

© 2013 Кобітович О.М.¹, Савіцький Д.П.²¹ Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,² Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України**ВПЛИВ ЛІГНОСУЛЬФОНАТІВ НА РЕОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГІДРОСУСПЕНЗІЙ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ ВУГЛЕЗБАГАЧЕННЯ**

Проведено фракціонування лігносульфонатів і вивчено вплив їх молекулярної маси на реологічні характеристики гідросуспензій, приготовлених на основі відходів збагачення вугілля марки Г Донецького кам'яновугільного басейну. Встановлено залежність реологічних характеристик від тривалості зберігання таких суспензій.

Ключові слова: лігносульфонат, фракціонування, висококонцентрована гідросуспензія, в'язкість.

На сьогодні спостерігається зацікавленість у використанні природних компонентів рослинного та тваринного походження з метою одержання широкого асортименту цінних для народного господарства та промисловості продуктів. Так, водорозчинна похідна лігніну лігносульфонат – побічний продукт варки целюлози сульфитним способом [1] – є ефективною добавкою до висококонцентрованих шламовугільних суспензій. Уведення в таку систему певної хімічної добавки забезпечує стійкість та збереження необхідних реологічних характеристик шламовугільних суспензій.

Висококонцентровані водовугільні суспензії – відносно новий вид енергетичного палива, який уже широко використовується в Китаї, Японії, США та ін. [2 – 4]. Його перевагою є пожежо- та вибухобезпечність на всіх технологічних стадіях приготування та транспортування. Перспективною сировиною для створення такого палива є відходи вуглезбагачення. Використання гідросуспензій на основі відходів вуглезбагачення дозволить утилізувати шкідливі вугільні відходи та зменшити викиди в атмосферу нітроген, сульфур та карбон (II) оксидів.

Особливість лігносульфонатів – їх здатність розчинятися у воді, а також адсорбува-

тися на міжфазних границях. Це дає можливість використовувати лігносульфонати у промисловості як добавки, що регулюють певні властивості дисперсних систем. Молекули лігносульфонату, внаслідок дифільності будови, адсорбуються на поверхні частинок вугільних шламів, гідрофілізують її і збільшують спорідненість міжфазного шару з дисперсійним середовищем. Процеси, що відбуваються на границі розділу фаз, зумовлені фізико-хімічними властивостями контактуючих поверхонь. Тому метою роботи було дослідження впливу молекулярної маси лігносульфонату натрію та температури на реологічні характеристики гідросуспензій на основі вугільних шламів.

Методологічна частина

Для дослідження використовували лігносульфонати технічні порошкоподібні (ЛСТП) виробництва АО «Солікамскбумпром» м. Солікамськ, Росія, ТУ 2455-002-00281039-00. Лігносульфонат натрію (ЛСТНа) – натрієва сіль лігносульфонової кислоти, яка утворюється при сульфитній варці деревини. ЛСТНа являє собою порошок від світло-коричневого до темно-коричневого кольору (табл. 1).

Таблиця 1

Технічна характеристика лігносульфонатів порошкоподібних

Показник	Величина
Масова частка сухих речовин, %, не менше	92
pH водного розчину	4,5 – 5,5
Межа міцності при розтягуванні висушених зразків, МПа, не менше	0,69
Вологість, %, не більше	4,0
Масова частка золи до маси сухих речовин, %, не більше	18,0
Масова частка редуруючих речовин до маси сухих речовин, %, не більше	10,0

Розділення лігносульфонатів на високомолекулярну та низькомолекулярну фракції ґрунтувалося на тому, що високомолекулярна фракція адсорбується з розчину на гідрофільній поверхні (цемент, вапно), а низькомолекулярна фракція проявляє селективну здатність до адсорбції на неполярній поверхні (графіт, тваринне вугілля) [5].

Молекулярну масу розділених фракцій лігносульфонатів визначали віскозиметричним методом, в основі якого лежить здатність макромолекул підвищувати в'язкість розчину тим більше, чим вища молекулярна маса розчиненої речовини [6]. Розведенням вихідного розчину лігносульфонату натрію готували ряд розчинів різних концентрацій (С). Вимірювали час витікання води та досліджуваних розчинів за допомогою капілярного скляного віскозиметра ВПЖ-2 з діаметром 0,56 мм, постійна віскозиметра $K = 0,009196$, температура вимірювань 20°C . Визначали питому в'язкість за формулою

$$\eta_{\text{пит}} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0}$$

де τ_0 – час витікання води, с;

τ – час витікання розчину, с.

Будували графік залежності $\eta_{\text{пит}} = f(C)$ і визначали характеристичну в'язкість $[\eta]$, як початкову координату. Молекулярну масу фракції лігносульфонату розраховували за формулою

$$M^{\alpha} = [\eta] / K,$$

де K і α – константи, що характеризують полімергомологічний ряд.

Вихідним матеріалом для приготування висококонцентрованої шламовугільної суспензії з концентрацією твердої фази ($C_{\text{тв.ф.}}$) 65 % були відходи збагачення вугілля марки Г Донецького кам'яновугільного басейну із зольністю (A^d) 42,0 %.

Використовували подрібнені у повітряно-сухому стані відходи вугілля з розмірами частинок від 0 до 3 мм. Компоненти суспензії зважували на електронній вазі AD 200R (клас точності – 3; точність зважування – 0,001 г, абсолютна похибка зважування $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ г).

Одержання вугільної суспензії проводили за одностадійною схемою методом механоактивації у кульовому барабанному млині. Це передбачало одночасне завантаження до млина шламу, хімічної добавки, води та проведення подрібнення протягом певного

часу [7]. Кількість вугільних відходів та води визначалася розрахунковим шляхом за масою сухих вугільних відходів, так, щоб концентрація суспензії відповідала заданому значенню. Час подрібнення визначався емпірично за вмістом тонкої фракції (< 50 мкм). Концентрація твердої фази гідросуспензії визначалася згідно з ГОСТ 11074-81 висушуванням за температури 105°C .

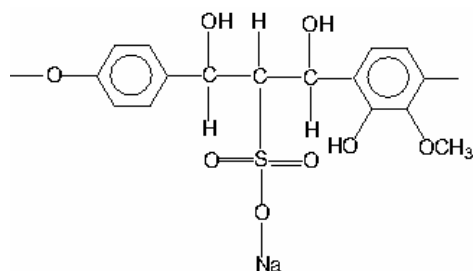
У ході експерименту встановлювали реологічні характеристики (ефективну в'язкість, напругу зсуву) одержаних суспензій, концентрацію, гранулометричний склад.

Реологічні характеристики вимірювали на ротаційному віскозиметрі з коаксіальними гладкими циліндрами «RHEOTEST – 2» при різних швидкостях деформації зсуву за стандартною методикою, що додається до приладу. Використовували стандартну вимірювальну систему циліндрів S. Зовнішній, нерухомий циліндр радіусом r_3 був вимірювальною ємністю. В нього поміщали пробу суспензії об'ємом $30 \text{ см}^3 \pm 5 \%$. Перед початком вимірювання реологічних параметрів гідросуспензій на основі відходів вуглезабагачення проводили калібрування приладу за рициновою олією (ГОСТ 6757-73). Для рицинової олії при $t = 25^{\circ}\text{C}$ $\eta = 621 \text{ мПа}\cdot\text{с}$; при $t = 20^{\circ}\text{C}$ – $950 \text{ мПа}\cdot\text{с}$.

Для визначення реологічних характеристик за різних температур пробу суспензії у вимірювальній системі поміщали в термостатуючу баню, яка підключена до рідинного циркуляційного термостату, і термостатували протягом 30 хв при мінімальній швидкості деформації. Відхилення температури складало не більше $0,5^{\circ}\text{C}$. Після термостатування проби суспензії проводили вимірювання обертового моменту. Попередні дослідження показали, що точність вимірювання знаходилася в межах $\pm 3,0 \%$.

Обговорення результатів

Лігносульфонати у воді знаходяться переважно у колоїдному стані (ступінь їх гідратації 30 – 35 %). Вони незначною мірою знижують поверхневий натяг води. Лігносульфонат натрію – аніоноактивний багатофункціональний полімер природного походження – містить метоксильні, фенольні і спиртові гідроксильні, карбонільні та сульфогрупи:



Саме вмістом різних функціональних груп у молекулі та широким діапазоном їх молекулярної маси зумовлена ефективність його розріджуючої та стабілізуючої дії на висококонцентровані гідросуспензії на основі відходів вуглезбагачення.

До факторів, які впливають на властивості лігносульфонатів, також належать природа катіона варильної кислоти, порода деревини, спосіб варіння, режим випарювання, ступінь концентрування та ін. Молекулярна маса лігносульфонатів складає від 200 до 200000 а.о.м. і вище. Крім того, відомо [8], що зі зменшенням молекулярної маси знижується ступінь розгалуженості макромолекул лігносульфонату. Лігносульфонати з молекулярною масою до 5000 а.о.м. складаються в основному з лінійних макромолекул, і їх форма наближається до стрижнеподібної.

Найважливіша вимога до гідросуспензій на основі відходів вуглезбагачення – збереження ними текучості при максимально можливій концентрації твердої фази. Текучість дисперсних систем описується такими характеристиками, як в'язкість, пружність, пластичність, здатність чинити опір деформаціям унаслідок дії зовнішніх сил. Найпридатніші фізико-хімічні показники, що характеризують реологічні властивості суспензій, – в'язкість, напруження зсуву, швидкість деформації зсуву та стабільність. Тому ці показники використовували як основні параметри при вивченні залежності реологічних властивостей шламовугільних суспензій від виду шламу, вмісту твердої фази, виду добавки та її концентрації, від часу зберігання суспензії в стаціонарних умовах.

Досліджено вплив молекулярної маси лігносульфонату натрію на реологічні параметри висококонцентрованих гідросуспензій на основі відходів збагачення вугілля марки Г ($A^d = 42,0\%$) (рис. 1).

Вивчення кінетики в'язкості за наявності відокремлених фракцій лігносульфонату натрію показало, що низькомолекулярна фракція

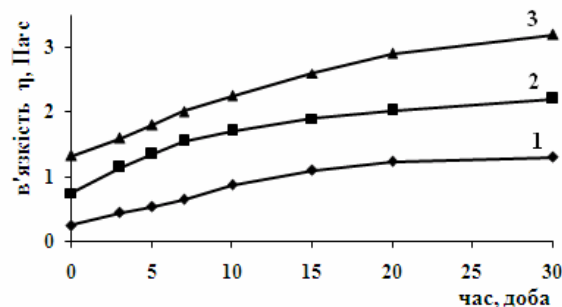


Рис. 1. Кінетика зміни в'язкості для гідросуспензії на основі відходів збагачення вугілля марки Г ($A^d = 42,0\%$), $C_{\text{тв.ф.}} = 65\%$ за наявності фракцій ЛСТNa: 1 – до 5 000 а.о.м. 2 – 5 000 – 50 000 а.о.м.; 3 – > 50 000 а.о.м.

лігносульфонатів (до 5 000 а.о.м.) має найкращий розріджувальний вплив на гідросуспензії.

Шламовугільним системам з високомолекулярною фракцією лігносульфонату натрію (> 50 000 а.о.м.) притаманна висока початкова напруження зсуву, що зменшує їх текучість (рис. 2).

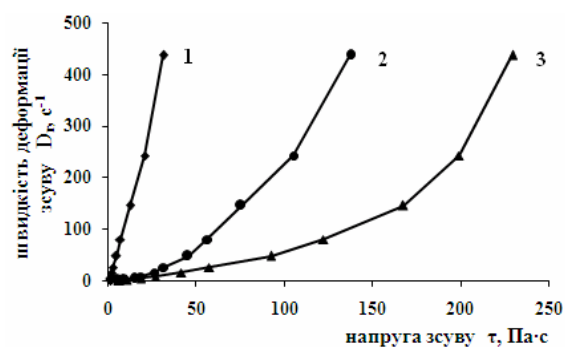


Рис. 2. Залежність швидкості деформації зсуву від напруження зсуву для гідросуспензії на основі відходів збагачення вугілля марки Г ($A^d = 42,0\%$), $C_{\text{тв.ф.}} = 65\%$ за наявності фракцій ЛСТNa: 1 – до 5 000 а.о.м.; 2 – 5 000 – 50 000 а.о.м.; 3 – > 50 000 а.о.м.

Проте саме наявність цієї фракції у складі лігносульфонату натрію зумовлює стабілізацію системи і підвищує її седиментаційну стійкість у статичних та динамічних умовах (рис. 3).

Широкий спектр розподілу за молекулярною масою робить лігносульфонати універсальною добавкою [9] – вона має добру розріджуючу та стабілізуючу здатність по відношенню до суспензій на основі відходів збагачення вугілля марки Г.

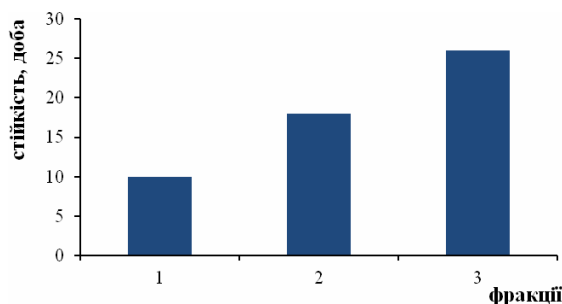


Рис. 3. Стійкість гідросуспензії на основі відходів збагачення вугілля марки Г ($A^d = 42,0\%$), $C_{тв.ф} = 65\%$ за наявності фракцій ЛСТНа: 1 – до 5 000 а.о.м.; 2 – 5 000 – 50 000 а.о.м.; 3 – > 50 000 а.о.м.

Висновки

Отже, встановлено, що ефективність розріджуючої та стабілізуючої дії лігносульфонату натрію визначається широким діапазоном його молекулярної маси. Низькомолекулярна фракція лігносульфонатів (до 5 000 а.о.м.) сприяє розрідженню гідросуспензій, які приготовлені на основі відходів збагачення вугілля марки Г, а високомолекулярна фракція – стабілізації системи і підвищенню її седиментаційної стійкості в статичних та динамічних умовах.

Список літератури

1. Сарканен К. В. Лигнины (структура, свойства и реакции) / К. В. Сарканен, Людвиг К. Х. – М. : Лесн. Промышленность, 1975. – 632 с.
2. Cheng Jun. Effects of pore fractal structures of ultrafine coal water slurries on rheological behaviors and combustion dynamics / Jun Cheng, Junhu Zhou, Yanchang Li, Jianzhong Liu, Kefa Cen // Fuel. – 2008. – № 87. – P. 1 – 8.
3. Pat. 101007972 CN, C10 L1/32. Process for preparing coal water slurry additive and its

application method / Li Yongxin Xue; Jiangsu Polytechnic University. – № 200071019463; 01.08.2007.

4. Jodłowski G.S. Sorption of methane and carbon dioxide mixtures in Polish hard coals considered in terms of adsorption – absorption model / G. S. Jodłowski, P. Baran, M. Wójcik, A. Nodzeński, St. Porada // Applied Surface Science. – 2007. – № 253. – P. 5732 – 5735.
5. Богомолов Б. Д. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков: учебник для вузов / Б. Д. Богомолов, С. А. Сапотницкий, О. М. Соколов [и др.]. – М.: Лесн. промышленность, 1989. – 360 с.
6. Баранова В. И. Практикум по коллоидной химии / В. И. Баранова, Е. И. Бирик, Н. М. Кожевникова [и др.]; под ред. И. С. Лаврова. – М. : Высшая шк., 1983. – 215 с.
7. Борук С. Д. Визначення оптимальних помелу шламів вуглезбагачувальних фабрик з метою отримання на їх основі висококонцентрованих водовугільних суспензій / С. Д. Борук, О. М. Сочикан, Д. П. Савіцький // Науковий вісник ЧНУ. – 2005. – Вип. 270: Хімія. – С. 90 – 98.
8. Иин Г. И. Молекулярный вес и конфигурация натриевых лигносульфонатов из еловой древесины / Г. И. Иин, А. Резанович, Д. В. Горинг // Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз. – М.: Лесн. промышленность, 1969. – С. 158 – 159.
9. Дегтяренко Т. Д. Влияние лигносульфонатов на поверхностные свойства угля и реологические характеристики водугольных суспензий / Т. Д. Дегтяренко, В. В. Васильев, Э. М. Воронова // Трубопроводный гидротранспорт твердых материалов. – М., 1986. – С. 13 – 14.

Summary

O. M. Kobitovych, D. P. Savitskyi

INFLUENCE OF LIGNOSULFONATES ON FLUIDITY OF SLIME-COAL SUSPENSIONS.

Fractionation of lignosulfonate was carried out and influence of their molecular mass on fluidity of waste coal-water slurry of type G of Donetsk coalfield was studied. Dependence of rheological properties on preservation period of the suspensions has been determined.