

Т.Н. Димитрюк, Д.П. Савицкий, А.С. Макаров

ВЛИЯНИЕ ЭФИРОВ ЦЕЛЮЛЛОЗЫ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТАБИЛЬНОСТЬ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ УГЛЯ

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского Национальной академии наук Украины
бульв. Академика Вернадского, 42, Киев, 03142, Украина, E-mail: tanjadymytrjuk@gmail.com*

Исследованы реологические свойства водно-этанольных суспензий угля, стабилизированных высокомолекулярными соединениями, в качестве которых были использованы эфиры целлюлозы: 2-гидроксиэтилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза, метил-2-гидроксиэтилцеллюлоза. Показано влияние молекулярной массы гидроксипропилцеллюлозы на реологические свойства суспензий. Установлено, что при использовании в качестве стабилизатора 2-гидроксиэтилцеллюлозы суспензии обладают наименьшей вязкостью и наибольшей стабильностью.

Ключевые слова: водно-этанольные суспензии угля, структурообразование, стабильность суспензий, эфиры целлюлозы, реологические свойства

ВВЕДЕНИЕ

Топливные дисперсные системы (ТДС) на основе природных углей вызывают широкий промышленный интерес, который связан с их применением в энергетике. Наиболее распространенными из них являются высококонцентрированные водоугольные суспензии (ВУС), преимущества которых по сравнению с исходным углем описаны в ряде работ [1–3]. Качество ТДС на основе природных углей определяется их теплотворной способностью, реологическими свойствами и стабильностью. Повышение теплотворной способности суспензионного угольного топлива возможно за счет введения в состав дисперсионной среды жидких органических отходов спиртовых, нефтеперерабатывающих, фармацевтических, полимерных, биотопливных производств.

Однако поверхностные явления на границе раздела фаз уголь-вода и уголь-органическая жидкость проявляются по-разному, что приводит к различиям в их реологическом поведении, а также стабильности суспензий. К примеру, повышение динамической вязкости суспензий угля не позволяет проводить сжигание таких дисперсных систем факельным способом, а снижение стабильности в результате осаждения частиц угля в дисперсионной среде приводит к невозможности длительного хранения в цистернах.

Согласно методам регулирования структурно-реологических свойств высококонцентрированных дисперсных систем, получение качественных суспензий угля возможно при достижении бимодального гранулометрического состава частиц и механохимической обработке угля во время помола в присутствии химических реагентов. Реагенты, применяемые в технологии ТДС, можно разделить на два класса: диспергаторы – вещества, способствующие диспергированию и снижению вязкости, а также стабилизаторы – вещества, способствующие стабилизации. В зависимости от содержания и молекулярной массы химических реагентов будут изменяться реологические свойства суспензий угля. В настоящей работе изучается изменение реологических свойств суспензий угля, стабилизированных эфирами целлюлозы в водно-спиртовой дисперсионной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве дисперсной фазы высококонцентрированных угольных суспензий применялся уголь начальной стадии метаморфизма – бурый (Б) и конечной стадии метаморфизма – антрацит (А). Технический и элементный анализ углей представлен в таблице 1.

Помол исходного угля проводили керамическими шарами в фарфоровом барабане вместимостью 1 дм³ в шаровой

мельнице. Гранулометрический состав суспензий определяли с помощью набора сит СЛМ-200. С целью исключения влияния гранулометрического состава на реологическое поведение суспензий все порошки имели одинаковое распределение частиц по размерам: 250–160 мкм – 40 %, 160–100 мкм – 20 %, 100–63 мкм – 5 %, 63–40 мкм – 32 %, < 40 мкм – 3 %. Структурно-сорбционные

характеристики угля порошка (таблица 2): удельная поверхность (S_v , м²/г), удельный объем пор (V_{pore} , см³/г) и эффективный диаметр пор (d_{pore} , нм) были определены методом Брунауэра-Эммета-Теллера, по данным низкотемпературной адсорбции азота (77 К) на анализаторе удельной поверхности Quantachrome Autosorb.

Таблица 1. Технический и элементный анализ углей

Марка угля	Технический анализ, масс. %			Элементный состав, % на <i>daf</i>				
	W^a	A^d	V^{daf}	C	H	N	O	S
Б	51.0	20.0	48.5	70.1	5.0	1.2	19.7	4.0
А	3.2	5.8	7.5	95.6	2.1	0.4	1.2	0.7

V^{daf} – выход летучих веществ, W^a – влажность угля, A^d – зольность угля, *daf* – % на горючую массу

Таблица 2. Структурно-сорбционные характеристики углей

Марка угля	ρ , г/см ³	$S_{уд}$, м ² /г	V_{pore} , см ³ /г	d_{pore} , нм
Б	1.12	~ 6	0.049	153.8
А	1.78	~ 9	0.022	4.7

В качестве дисперсионной среды применяли технический этанол (содержание воды 10 %) со следующими физическими характеристиками: плотность – 0.789 г/см³, динамическая вязкость – 1.20 мПа·с, диэлектрическая проницаемость – 25.0, поверхностное натяжение – 22.75 мДж/м².

В качестве диспергаторов при механоактивации угля в этаноле использовали неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ): полиэтиленгликолевый эфир моноэтаноламида (С-5), монооктилфениловый эфир полиэтиленгликоля (Т-Х45), моноалкилфениловый эфир полиэтиленгликоля на основе полимердистиллята (ОП-10), оксиэтилированный нонилфенол (АФ). Выбор диспергаторов данного класса обусловлен тем, что в ряду низших алифатических спиртов ряда этанол-бутанол роль электрокинетического фактора устойчивости частиц угля ослабевает [4], следовательно, ионогенные ПАВ будут малоэффективными.

Как стабилизаторы водно-этанольных суспензий (ВЭС) антрацита и бурого угля были использованы следующие эфиры целлюлозы (фирма Sigma-Aldrich): гидроксипропил-целлюлоза (ГПЦ), 2-гидроксиэтилцеллюлоза (2-ГЭЦ), метил-2-гидроксиэтилцеллюлоза

(М-2-ГЭЦ). Структурные формулы стабилизаторов приведены на рис. 1. Реагенты диспергаторы и стабилизаторы добавляли в суспензию в расчете на массу угля.

Реологические параметры суспензий: сдвиговое напряжение (σ , Па) и вязкость (η , Па·с) определяли методом ротационной вискозиметрии на приборе Rheotest RV2 с помощью измерительной системы, состоящей из гладких коаксиальных цилиндров (S/S_2) при различной скорости сдвига (γ , с⁻¹). Значения максимальной (η_{max}), эффективной (η_{ef}) и минимальной вязкости (η_{min}) определяли при $\gamma = 1.0, 9.0$ и 437.4 с⁻¹ соответственно. Стабильность спиртоугольных суспензий (St, сутки) определяли в мерном цилиндре $V = 100$ дм³. Чем дольше суспензии оставались гомогенными, без образования осадка и жидкой прослойки дисперсионной среды над ним, тем выше была их стабильность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реологические характеристики суспензий в основном определяются концентрацией твердой фазы, ее гранулометрическим составом и формой частиц, а также характером межчастичных взаимодействий. Интенсивность взаимодействий между частицами зависит от

природы дисперсной фазы и дисперсионной среды. В случае применения химических реагентов для регулирования реологических свойств и стабилизации суспензий весьма важным фактором считается природа, концентрация и молекулярная масса вещества. Поэтому на первом этапе работы определяли наиболее эффективный реагент-диспергатор, который способствовал получению спиртоугольных суспензий (СПС) с максимальной концентрацией дисперсной фазы (C_T , масс. %) и минимальной вязкостью. Согласно данным табл. 3, наименьшей эффективной вязкостью характеризуются суспензии при содержании реагента-диспергатора 0.5 %, независимо от его природы. При меньших концентрациях реагента защитный адсорбционный слой ПАВ вокруг частиц угля в дисперсионной среде, по-видимому, не предотвращает образование коагуляционных контактов между ними. Повышение же концентрации реагента способствует связыванию молекул дисперсионной среды. Поскольку спиртоугольные суспензии, полученные с добавлением диспергатора С-5, характеризуются наименьшей вязкостью по сравнению с остальными реагентами, дальнейшие исследования проводились именно с его применением.

Кривые течения водно-этанольных суспензий на основе антрацита (рис. 2 а) и бурого угля (рис. 2 б) имеют вид, характерный для псевдопластических жидкостей. При этом СПС, полученные с применением диспергатора С-5, также характеризуются меньшими сдвиговыми напряжениями, как и вязкостью, во всем исследуемом диапазоне скоростей сдвига по сравнению с остальными реагентами. Такая

зависимость указывает на снижение прочности структуры суспензий в ряду реагентов С-5 < ОП-10 < Т-Х45 < АФ. Следует отметить, что применение диспергатора С-5 хотя и позволяет получать ВЭС с достаточно высокой концентрацией дисперсной фазы и приемлемой вязкостью, однако не дает возможности длительно хранить такое топливо – расслоение происходит в течение суток.

Для повышения стабильности в состав ВЭС вводилось вещество-стабилизатор, влияние молекулярной массы которого на вязкость и стабильность суспензий изучалось на примере гидроксипропилцеллюлозы. Совместное введение в состав ВЭС диспергатора С-5 (0.5 %) и стабилизатора ГПЦ позволило получить суспензии со следующими характеристиками (табл. 4). Полученные данные указывают на повышение стабильности ВЭС с увеличением молекулярной массы полимера. Концентрация стабилизатора, при которой СПС характеризуются наивысшей стабильностью, составляет $5 \cdot 10^{-3}$ %. Повышение концентрации стабилизатора приводит к возрастанию вязкости выше значений, допустимых в технологии ТДС [5]. Стабилизирующая способность полимера в составе ВЭС объясняется формированием определенной структуры дисперсной системы, которая способствует удержанию молекул дисперсионной среды в объеме суспензии, а также предотвращает седиментацию частиц угля [6, 7]. Кривые течения ВЭС на основе антрацита (рис. 3 а) и бурого угля (рис. 3 б) характеризуются увеличением напряжения сдвига по мере роста молекулярной массы ГПЦ в диапазоне скоростей сдвига $\dot{\gamma} = 1.0 - 437.4 \text{ с}^{-1}$.

Таблица 3. Влияние природы и концентрации диспергатора на динамическую вязкость водно-этанольных суспензий угля

Марка угля	Концентрация диспергатора, %	Марка диспергатора			
		Т-Х45	ОП-10	АФ	С-5
		$\eta_{св}$ Па·с			
Б ($C_T = 45 \%$)	0.1	1.34	1.46	2.6	1.20
	0.5	0.95	1.20	1.8	0.67
	1.0	2.10	2.25	3.4	1.80
А ($C_T = 62 \%$)	0.1	1.25	1.32	1.7	1.10
	0.5	0.92	0.94	2.6	0.90
	1.0	1.70	2.20	3.8	1.22

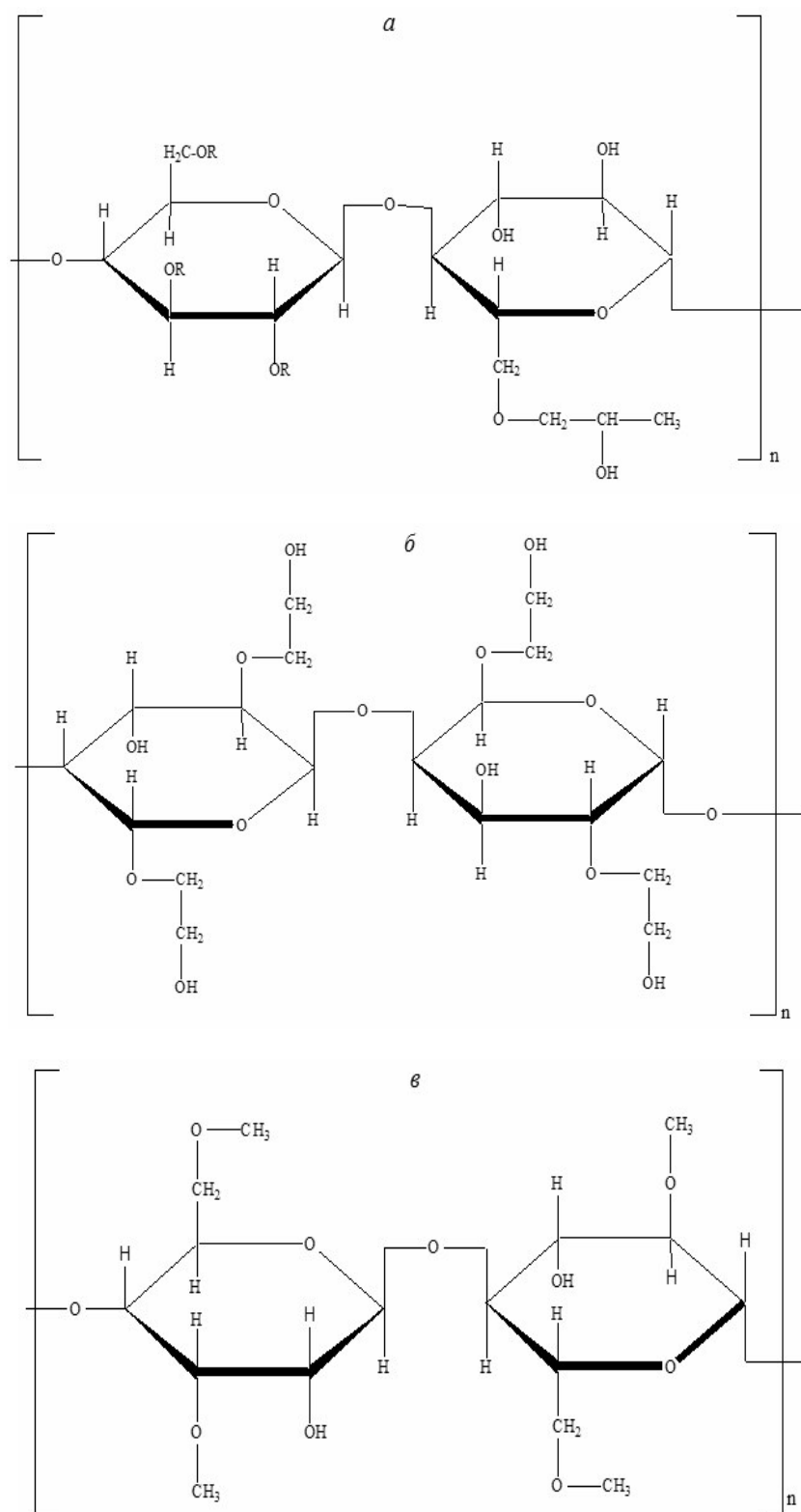


Рис. 1. Структурные формулы эфиров целлюлозы: *a* – гидроксипропилцеллюлоза, *b* – 2-гидроксиэтилцеллюлоза, *v* – метил-2-гидроксиэтилцеллюлоза

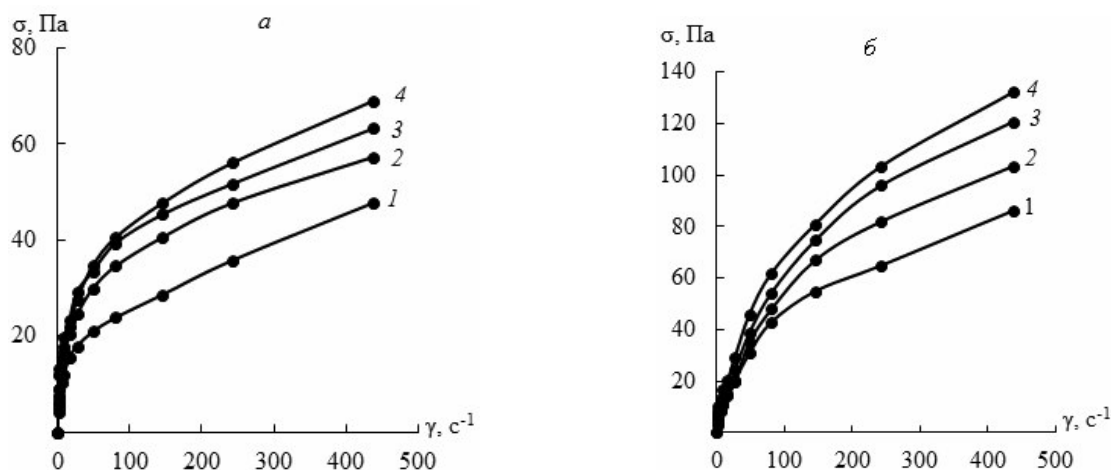


Рис. 2. Кривые течения водно-этанольных суспензий антрацита (а) и бурого угля (б) с различными диспергаторами: 1 – С-5; 2 – ОП-10; 3 – Т-Х45; 4 – АФ

Таблица 4. Влияние молекулярной массы и концентрации стабилизатора гидроксипропилцеллюлозы на вязкость и стабильность водно-этанольных суспензий угля

Марка угля	Концентрация стабилизатора, %	Мг, Да					
		100 тыс.		370 тыс.		1 млн.	
		η_{ef} , Па·с	St, сутки	η_{ef} , Па·с	St, сутки	η_{ef} , Па·с	St, сутки
Б ($C_T = 45\%$)	0.001	0.9	1	1.0	2	1.2	3
	0.005	1.1	2	1.3	3	1.5	5
	0.010	1.7	2	1.9	3	2.5	–
А ($C_T = 62\%$)	0.001	0.9	0.8	0.9	1	1.1	2
	0.005	1.0	1	1.2	2	1.4	3
	0.010	1.3	1	1.6	2	2.1	3

С целью определения влияния природы стабилизатора на реологические свойства и стабильность ВЭС были приготовлены суспензии, в состав которых вводились такие полимеры как гидроксипропилцеллюлоза, 2-гидроксиэтилцеллюлоза, метил-2-гидроксиэтилцеллюлоза. Молекулярная масса полимеров составляла 1 млн. Да, а концентрация $5 \cdot 10^{-3}\%$, поскольку данные табл. 4 показали наиболее высокую эффективность данного состава. По эффективности стабилизировать ВЭС (табл. 5) исследуемые эфиры целлюлозы можно расположить в следующий ряд: 2-ГЭЦ > ГПЦ > М-2-ГЭЦ. Такая закономерность, по-видимому, связана со структурой реагентов-стабилизаторов. Общей чертой эффективной стабилизации ВЭС с помощью эфиров

целлюлозы является наличие оксиэтильных групп в их структуре.

В промышленности ТДС поддаются различным видам механических воздействий в весьма широком диапазоне скоростей сдвига, что может привести к загущению или потере текучести, поэтому нами были построены кривые течения (рис. 4) и вязкости (рис. 5) ВЭС, позволяющие проследить изменение указанных параметров в зависимости от приложенной нагрузки. Кривые течения имеют вид, характерный для псевдопластичных неньютоновских жидкостей. Наиболее интенсивное разрушение структуры ВЭС и падение вязкости происходит в диапазоне скоростей сдвига $\gamma = 1.0-16.2 \text{ c}^{-1}$. По превышению нагрузки $\gamma > 100 \text{ c}^{-1}$ ВЭС независимо от природы углей характеризуются выходом на участки ньютоновского течения,

когда имеет линейный характер зависимость вязкости от скорости сдвига, такое поведение подтверждает возможность применения ВЭС

для факельного сжигания в энергетических установках.

Таблица 5. Влияние природы стабилизатора на вязкость и стабильность водно-этанольных суспензий угля

Марка угля	Концентрация стабилизатора, %	ГПЦ		2-ГЭЦ		М-2-ГЭЦ	
		η_{ef} , Па·с	St, сутки	η_{ef} , Па·с	St, сутки	η_{ef} , Па·с	St, сутки
Б ($C_T = 45\%$)	0.001	1.2	1	0.7	1	2.5	–
	0.005	1.5	3	0.7	4	1.2	3
	0.010	2.5	–	1.8	5	3.8	–
А ($C_T = 62\%$)	0.001	1.2	2	0.9	1	3.2	–
	0.005	1.7	3	1.0	3	3.0	–
	0.010	3.2	–	1.8	4	3.8	–

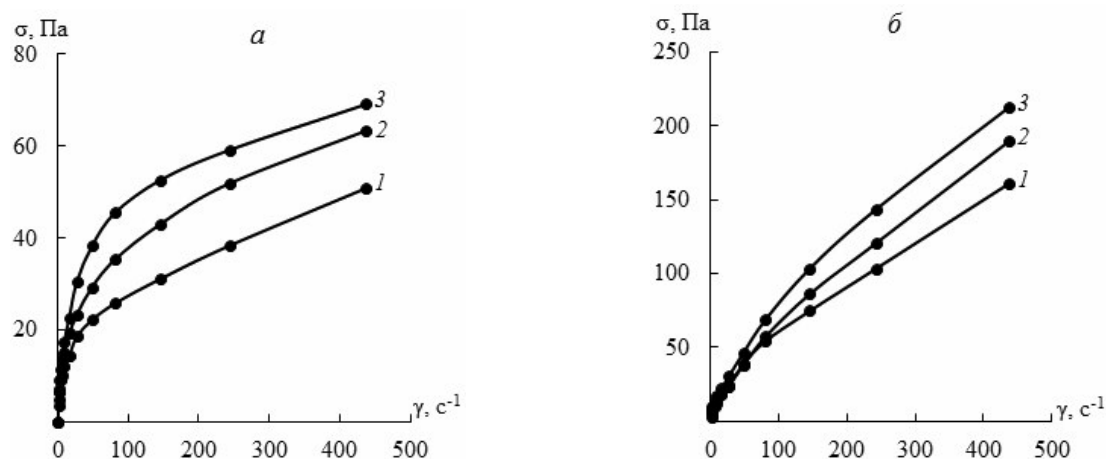


Рис. 3. Влияние молекулярной массы ГПЦ на течение водно-этанольных суспензий на основе антрацита (а) и бурого угля (б) при концентрации полимера 0.01 г/100 г угля: 1 – 100 тыс.; 2 – 370 тыс.; 3 – 1 млн. Да

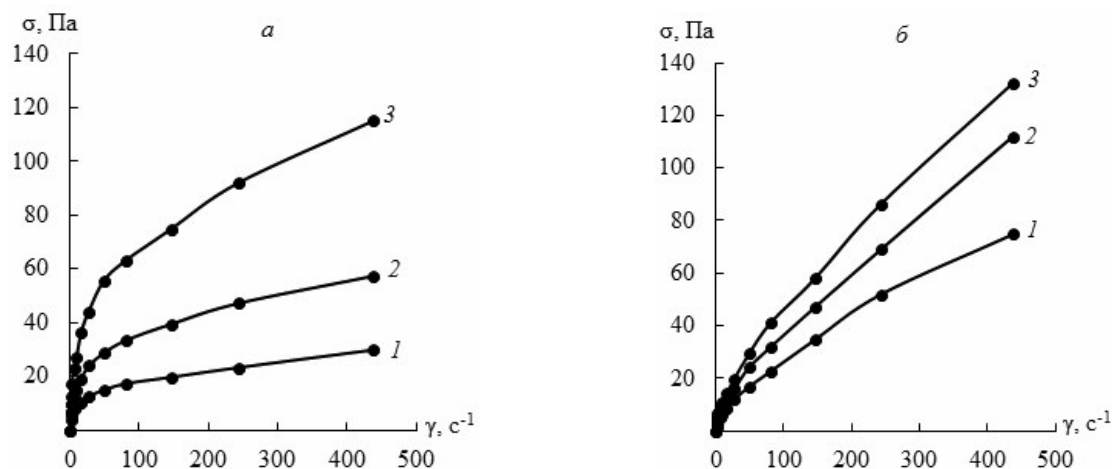


Рис. 4. Кривые течения водно-этанольных суспензий на основе антрацита (а) и бурого угля (б), при концентрации полимера 0.005 г/100 г угля: 1 – 2-ГЭЦ; 2 – ГПЦ; 3 – М-2-ГЭЦ

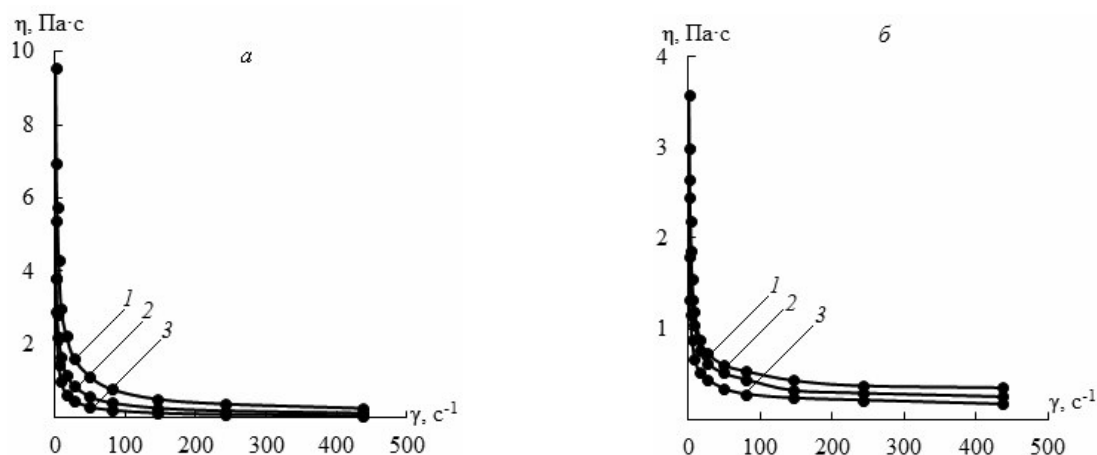


Рис. 5. Кривые вязкости водно-этанольных суспензий угля на основе антрацита (а) и бурого угля (б), при концентрации полимера 0.005 г/100 г угля: 1 – М-2-ГЭЦ; 2 – ГПЦ; 3 – 2-ГЭЦ

ВЫВОДЫ

Получены высококонцентрированные водно-этанольные суспензии на основе бурого угля и антрацита с концентрацией дисперсной фазы 45 и 62 %. Установлен наиболее эффективный понизитель вязкости водно-этанольных суспензий угля, который принадлежит к классу полиэтиленгликолевых

эфиров моноэтаноламида. Выяснено, что получение стабильных водно-этанольных суспензий угля возможно за счет применения высокомолекулярных веществ из класса эфиров целлюлозы. Доказана возможность получения стабильных на протяжении недели водно-этанольных суспензий угля за счет применения 2-гидроксиэтилцеллюлозы.

Вплив етерів целюлози на реологічні властивості і стабільність водо-етанольних суспензій вугілля

Т.М. Димитрюк, Д.П. Савіцький, А.С. Макаров

Інститут колоїдної хімії і хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України
бульв. Академіка Вернадського, 42, Київ, 03142, Україна, tanjadymytrjuk@gmail.com

Досліджені реологічні властивості водо-етанольних суспензій вугілля, стабілізованих такими хімічними реагентами: гідроксипропілцелюлоза, 2-гідроксіетилцелюлоза, метил-2-гідроксіетилцелюлоза. Показано вплив молекулярної маси гідроксипропілцелюлози на реологічні властивості суспензій. Встановлено, що при використанні 2-гідроксіетилцелюлози суспензії мають найменшу в'язкість і найбільшу стабільність.

Ключові слова: водо-етанольні суспензії вугілля, структуроутворення, стабільність суспензій, етери целюлози, реологічні властивості

The influence of cellulose ethers on rheological properties and stability of water-ethanol coal suspensions

T.N. Dymytriuk, D.P. Savitskyi, A.S. Makarov

Dumanskii Institute of Colloid and Water Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
42 Vernadskogo Blvd., Kyiv, 03142, Ukraine, tanjadymytrjuk@gmail.com

The rheological properties of coal water-ethanol suspensions stabilized with cellulose ethers high molecular mass have been investigated. For stabilization following chemicals were used: hydroxypropyl cellulose, 2-hydroxyethyl cellulose, methyl 2-hydroxyethyl cellulose. The influence of molecular mass of hydroxypropyl cellulose on suspensions rheological properties has been shown. The application of 2-hydroxyethyl cellulose as stabilizer has been found to give suspensions with the least viscosity and the highest stability.

Keywords: water-ethanol suspensions, structure formation, stability of suspensions, cellulose ethers, rheological properties

ЛИТЕРАТУРА

1. Головин Г.С., Горлов Е.Г., Лapidус А.Л. Спиртоводоугольные суспензии – новый вид транспортабельного экологически чистого топлива // Российский химический журнал. – 1994. – № 5. – С. 66–69.
2. Savitskii D.P., Sadovskii D.Yu. Rheological properties of alcohol-coal suspensions based on Ukrainian coals of different ranks // *Solid Fuel Chem.* – 2014. – V. 48, N 3. – P. 12–20.
3. Savitskii D.P. Rheological properties of alcohol-coal slurries // *Colloid J.* – 2014. – V. 76, N 2. – P. 188–192.
4. Беденко В.Г. Влияние полярности дисперсионной среды на реологические свойства и устойчивость суспензий каменного угля // Химия твердого топлива. – 1986. – № 6. – С. 114–117.
5. Мурко В.И., Федяев В.И., Хамяляйнен В.А. Физико-технические основы водоугольного топлива. – Кемерово: Кузбассвуиздат, 2009. – 187 с.
6. Napper D.H. Polymeric stabilization of colloidal dispersions. – Academic Press: London, 1984. – 428 p.
7. Баран А.А. Стабилизация дисперсных систем водорастворимыми полимерами // Успехи химии. – 1985. – Т. 54, № 7. – С. 1100–1126.

REFERENCES

1. Golovin G.S., Gorlov E.G., Lapidus A.L. Alcohol-water-coal slurries – a new type of transportable clean fuel. *Russian Chemical Journal*. 1994. **5**: 66. [in Russian]
2. Savitskii D.P., Sadovskii D.Yu. Rheological properties of alcohol-coal suspensions based on Ukrainian coals of different ranks. *Solid Fuel Chem.* 2014. **48**(3): 12.
3. Savitskii D.P. Rheological properties of alcohol-coal slurries. *Colloid J.* 2014. **76**(2): 188.
4. Bedenko V.G. Influence of polarity dispersion medium on the rheological properties and stability of suspensions of coal. *Solid Fuel Chemistry*. 1986. **6**: 114. [in Russian].
5. Murko V.I., Fedjaev V.I., Hamjalajnen V.A. *Physical and technical aspects of coal-water fuel.* (Kemerovo: Kuzbassvuzizdat, 2009). [in Russian].
6. Napper D.H. *Polymeric stabilization of colloidal dispersions.* (London: Academic Press, 1984).
7. Baran A.A. Stabilization of water-soluble polymers dispersed systems. *Uspekhi Khimii*. 1985. **54**(7): 1100. [in Russian].

Поступила 23.03.2015, принята 24.11.2015