

УДК 532.135 +544.77

Е.В. Макарова, А.С. Макаров, Д.П. Савицкий, Н.И. Боровик

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ АНТРАЦИТА

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского Национальной академии наук Украины
бульв. Академика Вернадского, 42, Киев, 03142, Украина, E-mail: makarova_katja@ukr.net

Исследованы реологические свойства высококонцентрированных водоугольных суспензий антрацита, стабилизированных водорастворимыми полимерами. Установлено, что при концентрации полимера 0.01 г/100 г угля суспензии обладают наименьшей вязкостью и наибольшей стабильностью. С увеличением концентрации вводимого полимера вязкость увеличивается, а стабильность уменьшается. Показано влияние молекулярной массы полимера на реологические свойства суспензий

Ключевые слова: водоугольные суспензии, структурообразование, стабильность, полимер, реологические свойства

ВВЕДЕНИЕ

В основу регулирования реологических свойств дисперсных систем положен процесс физико-химического воздействия на контактные взаимодействия между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой. В случае применения химических реагентов для регулирования реологических свойств дисперсных систем обычно имеет место адсорбционное модифицирование поверхности с проявлением электростатического и стерического факторов, влияющих на процессы структурообразования [1]. Применение химических реагентов приобретает особую роль также в процессах стабилизации дисперсных систем [2]. К дисперсным системам, в которых необходимо решить обе задачи: обеспечить максимальную текучесть и длительную устойчивость, относятся высококонцентрированные водоугольные суспензии (ВВУС). Применение таких суспензий направлено на решение проблем более эффективного использования природных углей в качестве топлива [3]. При получении ВУС на основе антрацита, как наиболее калорийного угля, неизбежно возникает проблема устойчивости в связи с осаждением частиц угля в дисперсионной среде из-за высокой плотности материала ($\rho = 1.5\text{--}1.9 \text{ г/см}^3$ [4]). В качестве стабилизирующих реагентов дисперсных

систем применяются водорастворимые полимеры и поверхностно-активные вещества [5].

Большое значение при использовании водорастворимых полимеров в качестве стабилизаторов имеет концентрационный фактор, поскольку функция полимера может изменяться в зависимости от его содержания в дисперсной системе: при различных концентрациях полимер может выступать в роли, как стабилизатора, так и коагулянта либо флокулянта. Согласно технологическим требованиям, ВУС должны обладать вязкостью не более 1.5 Па·с [4]. В связи с этим необходимо изучить, как влияет концентрация используемых полимеров и их молекулярная масса на стабильность и вязкость исследуемых водоугольных суспензий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью исследования влияния водорастворимых полимеров на реологические свойства ВУС были получены суспензии на основе антрацита с зольностью ($A^d = 5.4\%$) и концентрацией твердой фазы (C_T) равной 68%. При получении ВУС проводили механохимическую обработку угля методом мокрого помола в фарфоровом барабане вместимостью 2 дм³ на шаровой мельнице. Механоактивация угля происходила в дистиллированной воде с добавлением 1% от массы твердой фазы

диспергатора-пластификатора, в качестве которого использовали НФ – продукт конденсации нафталинсульфокислоты с формальдегидом и карбонатом натрия.

Как стабилизаторы ВУС на основе антрацита применяли следующие водорастворимые полимеры: ПАА – полиакриламид (ООО «ВИТА ХИМ», Россия, Дзержинск, ТУ 6-01-1049-92), ПВП – поливинилпирролидон (ОАО «Новочеркасский завод синтетических продуктов», ТУ 64-9-03-86), ПВС – поливиниловый спирт (ОАО «Невинномысский Азот», ТУ 6-05-05-190-87), Na-КМЦ – натрий карбоксиметилцеллозу (ЗАО «Карбокам-Пермь», ТУ №2231-002-50277563-2000). Молекулярная масса полимеров равна 95–100 тыс. Основные реологические параметры водоугольных суспензий: эффективную вязкость η (Па·с), напряжение сдвига τ (Па) и скорость сдвига D_t (с⁻¹) определяли на ротационном вискозиметре «Rheotest'2» с помощью коаксиальных гладких цилиндров измерительной системы S/S2 при скоростях сдвига $D_t = 1\text{--}437.4$ с⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследования реологического поведения высококонцентрированных водоугольных суспензий антрацита, стабилизированных водорастворимыми полимерами, установлено, что минимальная вязкость наблюдается у суспензий при концентрации полимера 0.01–0.02 г/100 г угля. При повышении концентрации полимера вязкость суспензий увеличивается. Такая закономерность характерна для всех систем,

независимо от природы вводимого полимера. Увеличение концентрации водорастворимого полимера (таблица) приводит к уменьшению стабильности (S_y) водоугольных суспензий на основе малозольного антрацита. В присутствии ПАА, ПВС и ПВП гидросуспензии антрацита агрегативно неустойчивы, быстро оседают и образуют рыхлые осадки. Так как макромолекулы этих полимеров в результате одновременной адсорбции на двух или нескольких частицах дисперсии связывает их в агрегаты полимерными мостиками, то, как следствие, на поверхности антрацита может происходить мостичная флокуляция с последующей потерей агрегативной, а потом и седиментационной устойчивости. При стабилизации Na-КМЦ водоугольные суспензии антрацита – седиментационно устойчивы до 15 суток, что возможно связано со стерической и электростатической стабилизацией. Особый характер действия Na-КМЦ в качестве полимера-стабилизатора обусловлен его более высоким, чем у остальных полимеров, сродством к дисперсионной среде и, следовательно, большей гидрофилизацией поверхности частиц угля, а также, вероятнее всего, и с полиэлектролитной природой полимера, в связи с чем стерическая стабилизация дополняется электростатической. Таким образом, возможно образование пространственной сетки с прочной фиксацией анизометричных гидрофилизированных высокодисперсных частиц угля без потери седиментационной устойчивости.

Таблица. Реологические характеристики (эффективная вязкость η , напряжение сдвига τ) и стабильность (S_y) водоугольных суспензий антрацита в присутствии водорастворимых полимеров

Стабилизатор	Концентрация стабилизатора, г/100 г угля	η , Па·с	τ , Па	S_y , сутки
ПАА	0.01	0.59	5.31	3.0
	0.03	0.95	8.55	2.0
	0.05	1.58	14.22	1.0
ПВС	0.01	1.46	13.14	2.0
	0.03	1.78	16.02	2.0
	0.05	2.28	20.52	1.0
ПВП	0.01	1.14	10.26	3.0
	0.03	1.42	12.78	2.0
	0.05	1.94	17.46	0.5
Na-КМЦ	0.01	0.90	8.10	15.0
	0.03	1.30	11.70	10.0
	0.05	2.12	19.08	8.0

При исследовании реологических свойств и процессов структурообразования в ВУС на основе антрацита наблюдаются участки резкого падения вязкости (рис. 1), которые указывают на разрушение структуры суспензий, и участки незначительного падения вязкости, характерные для течения суспензий с существенно разрушенной структурой. Помимо разрушения структуры, дополнительным фактором, снижающим вязкость суспензий с ростом напряжения сдвига, может быть ориентация анизометричных частиц угля в потоке. Кривые течения (рис. 2) имеют вид, характерный для псевдопластичных неньютоновских жидкостей, что связано с разрушением контактов между частицами в структуре. Структурообразование в суспензии следует понимать как установление коагуляционных контактов между частицами и их агрегатами. Следствием разрушения контактов частиц в структуре является усиление неньютоновского характера течения системы – переход от вязкопластичного к псевдопластичному (рис. 2), независимо от химической природы применяемого стабилизатора.

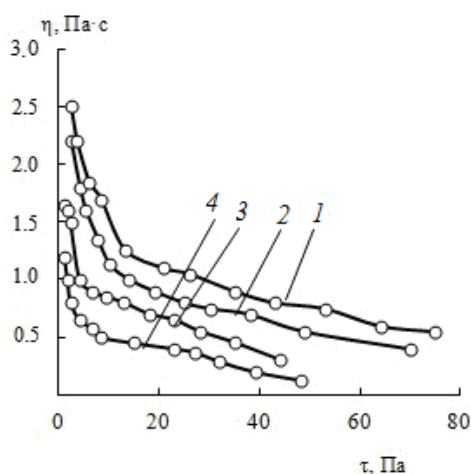


Рис. 1. Влияние напряжения сдвига (τ) на вязкость (η) ВУС антрацита при концентрации полимера 0.01 г/100 г угля: 1 – ПВС; 2 – ПВП; 3 – Na-КМЦ; 4 – ПАА

Как известно, стабилизирующее действие высокомолекулярных соединений возрастает по мере увеличения их молекулярной массы, иными словами, резкое возрастание устойчивости дисперсных систем достигается при тем меньшей концентрации в системе полимера, чем выше степень его полимеризации [2, 6]. Поскольку молекулярная

масса полимеров, как и их концентрация, играет весьма важную роль в процессах стабилизации дисперсных систем, было изучено реологическое поведение ВУС на основе антрацита, стабилизированного Na-КМЦ различной молекулярной массы.

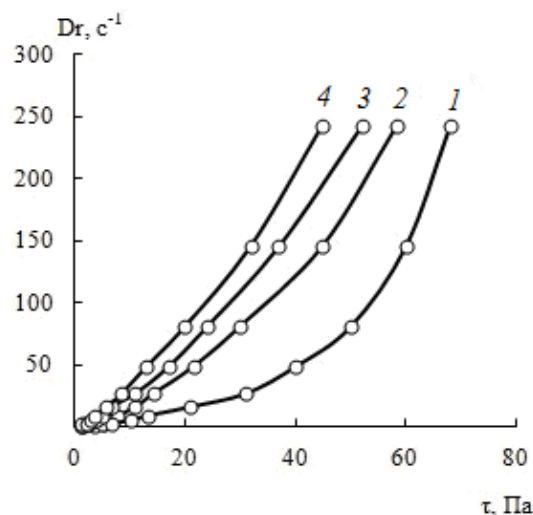


Рис. 2. Кривые течения ВУС антрацита при концентрации полимера 0.01 г/100 г угля: 1 – ПВС; 2 – ПВП; 3 – Na-КМЦ; 4 – ПАА

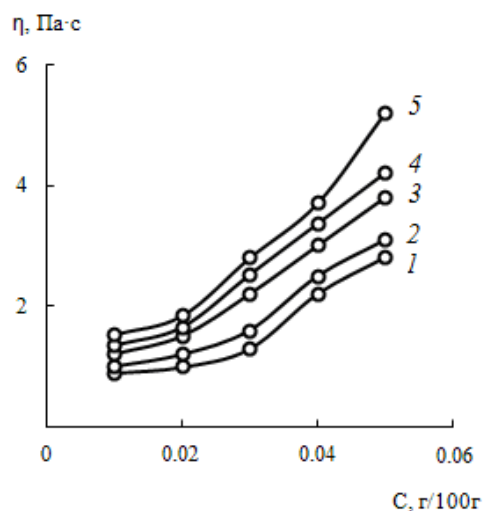


Рис. 3. Зависимость вязкости ВУС антрацита от концентрации Na-КМЦ со степенью полимеризации: $n = 500, 600, 700, 800$ и 1000 (1–5 соответственно)

Как видно из рис. 3, минимальная вязкость наблюдается у ВУС, стабилизированных Na-КМЦ при концентрации 0.01–0.02 г/100 г угля. При повышении концентрации Na-КМЦ в ВУС более 0.02 г/100 г угля вязкость дисперсной системы резко возрастает. С

повышением степени полимеризации (n), а следовательно, и молекулярной массы Na-КМЦ, добавленного в ВУС при одинаковых концентрациях полимера, вязкость суспензии увеличивается. Так, при стабилизации ВУС с помощью Na-КМЦ с $n = 500, 600, 700, 800, 1000$ и степени замещения гидроксильных групп карбоксиметильными в цепи (α) равной 85 %, концентрацией 0.01 г/100 г угля, вязкость гидросуспензии антрацита равна 0.90; 1.00; 1.20; 1.35 и 1.53 Па·с соответственно.

Если содержание Na-КМЦ при тех же n и α в водоугольной суспензии увеличить до 0.05 г/100 г угля, то вязкость системы составит 2.8, 3.1, 3.8, 4.2 и 5.2 Па·с, что недопустимо для технологии использования ВУС. Увеличение вязкости наблюдается при использовании всех образцов Na-КМЦ, независимо от степени полимеризации.

ВЫВОДЫ

На основании проведенных исследований по изучению влияния водорастворимых полимеров на реологические свойства водоугольных суспензий малозольного антрацита установлено, что при концентрации полимера, равной 0.01 г/100 г угля, системы имеют не только наименьшую вязкость, но и наибольшую стабильность. При повышении молекулярной массы и концентрации вводимого полимера вязкость суспензий увеличивается. В присутствии ПАА, ПВС и ПВП водоугольные суспензии антрацита агрегативно неустойчивы, быстро оседают и образуют рыхлые осадки. Напротив, использование Na-КМЦ препятствует коагуляции и придает суспензии повышенную устойчивость.

Вплив концентрації водорозчинних полімерів на реологічні властивості водовугільних суспензій антрациту

К.В. Макарова, А.С. Макаров, Д.П. Савицький, Н.І. Боровик

*Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України
бульв. Академіка Вернадського, 42, Київ, 03142, Україна, makarova_katja@ukr.net*

Досліджені реологічні властивості висококонцентрованих водовугільних суспензій антрациту, стабілізованих водорозчинними полімерами. Встановлено, що при концентрації полімера 0.01 г/100 г вугілля суспензії мають найменшу в'язкість і найбільшу стабільність. Із збільшенням концентрації введеного полімера в'язкість збільшується, а стабільність зменшується. Показано вплив молекулярної маси полімера на реологічні властивості суспензій.

Ключові слова: водовугільні суспензії, структуроутворення, стабільність, полімер, реологічні властивості

Influence of water-soluble polymers concentration on rheological properties of coal-water suspensions of anthracite

K.V. Makarova, A.S. Makarov, D.P. Savitskiy, N.I. Borovuk

*Dumanskii Institute of Colloid and Water Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
42 Vernadskogo Blvd., Kyiv, 03142, Ukraine, makarova_katja@ukr.net*

A study has been carried out on the rheological properties of highly concentrated coal-water slurries of anthracite stabilized with water-soluble polymers. It has been found that at the polymer concentration of 0.01 g/100 g of coal suspensions have lower viscosity and maximum stability. With increasing concentration of

polymer added the viscosity increases and the stability decreases. The influence has been shown of polymer molecular weight on the rheological properties of the slurries.

Keywords: *coal-water suspensions, structure formation, stability, polymer, rheological properties*

ЛИТЕРАТУРА

1. *Неппер Д.* Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. Пер. с англ. – Москва: Мир, 1986. – 415 с.
2. *Баран А.А.* Стабилизация дисперсных систем водорастворимыми полимерами // *Успехи химии.* – 1985. – Т. 54, № 7. – С. 1100–1126.
3. *Макаров А.С., Десяренко Т.Д., Олофінській Е.П.* Фізико-хімічні основи одержання високонцентрованих водовугільних суспензій // *Вісник АН УРСР.* – 1989. – № 2. – С. 66–75.
4. *Макарова К.В., Савицкий Д.П., Макаров А.С., Егурнов А.И.* Водоугольное топливо на основе антрацита // *Энерготехнологии и ресурсосбережение.* – 2010. – № 5. – С. 3–5.
5. *Савицкая Т.А., Певар Т.П., Гриншпан Д.Д.* Влияние водорастворимых полимеров на устойчивость и реологические свойства суспензий волокнистого активированного угля // *Коллоидный журнал.* – 2006. – Т. 68, № 1. – С. 93–99.
6. *Boylu F., Atesok G., Dincer H.* The effect of carboxymethyl cellulose (CMC) on the stability of coal-water slurries // *Fuel.* – 2005. – V. 84, N 2–3. – P. 315–319.

Поступила 26.02.2014, принята 02.04.2014