях не наблюдается образование осадка, они в меру жидкие и отличаются высокой стабильностью (30 сут), что дает возможность применять их в технологических процессах при подготовке к непосредственному сжиганию в теплогенерирующих установках.

Как следует из данных табл. 2, вязкость ВУС зависит от природы и концентрации ПАВ. При этом изменения вязкости носят колебательный характер, т. е. при определенной эффективной концентрации реагента ВУС проявляет оптимальные реологические свойства. Такое поведение может быть связано со структурой реагента. Частицы дисперсной фазы имеют физико-химически и энергетически неоднородную поверхности, т. е. для них характерна лиофильно-лиофобная мозаичность. По этой причине прочность контактов

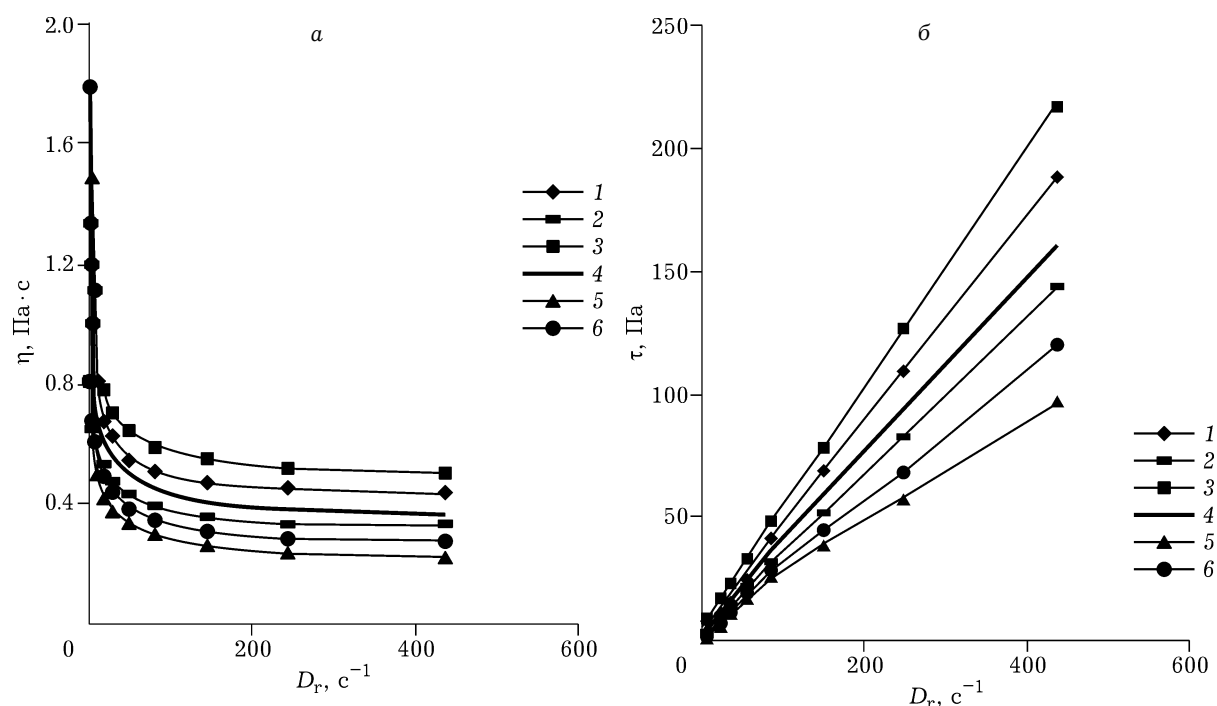


Рис. 1. Кривые вязкости (а) и течения (б) ВУС, приготовленных с добавкой НП АВ и АПАВ в концентрации 0.3 %: 1 – Triton-45, 2 – Triton-100, 3 – Triton-305, 4 – С-5, 5 – ДБС, 6 – ДДС.

между частицами угля в дисперсионной среде может различаться на несколько порядков, в зависимости от того, на каких участках поверхности происходит адсорбция дифильных молекул ПАВ [9].

Поверхность угля представлена гидрофильными и гидрофобными участками, иными словами гетерогенная. Функциональные группы на органической и минеральной составляющей обуславливают гидрофильность угля, а циклические ароматические структуры и алкильные заместители – его гидрофобность. Гидрофобные частицы угля в водной среде агрегируются, в результате возрастает вязкость и снижается стабильность ВУС. Адсорбционное модифицирование поверхности частиц угля дифильными молекулами ПАВ позволяет повысить их гидрофильность и исключить взаимодействие по гидрофобным участкам [10].

Следует отметить, что динамическая вязкость ВУС сильнее всего снижается в том случае, когда содержание ПАВ превышает критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). Таким образом, представленные ПАВ проявляют свою эффективность в разжижении ВУС при сверхмицеллярных концентрациях, что может быть связано с раз-

личием в физико-химических свойствах ПАВ до и после ККМ.

На основании данных табл. 3 можно построить ряд, в котором эффективность ПАВ снижать вязкость ВУС уменьшается: ДБС > ДДС > Triton-45 > Triton-100 > Triton-305 > С-5 > ОП-10, Rokanol > стеарат натрия, Stearox-920. Анионоактивные ПАВ обладают более высокой, по сравнению с неионогенными ПАВ, разжижающей способностью за счет наличия функциональных сульфогрупп (SO_3^-), которые обеспечивают формирование двойного электрического слоя на границе раздела фаз уголь – вода и предотвращают агрегацию частиц угля.

В технологии ВУС критическое значение имеет зависимость напряжения сдвига и вязкости от скорости сдвига, поскольку такие системы могут поддаваться различного рода механическим воздействиям (гомогенизация, перекачивание по трубам, распыление). Из данных рис. 1 следует, что вязкость снижается по мере возрастания скорости сдвига. При скорости сдвига $D_r = 145.8 \text{ s}^{-1}$ кривые вязкости начинают стремиться к ньютоновским, что соответствует предельному разрушению структуры. Наименьшей вязкостью обладают систе-

мы ВУС в сочетании НФ с ДБС, а максимальной – НФ с Triton-305. На рис. 2 кривые течения демонстрируют увеличение прочности суспензий с возрастанием скорости сдвига. Анализ влияния скорости сдвига на текучесть показал, что наиболее прочная структура ВУС наблюдалась в сочетании НФ с Triton-305, а наименее прочная – НФ с ДБС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние анионоактивных и неионогенных ПАВ на реологические характеристики водоугольных суспензий. Установлено, что динамическая вязкость ВУС сильнее всего снижается в том случае, когда содержание ПАВ, независимо от их природы, превышает критическую концентрацию мицеллообразования. Выявлено, что анионоактивные ПАВ обладают наиболее высокой разжижающей способностью по сравнению с неионогенными. Среди анионоактивных ПАВ наиболее эффективны ДДС и ДБС, среди неионо-

генных ПАВ – Triton-45, Triton-100, Triton-305 и С-5. С экономической точки зрения наиболее выгодно использовать пластификаторы ДБС и ДДС, поскольку уже при концентрации 0.1 % в составе комплексной добавки к ВУС они обеспечивают низкую вязкость (0.6 и 0.7 Па·с соответственно) и высокую стабильность (до 30 сут).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Franco A, Diaz A. R. // Energy. 2009. Vol. 34. P. 348–354.
- 2 Bezdek R. H., Wendling R. M. // Energy Policy. 2013. Vol. 54. P. 104–112.
- 3 Крейнин Е. В. // Уголь. 2003. № 5. С. 45–48.
- 4 Макаров А. С., Савицкий Д. П., Егурнов А. И. // Совр. наука. 2011. Т. 6, № 1. С. 16–20.
- 5 Ходаков Т. С., Горлов Е. Г., Головин Г. С. // Химия тв. топлива. 2005. № 6. С. 15–32.
- 6 Мурко В. И., Федяев В. И., Хамяляйнен В. А. Физико-технические основы водоугольного топлива. Кемерово: Кузбассвуиздат, 2009. с. 187.
- 7 Savitskii D. P. // Solid Fuel Chem. 2013. Vol. 47, No. 1. P. 39–42.
- 8 Богданова Ю. Г., Должикова В. Д., Сумм Б. Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41, № 3. С. 199–201.
- 9 Урьев Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980. С. 211–216.

