

А.С. МАКАРОВ, д-р техн. наук,
Д.П. САВИЦКИЙ, канд. хим. наук
(Украина, Киев, Институт коллоидной химии и химии воды),
А.И. ЕГУРНОВ, канд. техн. наук
(Украина, Днепропетровск, ЗАО "АНА-ТЕМС")

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ БУРОГО УГЛЯ

В условиях рационального использования угля в качестве топлива, в связи с экологическими проблемами, наиболее приемлемыми технологиями являются водоугольные суспензии (ВУС). Дисперсная фаза таких суспензий может состоять из углей различной степени метаморфизма, а дисперсионная среда из воды, спиртов, масла, а также жидких органических отходов различных производств. При этом суспензионное топливо должно быть стабильным и обладать необходимыми реологическими свойствами в зависимости от технологии сжигания, транспортировки и хранения. Регулирование реологических свойств суспензионного топлива обеспечивается химическими реагентами в сочетании с процессами механоактивации. Естественно, что выбор реагентов напрямую зависит от физико-химических свойств угля различной степени метаморфизма, а также дисперсионной среды [1-4].

В ряду метоморфизма наибольшее количество летучих веществ содержится в буром угле, что вызывает широкий интерес получения на основе этого угля высококонцентрированных водоугольных суспензий (ВУС).

Для получения ВУС применялся бурый уголь Б (ГХК "Александрияуголь" $A^d=20,2\%$) (табл. 1). Суспензии готовили методом механоактивации угля в дистиллированной воде с применением лигносульфоната натрия (ЛСТNa) различной молекулярной массы. Процесс механоактивации вели в фарфоровой планетарной мельнице рабочим объемом 2 дм³. С целью исключения влияния фактора дисперсности на эксперимент, суспензии получали с одинаковым гранулометрическим составом: 250-100 мкм – 3%; 100-50 мкм – 42%; 50-20 мкм – 15%; 20-5 мкм – 30%; 5-0 мкм – 10%. Основные реологические параметры суспензий: эффективная вязкость η (Па·с) и напряжение сдвига τ (Па) определяли на приборе "Rheotest-2", с помощью измерительной системы S/S₂ коаксиальных гладких цилиндров при различных скоростях сдвига D_r (с⁻¹).

Таблица 1

Технический и элементный анализ бурых углей
(ГХК "Александрияуголь")

Уголь марки Б	W ^a	A ^d	V ^{daf}	Содержание элементов, %				
				C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	O ^{daf}	S ^d
	55	20	52,3	72,3	4,4	0,9	20,2	2,2

Известно, что эффективная вязкость ВУС может значительно изменяться в зависимости от концентрации введенного реагента, который используется для получения текучих суспензий [5]. С целью установления этого фактора были получены ВУС на основе бурого угля с применением полимолекулярного ЛСТNa (производство ОАО "Котласский ЦБК" марка А. ТУ-2455-002-00281039-00), распределение по молекулярной массе приведено в (табл. 2).

Таблица 2

Фракционное распределение ЛСТNa по молекулярной массе	
Молекулярная масса фракций, а.е.м.	ЛСТNa, %
<1000	10
1000-5000	15
5000-10000	30
10000-20000	20
20000-50000	17
>50000	8

Эффективная концентрация ЛСТNa, при которой наблюдается хорошая текучесть и низкая вязкость ВУС на основе бурого угля концентрацией твердой фазы ($C_T=45\%$), составляет 0,5...1,5% (на массу твердого) (рис. 1). С повышением концентрации дисперсной фазы больше 50% для достижения необходимой текучести ВУС эффективная концентрация реагентов составляет 1...1,5%. Минимальные значения эффективной вязкости составляют 0,29 и 0,5 Па·с при $C_T=45\%$ и 50% соответственно. При концентрации ЛСТNa менее 0,5%, вязкость ВУС имеет высокие значения, что может быть связано с недостаточным количеством реагента для образования структурно-механического барьера против сцепления частиц угля в дисперсионной среде. При концентрации ЛСТNa больше 2% вязкость резко возрастает, что может быть обусловлено достижением критической концентрации мицеллообразования (ККМ) реагента, а также уменьшением концентрации дисперсионной среды водоугольной суспензии. В результате, сила связи между частицами твердой фазы ВУС возрастет, за счет появления новой фазы, лиофобно-лиофильные свойства которой значительно отличаться от таковых до ККМ [6].

Регулирование реологических свойств ВУС с помощью добавления ЛСТNa совместно с гидроксидом натрия показало, что происходит значительное снижение вязкости дисперсной системы с 0,5 Па·с при содержании ЛСТNa=1% до 0,3 Па·с при соотношении NaOH: ЛСТNa =1:9 и $C_T=50\%$ (рис. 1, кривая 2 и рис. 2, кривая 1). Повышение концентрации NaOH в составе добавки приводит к росту вязкости водоугольной суспензии на основе бурого угля. Так при соотношении NaOH:ЛСТNa =1:4 и NaOH:ЛСТNa =3:7 наименьшие значения эффективной вязкости составляют 0,4 и 0,6 Па·с соответственно (рис. 2).

Снижение вязкости ВУС при совместном введении ЛСТNa и NaOH, обусловлено несколькими причинами. Первая связана с тем, что органические и минеральные компоненты бурого угля имеют различные индексы твердости, поэтому в процессе механоактивации глинистые минералы измельчаются более

Екологія

интенсивно (особенно в присутствии NaOH). В результате этого мелкая фракция суспензии состоит в основном из глинистых частиц, а частицы органического происхождения составляют более крупную фракцию. Такой гранулометрический состав обеспечивает агрегативную и седиментационную устойчивость системы [7]. Вторая причина связана с переходом в жидкую среду водоугольных суспензий гуминовых веществ, в результате действия NaOH, которые также могут пластифицировать систему. Кроме того соединения, подобные лигносульфонатам, могут приобретать развернутую конформацию в щелочной среде, в оптимальной степени гидрофилизируя поверхность угля [8].

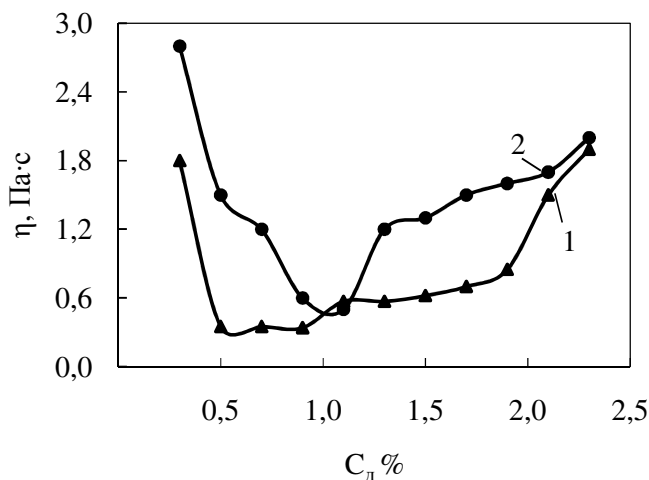


Рис. 1. Влияние концентрации ЛСТНа на реологические свойства ВУС на основе бурого угля при C_T равной: 1 – 45%; 2 – 50%

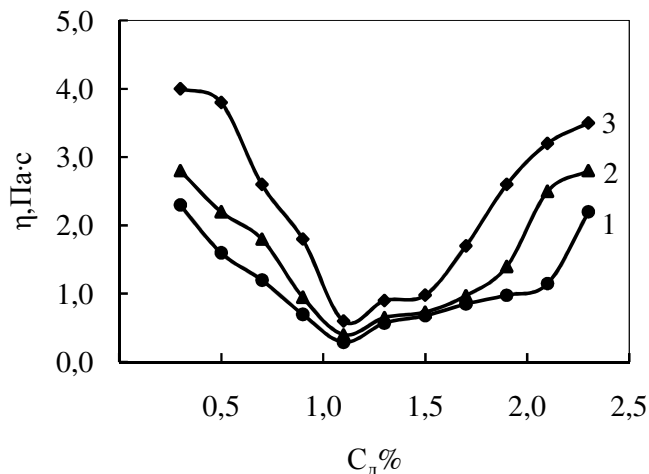


Рис. 2. Влияние концентрации ЛСТНа в сочетании с NaOH на реологические свойства ВУС ($C_T=50\%$) на основе бурого угля: 1 – NaOH:ЛСТНа = 1:9; 2 – NaOH:ЛСТНа = 1:4; 3 – NaOH:ЛСТНа = 3:7

Для установления влияния молекулярной массы ЛСТНа на реологические свойства ВУС на основе бурого угля, полимолекулярный реагент фракционировали методом ультрафильтрации. Полученные реологические характеристики

суспензий бурого угля указывают на то, что с повышением молекулярной массы лигносульфоната натрия сдвиговая прочность дисперсных систем возрастает (рис. 3). Для разрушения систем, содержащих высокомолекулярные фракции модификатора, необходимо приложить большее сдвиговое напряжение, чем для суспензий содержащих низкомолекулярные фракции, что указывает на формирование прочной коагуляционной структуры, в образовании которой берут участие длинноцепочечные фрагменты ЛСТНа, а также мицеллообразные структуры, защитные адсорбционные слои которых обладают повышенной вязкостью и прочностью [9]. Низкомолекулярные фракции <20000 а.е.м. обладают высокой диспергирующей способностью, но вязкость ВУС, содержащих низкомолекулярные фракции, возрастает со временем (табл. 3). Суспензии, модифицированные лигносульфонатом натрия и сульфированным меламинформальдегидом с молекулярной массой ≥ 50000 а.е.м., являются седиментационно и агрегативно устойчивыми, но вязкость таких дисперсных систем выше, чем в присутствии низкомолекулярных фракций. Оптимальными реологическими свойствами обладают суспензии, содержащие 5...10% высокомолекулярных фракций модификатора.

Диспергирующее действие низкомолекулярных фракций связано с проникновением молекул в поры, микротрещины, капилляры угольных частиц под влиянием механоактивации. Согласно эффекту Ребиндера, молекулы ПАВ, адсорбируясь на внутренних микроповерхностях, вызывают ускоренное диспергирование и пептизацию угольных частиц при механическом воздействии, и способствуют образованию высокодисперсной фракции, устойчивой к седиментации [10].

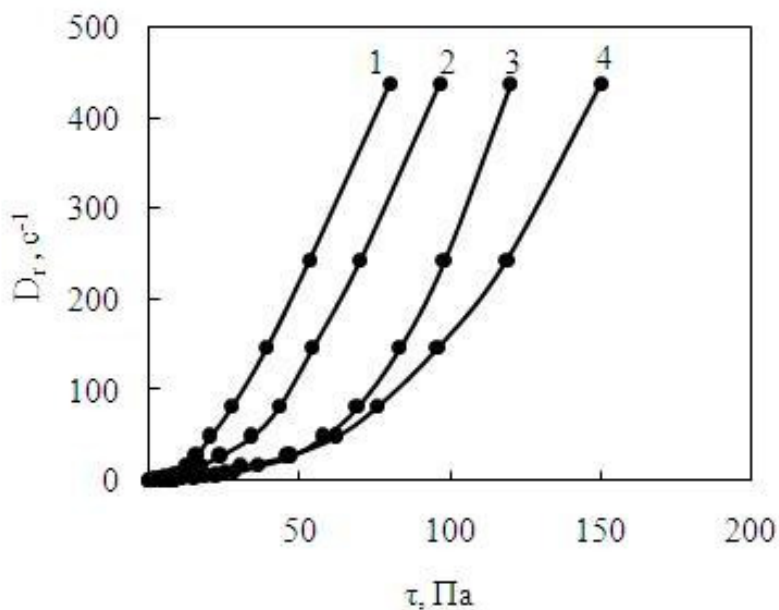


Рис. 3. Кривые течения ВУС на основе бурого угля ($C_T=55\%$) в присутствии ЛСТНа ($C_d=1\%$) с молекулярной массой:
1 – $M=1000$; 2 – $M=10000$; 3 – $M=50000$; 4 – $M > 50000$

Кинетика изменения вязкости ВУС на основе бурого угля ($C_T=55\%$) в присутствии лигносульфоната натрия различной молекулярной массы ($C_d=1\%$)

t, сутки	η , Па·с					
	M=1000	M=5000	M=10000	M=20000	M=50000	M>50000
0	1,17	1,40	1,60	2,23	3,10	3,60
3	2,30	1,80	1,72	2,40	3,10	3,61
5	2,80	2,00	1,78	2,67	3,15	3,62
7	3,20	2,50	1,80	2,90	3,40	3,65
15	3,50	2,70	2,50	2,98	3,42	3,70
20	4,20	3,20	2,60	3,24	3,45	3,72
30	4,40	3,22	2,62	3,27	3,45	3,75

Высокомолекулярные фракции выполняют роль стабилизаторов ВУС, преимущественно сорбируясь на поверхности угольных частиц и вытесняя короткие цепи низкомолекулярного модификатора, при этом проникновение в микротрещины угля во время измельчения становится маловероятным по сравнению с низкомолекулярными реагентами.

Применение полимолекулярных ЛСТНа сопутствует фракционированию реагентов во время механоактивации, в результате которого раствор обогащается короткоцепочечными молекулами, что способствует диспергированию и пластифицированию ВУС, а часть высокомолекулярных фрагментов адсорбируясь на поверхности частиц бурого угля обеспечивает стабилизацию дисперсной системы. Высокодисперсные фракции угольных частиц с защитными адсорбционными слоями также могут выполнять роль стабилизаторов по отношению к крупным частицам, препятствуя их коагуляции. Следовательно, для получения требуемого количества мелкодисперсной фракции ВУС необходимо в первую очередь применять низкомолекулярные реагенты, а для повышения седиментационной устойчивости – высокомолекулярные.

Список литературы

1. Высококонцентрированные водоугольные суспензии. Влияние модифицирования бурого угля на реологические свойства и эксплуатационные характеристики / **А.С. Макаров, А.И. Егурнов, Д.П. Савицкий и др.** // *Хімічна промисловість України*. – 2008. – №3. – С. 19-24.
2. Жидкое топливо на основе угольных шламов и бурого угля / **Д.П. Савицкий, А.И. Егурнов, А.С. Макаров и др.** // *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. – 2009. – №1. – С. 13-17.
3. **Ходаков Г.С., Горлов Е.Г., Головин Г.С.** Водоугольное топливо. Техноэкономические перспективы промышленного использования в период высоких цен на энергоносители // *Уголь*. – 2006. – №10. – С. 46-48.
4. **Морозов А.Г., Мосин С.И., Мурко В.И.** ВУТ в теплоэнергетике // *Теплоэнергетика*. – 2007. – №4. – С. 29-32.
5. Взаимодействие частиц дисперсной фазы в высококонцентрированных водоугольных суспензиях / **А.С. Макаров, А.И. Егурнов, С.Д. Борук и др.** // *Уголь Украины*. – 2005. – №11. – С. 37 – 39.
6. **Яхнин Е.Д.** О связи прочности дисперсной структуры с силами взаимодействия между ее элементами // *Докл. АН СССР*. – 1965. – Т.17, №1. – С. 152-155.

7. Дегтяренко Т.Д., Завгородний В.А., Васильев В.В. Свойства высококонцентрированных водоугольных суспензий с добавкой лигносульфоната и щелочного компонента // Химия твердого топлива. – 1988. – №3. – С. 81-85.
8. Лиштван И.И., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. – Минск: Наука и техника, 1976. – 264 с.
9. Mingsong Zhou, Xueqing Qiu, Dongjie Yang High-performance dispersant of coal-water slurry synthesized from wheat straw alkali lignin // Fuel Processing Technology. – 2007. – V.88, №.4 – P. 375-382.
10. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. – М.: Химия, 1980. – 320 с.

© Макаров А.С., Савицкий Д.П., Егурнов А.И., 2011

Надійшла до редколегії 04.05.2011 р.

Рекомендовано до публікації д.т.н. О.Д. Полуляхом