

Д.Ю.Садовский, А.С.Макаров, Д.П.Савицкий

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВЫХ СУСПЕНЗИЙ УГЛЯ НА ОСНОВЕ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Исследовано влияние поверхностно-активных веществ различных классов на реологические характеристики спиртовых суспензий угля. Установлено, что наилучшими характеристиками обладают суспензии, в состав которых входят неионогенные поверхностно-активные вещества с достаточно длинными алифатическими цепочками. Показано, что лучший разжижающий и стабилизирующий эффект наблюдается у реагентов при концентрации их в системе, превышающей критическую концентрацию мицеллообразования. В ходе экспериментов получены системы с характеристиками, позволяющими их использование в качестве топлива для энергетических установок.

ВВЕДЕНИЕ. В свете увеличения объемов добычи и использования угля становится актуальным вопрос более эффективного применения этого вида топлива, а также снижения вредного воздействия продуктов сгорания на окружающую среду. Одним из перспективных направлений является производство высококонцентрированных водоугольных суспензий (ВУТ) [1–3]. Однако, наряду с явными экологическими преимуществами ВУТ, в сравнении с углем они имеют более низкую теплоту сгорания из-за воды в их составе. Указанные недостатки можно устранить, заменив часть дисперсионной среды (воды) недорогими энергонесущими компонентами — отходами спиртовой промышленности (сивушными маслами, техническим спиртом), имеющими достаточно высокую теплоту сгорания и низкую температуру застывания. Такой подход к созданию суспензионного топлива, в отличие от водоугольных суспензий, позволяет получать более калорийное топливо [4, 5]. При этом использование суспензий со сложным составом жидкой фазы дает возможность утилизировать отходы химической промышленности, в том числе содержащие низшие (C1–C4) и высшие спирты, жирные кислоты, эфиры, ацетон и др. [6–8].

Проведенные исследования по сжиганию спиртоугольных и спиртоводоугольных суспензий показали, что они, в сравнении с водоугольными, увеличивают стабильность пламени, повышают степень конверсии углерода, снижают тепловые потери при испарении влаги. В результате КПД котла увеличивается в среднем с 75 до 82, а степень конверсии углерода — с 95 до 98 % [9, 10].

Основной проблемой при получении спиртоугольных суспензий является выбор реагентов для пластификации и стабилизации. Большинство из них пригодны для водоугольных топлив, но не подходят для спиртоугольных. Таким образом, цель нашей работы — найти реагенты, наилучшим образом подходящие для приготовления спиртоводоугольных суспензий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Нами были приготовлены спиртоводоугольные суспензии на основе угля марки А Донецкого бассейна, со следующим техническим (% мас.): $W^a = 1.5$, $A^d = 10.5$, $V^{daf} = 3.8$, элементарным (% на *daf*) составом: $C = 95.7$, $H = 2.3$, $N = 0.4$, $O = 1.1$, $S = 0.5$ и структурно-сорбционными характеристиками: ρ , г/см³ = 1.75, $S_{уд}$, м²/г = 8.5, $V_{пор}$, см³/г = 0.028, $d_{пор}$, нм = 4.2. Удельная поверхность (S), удельный объем пор ($V_{пор}$) и эффективный диаметр пор ($d_{пор}$) определены методами Брунауэра–Эммета–Теллера и низкотемпературной адсорбции азота (77 К) на анализаторе удельной поверхности Quantachrome Autosorb. В качестве дисперсионной среды использовали этиловый спирт и воду. Для улучшения эксплуатационных характеристик суспензий применяли различные поверхностно-активные вещества: катионактивные (додецилпиперидиний хлорид, гексадецилтриметиламмоний бромид, гексадецилпиперидиний хлорид), анионактивные (додецилсульфат натрия, стеарат натрия), неионогенные (бридж-30, ОС-20, роканол NL-6, олеокс-5, синтаמיד-5, стеарокс-920, тергитол-NP-9, тритон X45, тритон X100, тритон X114, твин-20, твин-60, твин-80, спан-20, спан-60, синпероник PE/P84, синпероник F 108), краткие характе-

ристики которых приведены в табл. 1. Основные реологические свойства суспензий определяли с помощью ротационной вискозиметрии (прибор Rheotest-2) и измерительной системы S/S2 (коаксиальные гладкие цилиндры) в диапа-

зоне скоростей сдвига $D_r = 1.0\text{--}437.4\text{ с}^{-1}$ по стандартной методике. Помол угля, совместно с пластификаторами и стабилизаторами, проводили в шаровой мельнице объемом 1 л. Исходный размер частиц угля составлял $\leq 2\text{ мкм}$.

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики поверхностно-активных веществ различных классов

ПАВ	ГЛБ	ККМ, г/л	σ , мДж/м ²
Катионактивные ПАВ			
Додecilпиридиний хлорид	—	4.14	33
Гексадецилтриметиламмоний бромид	—	0.047	35
Гексадецилпиридиний хлорид	—	0.44	37
Анионактивные ПАВ			
Стеарат натрия	18	0.055	40
Додecilсульфат натрия	—	2.12	28
Неионогенные ПАВ			
Полиоксиэтилен (23) лаурил этер (бридж-30)	—	0.38	32
ОС-20	14.8–17	0.2	—
Этоксированный жирный спирт (роканол NL-6)	12.5	0.12	25–30
Полиэтилен гликоль моноолеат (олеокс-5)	5.3	0.2	45–48
Синтамид-5	15	0.5	30
Полиэтилен гликоль моностеарат (стеарокс-920)	12.6	0.6	43–45
Нонилфенол этоксиат (тергитол-NP-9)	12.9	0.06	32
Октилфенол этоксиат (тритон X45)	9.8	0.14	29
Октилфенол этоксиат (тритон X114)	12.3	0.12	31
Октилфенол этоксиат (тритон X100)	13.4	0.24	30
Полиоксиэтилен гликоль сорбитан монолаурат (твин-20)	16.7	0.06	27
Полиоксиэтилен гликоль сорбитан монолаурат (твин-60)	14.9	0.08	34
Полиоксиэтилен гликоль сорбитан монолаурат (твин-80)	15	0.012	47.5
Сорбитан монолаурат (спан-20)	8.6	0.09	—
Сорбитан монолаурат (спан-60)	4.7	—	28
Оксиэтилированный этилен-пропилен гликоль (синпероник PE/P84)	12–18	0.04	32–38.8
Оксиэтилированный этилен-пропилен гликоль (синпероник F 108)	24	0.078	39–43
Оксиэтилированный изооктилфенол (ОП-10)	13.5	0.15	31
Оксиэтилированный нонилфенол (неонол 9-12)	14.1	0.99	30

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Все применяемые поверхностно-активные вещества показали различную степень влияния на реологические характеристики полученных суспензий (табл. 2). Поскольку технические требования к топливным системам данного вида не позволяют превышать значение вязкости в 1.5 Па·с [11–13], рассмотрим суспензии, наиболее этому соответствующие. Наименьшая вязкость (1.46 Па·с) наблюдалась у стеарокса-920, больше — у стеарата натрия (1.52 Па·с), несколько большую вязкость, но выше стабильность, продемонстрировал синтамид-5 (1.66 Па·с, расслоение 3 мм против 10 и 6 мм для первых двух веществ соответственно).

Для суспензий, в которых применялись вышеперечисленные поверхностно-активные вещества, построены кривые зависимости вязкости от скорости сдвига (рисунок, а), которые демонстрируют падение вязкости с увеличением скорости сдвига и ее стремление к ньютоновской в диапазоне $D_r = 145.8\text{--}437.4\text{ с}^{-1}$, при этом линейный участок не достигается, что характерно для малопрочных твердообразных структур, у которых установление течения с постоянной наименьшей вязкостью происходит не только благодаря разрушению связей структуры, а и вследствие ориентации кинетических единиц течения в потоке. Кривые течения на рисунке, б демонстрируют увеличение прочности суспензий с возрастанием скорости сдвига. Причем система, в составе которой имеется 0.5 % мас. стеарокса-920, характеризуется меньшей прочностью вне зоны ламинарного потока.

Из данных табл. 2 видно, что наилучшими характеристиками обладают суспензии, в составе которых имеются неионогенные ПАВ с достаточно длин-

Т а б л и ц а 2

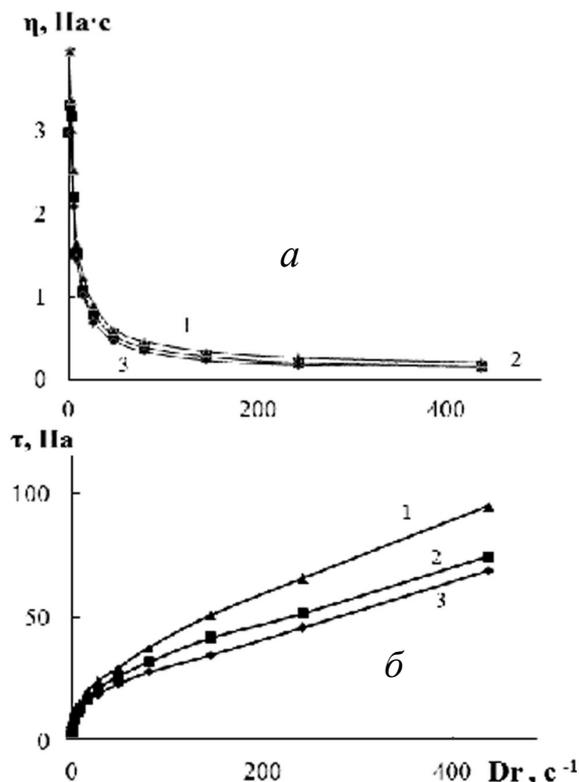
Реологические характеристики спиртоводоугольных суспензий на основе антрацита (58 % мас.)

ПАВ	$\eta_{\text{мин}}$	$\eta_{\text{макс}}$	$\eta_{\text{лам}}$	Расслоение, мм
	Па·с			
Катионактивные ПАВ				
Додецилпиридиний хлорид	0.18	6.57	1.92	9
Гексадецилтриметиламоний бромид	0.25	7.76	2.19	8
Гексадецилпиридиний хлорид	0.18	6.57	1.86	8
Анионактивные ПАВ				
Стеарат натрия	0.17	2.99	1.53	6
Додецилсульфат натрия	0.14	5.37	1.79	8
Неионогенные ПАВ				
Бридж-30	0.16	8.36	1.99	16
ОС-20	0.17	9.55	1.99	10
Роканол NL-6	0.18	7.16	2.52	10
Олеокс-5	0.17	4.78	2.26	9
Синтаמיד-5	0.22	6.57	1.66	3
Стеарокс-920	0.16	5.97	1.46	10
Тергитол-NP-9	0.24	8.36	2.39	5
Тритон X45	0.20	6.57	1.92	5
Тритон X114	0.21	7.16	2.26	5
Тритон X100	0.22	8.96	2.32	6
Твин-20	0.22	8.36	1.92	8
Твин -60	0.24	6.57	2.06	10
Твин -80	0.22	4.78	1.79	10
Спан-20	0.21	6.57	1.86	8
Спан-60	0.33	8.96	2.32	10
Синпероник PE/P84	0.24	7.76	2.52	7
Синпероник F 108	0.22	7.16	1.86	6
ОП-10	0.18	4.78	1.72	4
Неонол 9-12	0.24	11.24	2.59	4

ными алифатическими цепочками — синтаמיד-5 и стеарокс-920, а также с содержанием анионактивного ПАВ — стеарат натрия (С 17). Схожие результаты были получены в работах [14, 15], в которых показано, что стабильности можно достичь, используя углеводороды, содержащие достаточно длинные алифатические цепи. Поскольку электростатическая стабилизация при высоких содержаниях твердой фазы в дисперсионной среде с низким значением диэлектрической

проницаемости неэффективна, так как двойные слои настолько растянуты, что даже в ходе самого процесса получения дисперсии с высоким содержанием твердой фазы происходит резкое понижение электростатического отталкивания между частичками, приводящее в отсутствие другого механизма стабилизации к коагуляции. Поэтому можно предположить, что частички твердой фазы окружены ориентированным слоем молекул поверхностно-активного вещества таким образом, что их полярные карбоксильные группы адсорбированы на поверхности частичек, а неполярные "хвосты" ориентированы в глубь неводной дисперсионной среды [16], что предотвращает собой явление так называемой стерической стабилизации.

Следует отметить, что эффективная работа поверхностно-активных веществ, рассматриваемых в данной статье, наблюдалась при их кон-



Кривые вязкости (а) и течения (б) для спиртоводоугольных суспензий на основе антрацита (58 % мас.) с содержанием этанола (30 % мас.) и различными ПАВ (0.5 % мас.): 1 — синтаמיד-5; 2 — стеарат натрия; 3 — стеарокс-920.

центрации в дисперсных системах, значительно превышающей их критическую концентрацию мицеллообразования. Возможно, это связано с тем, что при концентрациях поверхностно-активных веществ ниже ККМ с ростом концентрации спиртов значение удельной электропроводности системы уменьшается, а при концентрациях ПАВ выше ККМ проходит через максимум; также, с ростом концентрации спиртов удельная электропроводность системы принимает максимальное значение [17].

Важным является и то, что у всех ПАВ, которые протестировали хороший результат при приготовлении водоугольного топлива, значение гидрофильно-липофильного баланса находится в пределах 12.6—18.

На основании сказанного выше можно сделать вывод, что для получения суспензий, наиболее удовлетворяющих требованиям, необходимо использовать ПАВ с достаточно длинными алифатическими цепочками, причем в количествах, превышающих их критическую концентрацию мицеллообразования..

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив поверхнево-активних речовин різних класів на реологічні характеристики спиртових суспензій вугілля. Встановлено, що найкращі характеристики мають суспензії, в складі яких є неіоногенні поверхнево-активні речовини з досить довгими алифатичними ланцюжками. Показано, що найкращим розріджуючим і стабілізуючим ефектом володіють реагенти при концентрації їх у системі, яка перевищує критичну концентрацію міцеллоутворення. В ході експериментів отримані системи з характеристиками, що дозволяють їх використання в якості палива для енергетичних установок.

SUMMARY. The effect of different classes of surfactants on the rheological characteristics of coal-alcohol

suspensions was investigated. It has been identified that suspensions has the best characteristics in which composition are non-ionic surfactants with sufficiently long aliphatic chains. It is shown that the best thinning and stabilizing effect have the reagents at a concentration in the system exceeding the critical micelle concentration. In the course of experiments was obtained the system with characteristics allowing their using as a fuel for power plants.

ЛИТЕРАТУРА

1. Делягин Г.Н., Петраков А.П., Головин Г.С., Горлов Е.Г. // Рос. хим. журн. -1997. -№ 6. -С. 72—77.
2. Долинский А.А., Халатов А.А. // Пром. теплотехника. -2007. -№ 5. -С. 70—79.
3. Мурко В.И. // Энергосбережение. -2003. -№ 10. -С. 17—21.
4. Савицкий Д.П., Егурнов А.И., Макаров А.С., Завгородний В.А. // Энерготехнологии и ресурсосбережение. -2009. -№ 1. -С. 13—16.
5. Bayer A., Gruber K., Hentschel K., Keim W. // Erdol & Kohle, Erdgas, Petrochem. -1982. -№ 10. -P. 474—482.
6. Белов К.А., Соколова Е.М., Устиновская С.А. и др. // Деп. в УкрНИИТИ 03.02.86, № 384Ук.
7. Pat. 4762529 USA. -Publ. 09.08.1988.
8. Golovin G.S., Gorlov E.G., Borovkova O.A. // Int. Symp. CoalFired Power Gener., Environ. and Publ. Accept. (Draft. Doc.). -Ankara, 1995. -P. 207 (РЖХим. 1995. 24П143).
9. Pat. 4787915 USA. -Publ. 29.11.1988.
10. Головин Г.С., Горлов Е.Г., Ландус А.Л. // Хим. тв. топлива. -1994. -№ 3. -С. 3—9.
11. Takeshi S., Masayoshi S., Masahiro S. // Fuel. -1985. -№ 2. -P. 163—166.
12. Макаров А.С., Олофинский Е.П., Десяренко Т.Д. // Вестн. АН УРСР. -1989. -№ 2. -С. 66—75.
13. Ходаков Т.С., Горлов Е.Г., Головин Г.С. // Хим. тв. топлива. -2005. -№ 6. -С. 15—32.
14. Mishra S.K., Senapati P.K., Panda D. // Energy Sourc. -2012. -№ 2. -P. 167—169.
15. Van der Waarden M. // J. Colloid Sci. -1950. -№ 4. -P. 317—325.
16. Van der Waarden M. // Ibid. -1951 -№ 5. -P. 443—449.
17. Verwey E., de Boer J.H. // Rec. Trav. Chim. -1938. -№ 4. -P. 383—389.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В.Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 12.08.2014