

УДК 532.135 +544.77

Е.В. Макарова, А.С. Макаров, Д.П. Савицкий

## ВЛИЯНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НИЗКОЗОЛЬНОГО УГЛЯ

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

На основании проведённых исследований по изучению влияния водорастворимых полимеров на реологические свойства водоугольных суспензий на основе низкозольных углей марок ДГ и антрацит установлено, что при концентрации полимера, равной 0.01 г/100 г угля, системы имеют не только наименьшую вязкость, но и наибольшую стабильность, а при повышении концентрации вводимого полимера вязкость суспензий увеличивается. В присутствии полиакриламида, поливинилового спирта и поливинилпирролидона водоугольные суспензии агрегативно неустойчивы, быстро оседают и образуют рыхлые осадки, а при стабилизации натрий карбоксиметилцеллюлозой водоугольные суспензии – седиментационно устойчивы до 15 суток.

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

### Введение

В основе регулирования реологических свойств дисперсных систем заложен процесс физико-химического воздействия на контактные взаимодействия между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды. 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 водоугольные суспензии (ВУС). Применение таких суспензий направлено на решение проблем более эффективного использования природных углей в качестве топлива [3]. При получении ВУС на основе углей марки ДГ и антрацита, неизбежно возникает проблема устойчивости в связи с осаждением частиц угля в дисперсионной среде. Поверхность углей обладает низкой полярностью, т.е. гидро-

фобна, поэтому взаимодействие в водных растворах между дисперсной фазой и дисперсионной средой реализуется в основном за счет мозаичной поверхности углей, где присутствуют высокополярные минеральные включения. Их количество уменьшается с понижением зольности, поэтому стабильность ВУС на основе низкозольных углей значительно ниже, чем высоkozольных. В качестве стабилизирующих реагентов дисперсных систем применяются водорастворимые полимеры и поверхностно-активные вещества [4].

Большое значение при использовании водорастворимых полимеров в качестве стабилизаторов имеет концентрационный фактор, поскольку функция полимера может изменяться в зависимости от его содержания в дисперсионной системе. То есть 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 [5]. В связи с этим необходимо изучить, как влияет концентрация используемых полимеров на стабильность и вязкость исследуемых водоугольных суспензий.

**Экспериментальная часть**

С целью исследования влияния водорастворимых полимеров на реологические свойства ВУС были получены суспензии на основе низкозольного угля марок ДГ и антрацита с зольностью  $A^d < 10\%$ . При получении ВУС проводили механохимическую обработку угля методом мокрого помола в фарфоровом барабане вместимостью 2 дм<sup>3</sup> на шаровой мельнице. Механоактивация угля происходила в дистиллированной воде с добавлением 1 мас.% от твердой фазы диспергатора-пластификатора, в качестве которого использовали НФ (продукт конденсации нафталинсульфоокислоты с формальдегидом) и карбонат натрия. В результате были получены ВУС на основе малозольных углей с концентрацией твердой фазы  $C_T = 65\%$ .

Как стабилизаторы ВУС на основе низкозольных углей применяли следующие водорастворимые полимеры: ПАА – полиакриламид (ООО «ВИТА ХИМ», Россия, Дзержинск, ТУ 6-01-1049-92), ПВП – поливинил-пирролидон (ОАО «Новочеркасский завод синтетических продуктов», ТУ 64-9-03-86), ПВС – поливиниловый спирт (ОАО «Невинно-мысский Азот», ТУ 6-05-05-190-87), Na-КМЦ – натрий карбоксиметилцеллюлозу (ЗАО «Карбокам-Пермь», ТУ №2231-002-50277563-2000). Молекулярная масса полимеров равна 95–100 тыс. Основные реологические параметры водоугольных суспензий: эффективную вязкость  $\eta$  (Па·с), напряжение сдвига  $\tau$  (Па) и скорость сдвига  $D_f$  (с<sup>-1</sup>) определяли на ротационном вискозиметре «Rheotest'2» с помощью коаксиальных гладких цилиндров измерительной системы S/S2 при скоростях сдвига  $D_f = 1-437,4$  с<sup>-1</sup>.

**Результаты экспериментов и их обсуждение**

В результате исследования реологического поведения высококонцентрированных водоугольных суспензий на основе низкозольного

угля, 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 низкозольного угля. В присутствии ПАА, ПВС и ПВП гидросуспензии 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 угля может происходить мостичная флокуляция с последующей потерей агрегативной, а потом и седиментационной устойчивости. При стабилизации Na-КМЦ водоугольные суспензии – седиментационно устойчивы до 15 суток, что возможно связано со стерической и электростатической стабилизацией. Стабилизирующее действие Na-КМЦ обусловлено его более высокой адсорбционной способностью, чем у остальных полимеров 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.

При исследовании реологических свойств и процессов структурообразования в ВУС на основе угля марки ДГ и антрацита наблюдаются участки резкого падения вязкости (рис. 1 а,б),

**Реологические характеристики и стабильность ВУС**

Стабилизатор	Концентрация стабилизатора, г/100 г угля	$\eta$ , Па·с		$\tau$ , Па		$S_y$ , сутки	
		А	ДГ	А	ДГ	А	ДГ
ПАА	0,01	0,59	0,60	5,31	5,40	3,0	3,0
	0,03	0,95	0,86	8,55	7,74	2,0	2,0
	0,05	1,58	1,13	12,20	10,17	1,0	1,0
ПВС	0,01	1,46	1,50	13,14	13,50	2,0	4,0
	0,03	1,78	1,86	16,02	16,74	2,0	2,5
	0,05	2,28	2,50	20,52	22,50	1,0	1,0
ПВП	0,01	1,14	1,35	10,26	12,15	3,0	2,5
	0,03	1,42	1,70	12,78	15,30	2,0	1,5
	0,05	1,94	2,10	17,46	18,90	0,5	0,5
Na-КМЦ	0,01	0,90	0,86	8,10	7,74	15,0	10,0
	0,03	1,30	1,25	11,70	11,25	10,0	7,0
	0,05	2,12	1,85	19,08	16,65	8,0	4,0

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.

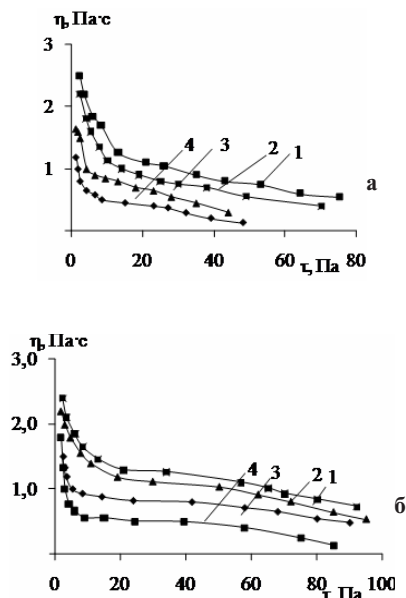


Рис. 1. Влияние напряжения сдвига ( $\tau$ ) на вязкость ( $\eta$ ) ВУС на основе антрацита (а) и угля марки ДГ (б) при концентрации полимера 0.01 г/100 г угля: 1 – ПВС; 2 – ПВП; 3 – Na-КМЦ; 4 – ПАА

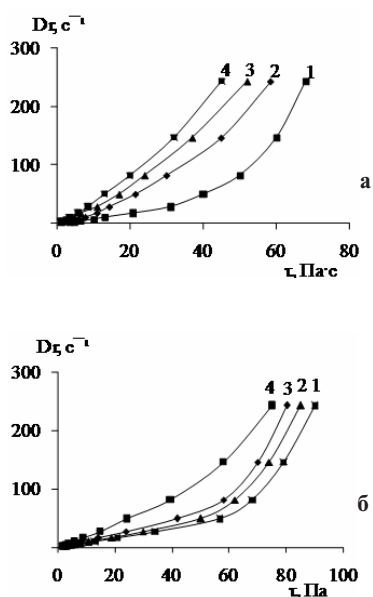


Рис. 2. Кривые течения ВУС на основе антрацита (а) и угля марки ДГ (б) при концентрации полимера 0,01 г/100 г угля: 1 – ПВС; 2 – ПВП; 3 – Na-КМЦ; 4 – ПАА

Кривые течения (рис. 2,а и 2,б) 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,а и 2,б), независимо от химической природы применяемого стабилизатора.

### Выводы

На основании проведённых исследований по изучению влияния водорастворимых полимеров на реологические свойства водоугольных суспензий на основе низкозольных углей марок ДГ и антрацит установлено, что при концентрации полимера, равной 0.01 г/100 г угля, системы имеют не только наименьшую вязкость, но и наибольшую стабильность, а при повышении концентрации вводимого полимера вязкость суспензий увеличивается. В присутствии ПАА, ПВС и ПВП водоугольные суспензии агрегативно неустойчивы, быстро оседают и образуют рыхлые осадки. При стабилизации Na-КМЦ водоугольные суспензии – седиментационно устойчивы до 15 суток, что возможно связано со стерической и электростатической стабилизацией, что препятствует коагуляции и придает суспензии повышенную устойчивость.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нептер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 415 с.
2. Баран А.А. Стабилизация дисперсных систем водорастворимыми полимерами // Успехи химии. – 1985. – Т.54. – № 7. – С.1100-1126.
3. Влияние содержания высокодисперсной фракции угля на реологические свойства пульпы / Егурнов А.И., Савицкий Д.П., Макаров А.С. Завгородний В.А., Яременко В.А. // Уголь Украины. – 2008. – № 7. – С.33-35.
4. 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.
5. Водоугольное топливо на основе антрацита / К.В. Макарова, Д.П. Савицкий, А.С. Макаров, А.И. Егурнов // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2010. – № 5. – С.3-5.

Поступила в редакцию 24.02.2015

THE INFLUENCE OF WATER-SOLUBLE POLYMERS ON THE STABILITY OF AQUEOUS SUSPENSIONS OF LOW-ASH COAL

K.V. Makarova, A.S. Makarov, D.P. Savitskiy

Dumanskii Institute of Colloid and Water Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

*The investigation on the effect of water-soluble polymers on the rheological properties of water-coal slurries based on low-ash coals, subbituminous coal and anthracite has been performed. When the concentration of the polymer is equal to 0.01 g per 100 g coal, the systems under study have not only the lowest viscosity but also the highest stability. An increase in the polymer content results in an increase in the slurries viscosity. The water-coal slurries containing polyacrylamide, polyvinyl alcohol and polyvinylpyrrolidone are unstable; the particles being rapidly precipitated forming spongy sediments. The sedimentation stability of water-coal slurries increases until 15 days when carboxymethyl cellulose is applied as a stabilizing agent.*

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

REFERENCES

1. Nepper D., *Stabilizatsiya colloidnykh dispersii polimerami* [Stabilization of colloidal dispersions by polymers]. Mir, Moscow, 1986. 415 p. (in Russian).
2. Baran A.A. Stabilizatsiya dispercnykh sistem vodorastvorimymi polimerami. [Stabilization of disperse systems with water-soluble polymers]. *Uspekhi Khimii*, 1985, vol. 54, no. 7. pp. 1100-1126. (in Russian).
3. Egunov A.I., Savitskiy D.P., Makarov A.S., Zavgorodniy V.A., Yaremenko V.A. Vliyanie soderzhaniy vysokodispersnoy fraktsii ugl'ya na reologicheskie svoystva pulpy. [The influence of the content of highly dispersed fractions of coal on the rheological properties of pulps]. *Ugol' Ukrainy*, 2008, vol. 7, pp. 33-35. (in Russian).
4. Savitskaya T.A., Pevar T.P., Grinshpan D.D. Vliyanie vodorastvorimykh polimerov na ustoychivost' i reologicheskie svoystva suspensii voloknistogo aktivirovannogo ugl'ya. [The influence of water-soluble polymers on the stability and rheological properties of suspensions of fibrous activated coal]. *Kolloidnyi Zhurnal*, 2006, vol. 68, no. 1, pp. 93-99. (in Russian).
5. Makarova K.V., Savitskiy D.P., Makarov A.S., Egunov A.I. Vodougol'noe toplivo na osnove antratsita [Water-coal fuel based on anthracite]. *Energotehnologii i resursosberezhenie*, 2010, vol. 5, pp. 3-5. (in Russian).