

Т.М. Димитрюк, Д.П.Савіцький, А.С.Макаров

## Вплив молекулярної маси гідроксипропілцелюлози на реологічні властивості водо-етанольних суспензій вугілля

*Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського, бульв. Акад. Вернадського, 42, 03680 Київ, Україна, e-mail: tanjadymytrjuk@gmail.com*

Методом ротаційної віскозиметрії досліджено реологічні властивості водо-етанольних суспензій вугілля різного ступеня метаморфізму, стабілізованих високомолекулярними поверхнево-активними речовинами. З'ясовано, що при введенні гідроксипропілцелюлози, в якості стабілізатора до дисперсій вугілля і водо-етанольної суміші, підвищується їх стабільність. Показано, що при зростанні молекулярної маси гідроксипропілцелюлози в'язкість дисперсних систем зростає, незалежно від ступеня метаморфізму вугілля. При збільшенні концентрації введеного полімеру більш ніж 0,01 % в розрахунку на масу вугілля різко зростає в'язкість досліджуваних систем.

**Ключові слова:** суспензії, дисперсна система, реологічні властивості, стабілізація, гідроксипропілцелюлоза.

*Стаття постуила до редакції 12.06.2015; прийнята до друку 15.09.2015.*

### Вступ

Вугілля є найбільш доступним видом палива, запаси якого значно перевищують запаси нафти і газу [1]. Використання вугільних суспензій в якості паливних дисперсних систем є одним з напрямків розвитку енергетики. На даний час найбільш вивченими є водовугільні суспензії [2-5], але підвищується інтерес до спиртовугільних суспензій [6-9]. Це пов'язано з тим, що при використанні в якості дисперсійного середовища органічних рідин (рідкі органічні відходи, стічні води різних промислових підприємств, забруднених органічними сполуками) підвищується калорійність таких систем, а також стає можливим зберігання суспензій вугілля при низьких температурах.

Однією з найважливіших характеристик

вугільних суспензій є стабільність. Дисперсна система не повинна розшаровуватися принаймні від моменту її приготування до моменту використання як палива, а також відзначатися якомога більшою текучістю і найменшою в'язкістю [3], щоб знизити до мінімуму енергозатрати на її перекачування. Для того, щоб системи на основі вугілля відповідали вищевказаним вимогам необхідно використовувати хімічні реагенти – диспергатори і стабілізатори.

Метою даної роботи було вивчити вплив молекулярної маси стабілізатора (гідроксипропілцелюлози) на реологічні властивості водо-етанольних суспензій вугілля різного ступеня метаморфізму.

В якості об'єктів дослідження були вибрані наступні зразки вугілля України: буре вугілля (Дніпровський басейн, ГХК "Олександрія-вугілля", Протопоповський розріз), марки "ДГ" і "Т"

**Таблиця 1**

Технічний і елементний аналіз вугілля

Марка вугілля	Технічний аналіз, мас. %			Елементний склад, % на <i>daf</i>				
	$W^a$	$A^d$	$V^{daf}$	C	H	N	O	S
Б	51	20,0	48,5	70,1	5,0	1,2	19,7	4,0
ДГ	9,3	25,0	43,8	76,2	4,9	1,1	13,7	4,1
Т	5,1	17,5	14,9	88,5	3,8	0,67	5,33	1,7
А	3,2	5,8	7,5	95,6	2,1	0,4	1,2	0,7

**Таблиця 2**  
Структурно-сорбційні характеристики вугілля

Марка вугілля	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$S_{\text{гр}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{поре}}$ , см <sup>3</sup> /г	$d_{\text{поре}}$ , нм
Б	1,12	6,31	0,049	153,8
ДГ	1,3	1,39	0,053	7,7
Т	1,5	4,72	0,019	7,9
А	1,78	9,34	0,022	4,7

(Донецький басейн, ГХК "Луганськвугілля", шахта Пролетарська і шахта ім. Артема), антрацит (Донецький басейн, ГХК "Свердловантрацит", шахта ім. Свердлова). Технічний і елементний аналіз вугілля приведений в (табл. 1).

Структурно-сорбційні характеристики вугільного порошку: гранична поверхня ( $S_{\text{гр}}$ , м<sup>2</sup>/г), граничний об'єм пор ( $V_{\text{поре}}$ , см<sup>3</sup>/г) і ефективний діаметр пор ( $d_{\text{поре}}$ , нм) були визначені методом Брунауера-Еммета-Телера, за даними низькотемпературної адсорбції азоту (77 К) на аналізаторі граничної поверхні Quantachrome Autosorb (табл. 2).

## I. Експериментальна частина

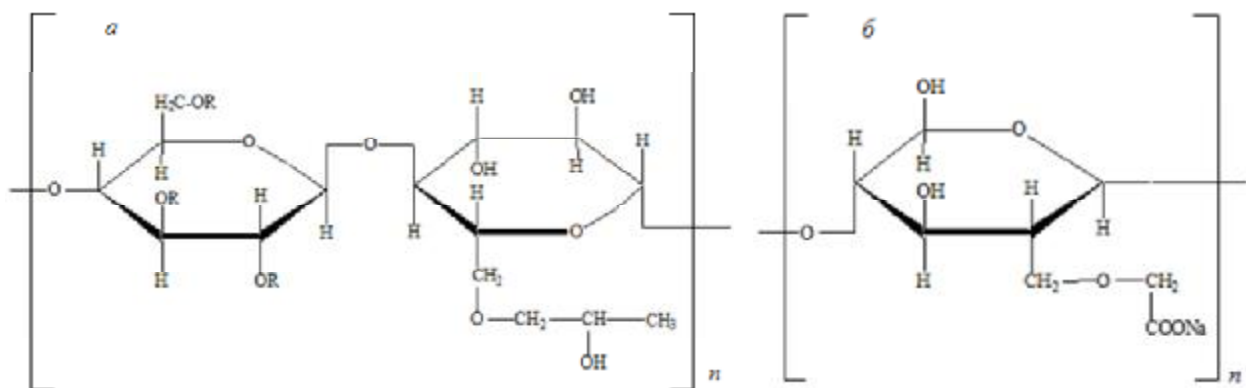
Спочатку готували суспензію з концентрацією вугілля: буре вугілля – 45 %, вугілля марки "ДГ" – 50 %, вугілля марки "Т" – 58 %, антрацит – 62 %. В якості диспергатора використовували поліетиленгліколевий ефір моноетаноламід (0,5 %), в якості стабілізаторів (рис. 1) гідроксипропілцелюлозу і карбоксиметилцелюлозу натрію (0,01 %). Реагенти добавляли в загальну суміш в розрахунку на масу вугілля. В якості дисперсійного середовища використовували технічний етанол (вміст води 10 %) з наступними фізичними характеристиками: густина 0,789 г/см<sup>3</sup>, динамічна в'язкість 1,20 мПа·с, діелектрична проникність 25,0, поверхневий натяг 22,75 мДж/м<sup>2</sup>. Далі суміш завантажувалася в барабанно-кульовий млин, в якому протікав процес механоактивації протягом 20 - 40 хв, залежно від стадії метаморфізму вугілля. Реологічні властивості суспензій: напруження зсуву ( $\sigma$ , Па) і в'язкість ( $\eta$ , Па·с) – визначали методом ротаційної віскозиметрії на приладі RHEOTEST

RV2.1 з допомогою вимірювальної системи S/S2 коаксіальних гладких циліндрів при різних швидкостях зсуву ( $\dot{\gamma} = 1,0 - 437,4 \text{ с}^{-1}$ ). Значення ефективної в'язкості водо-етанольної суспензії вугілля (ВЕС) визначали при швидкості зсуву  $\dot{\gamma} = 9,0 \text{ с}^{-1}$ . Стабільність досліджуваних систем ( $St$ , доба) визначали в мірному циліндрі  $V = 100 \text{ дм}^3$ . Чим довше суспензії залишалися гомогенними, без утворення осаду і прошарку рідкого дисперсійного середовища, тим вищою була їх стабільність.

В технології паливних дисперсних систем використовуються реагенти диспергатори – речовини які інтенсифікують процес подрібнення та знижують в'язкість, а також стабілізатори – речовини які сприяють підвищенню седиментаційної стійкості. Для отримання гомогенних ВЕС з низькою в'язкістю та підвищення концентрації твердої фази в них, було застосовано неіоногенну поверхнево-активну речовину – поліетиленгліколевий ефір моноетаноламід, який зарекомендував себе у роботі [9] як ефективний диспергатор. Відомо, що вуглеводневий радикал у даного реагенту достатньо довгий, відповідно стає можливою асоціація мономерів ПАР в міцели, в яких вуглеводневі радикали «сховані» від води, тим самим підвищуючи стабільність систем [9-10]. При застосуванні високомолекулярних речовин в якості стабілізаторів ВЕС важливе значення має їх природа, концентрація і молекулярна маса [11]. Для дослідження впливу молекулярної маси (ММ) стабілізаторів на реологічні властивості суспензій використовували гідроксипропілцелюлозу наступної ММ 100 тис., 370 тис., 1 млн.

Вугілля різного ступеня метаморфізму відрізняється між собою за структурою та природою поверхні, що відображається на реологічних властивостях суспензій. В'язкість водо-етанольних суспензій на основі бурого вугілля вища ніж на основі антрациту, при однаковій масовій концентрації твердої фази, що підтверджується літературними даними [8].

Також в результаті дослідження реологічних характеристик ВЕС, виявлено, що найбільш доцільно застосовувати ефіри, які проявляють гідрофобні властивості. Суспензії отримані з добавкою



**Рис. 1.** Структурні формули стабілізаторів: а) гідроксипропілцелюлоза; б) карбоксиметилцелюлоза натрію.

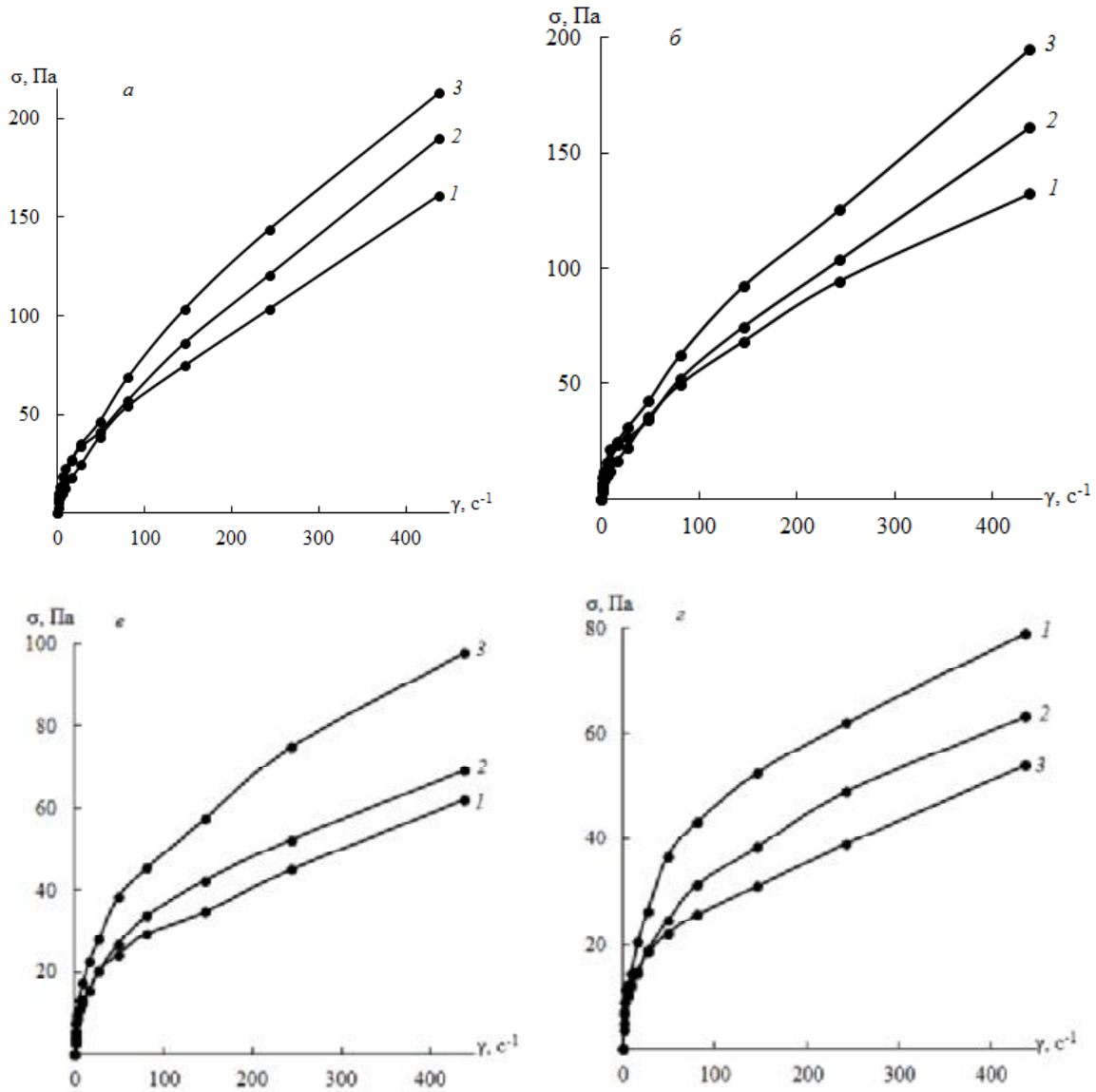
**Таблиця 3**

Реологічні характеристики ВЕС на основі антрацитів: напруга зсуву ( $\sigma$ , Па), ефективна в'язкість ( $\eta$ , Па·с) і стабільність ( $S_t$ , доба)

Стабілізатор	$\sigma$ , Па	$\eta_{ef}$	$S_t$
КМЦ-Na	9,85	1,26	0,5
ГПЦ	11,94	1,33	2

(КМЦ-Na) характеризуються меншою стабільністю, ніж ті, які отримані з добавкою гідрофобного полімеру гідроксипропілцелюлози (ГПЦ) (табл. 3).

Аналіз кривих в'язкості ВЕС показав, що найбільш інтенсивне руйнування структури для бурого вугілля і вугілля марки "ДГ"  $\gamma = 1,0 - 81,0 \text{ с}^{-1}$  (рис. 2, а і б), для антрацитів і вугілля марки "Т"  $\gamma =$



**Рис. 2.** Криві текучості суспензій на основі вугілля різного ступеня метаморфізму, стабілізованих ГПЦ: а - буре вугілля; б - вугілля марки "ДГ"; в - вугілля марки "Т"; г - антрацит: 1 - 100 тис.; 2 - 370 тис.; 3 - 1 млн.

**Таблиця 4**

Реологічні характеристики ВЕС: ефективна в'язкість ( $\eta$ , Па·с) і стабільність ( $S_t$ , доба)

Марка вугілля	100 тис		370 тис		1 млн	
	$\eta$	$S_t$	$\eta$	$S_t$	$\eta$	$S_t$
Б	1,30	2	1,93	3	2,52	-
ДГ	1,26	1	1,79	2	2,41	-
Т	1,15	1	1,59	2	2,05	2
А	1,06	2	1,39	2	1,86	3

гідрофільного полімеру карбоксиметилцелюлози

1,0 - 48,6 с<sup>-1</sup> відбувається при швидкостях зсуву (рис. 2 в і з). Всі системи проявляють неньютонівський тип текучості, незалежно від ступеня метаморфізму вугілля.

При зростанні молекулярної маси ГПЦ зростає в'язкість дисперсних систем (табл. 4), але водночас з цим підвищується стабільність суспензії. Це може бути пов'язано з тим, що в таких системах виникають просторові структури, властивості яких визначаються поверхневими явищами на міжфазних границях [13].

## Висновки

В результаті дослідження реологічної поведінки

водо-етанольних суспензій, стабілізованих ГПЦ, встановлено, що концентрація стабілізатора не повинна перевищувати 0,01 %. При збільшенні концентрації введеного полімеру різко зростає в'язкість системи, що робить її не придатною для використання в якості палива.

Отже, встановлено, що при зростанні молекулярної маси ГПЦ підвищується стабільність системи, що може бути пов'язано з адсорбцією молекул стабілізатора на частинки твердої фази. Стабілізуюча дія ВМС полягає у формуванні електростатичного бар'єру і створенні, завдяки розгалуженій структурі, стеричних перешкоди, які запобігають зчепленню частинок.

- [1] I.A. Tarkovskaja, Sto professij uglja (Nauk.dumka, Kiev, 1990).
- [2] A.S. Makarov, E.P. Olofinskij, T.D. Degtjarenko, Vestn. AN URSS (2), 66 (1989).
- [3] K.V. Makarova, D.P. Savickij, A.S. Makarov, A.I. Egunov, Jenergotehnologii i resursosberezhenie (5), 3 (2010).
- [4] S.L. Hil'ko, A.I. Kovtun, V.Ju. Tretinnik, V.I. Rybachenko, Himija tverdogo topliva (2), 31 (2010).
- [5] G.S. Hodakov, Teplojenergetika (1), 35(2007).
- [6] E.V. Makarova, A.C. Makarov, D.P. Savickij, N.I. Borovik, Himiia, fizyka ta tehnologija poverhni 5(2), 236 (2014).
- [7] G.S. Golovin, E.G. Gorlov, A.L. Lapidus, Ros. him. zhurn. (5), 66 (1994).
- [8] D.P. Savickij, Kolloid. zhurn. 76(2), 208 (2014).
- [9] D.P. Savickij, D.Ju. Sadovskij, Himija tverdogo topliva (3), 12 (2014).
- [10] D.Ju. Sadovskij, A.S. Makarov, D.P. Savickij, Ukr.him.zhurnal 81(2), 97 (2015).
- [11] N.O. Mchedlov-Petrosjan, A.V. Lebed', V.I. Lebed', Kolloidnye poverhnostno-aktivnye veshhestva: Uchebno-metodicheskoe posobie (H.: HNU imeni V.N. Karazina, 2009).
- [12] D. Nepper, Stabilizacija kolloidnyh dispersij polimerami. Per. s angl. (Mir, Moskva, 1986).
- [13] N.B. Ur'ev, Vysokokontcentrirovannye dispersnye sistemy (Himiija, Moskva, 1980).

T.M. Dymytriuk, D.P. Savitskyi, A.S. Makarov

## The Influence of Molecular Weight Hydroxypropylcellulose on Rheological Properties of Aqua-Ethanol-Coal Suspensions

*Dumanskii Institute of Colloid and Water Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, pr. Vernadskogo 42, Kyiv-142, 03680, Ukraine, [tanjadymytrjuk@gmail.com](mailto:tanjadymytrjuk@gmail.com)*

The rheological properties of aqua-ethanol-coal of varying degrees coal metamorphism, stabilized by macromolecular surfactants was studied by rotational viscometry. It was found that including of hydroxypropylcellulose as a stabilizer for dispersions of coal and water-ethanol mixtures, increasing their stability. It is shown that with increasing molecular weight of hydroxypropylcellulose viscosity of disperse systems increases, regardless of the degree of coal metamorphism. With increasing concentrations of the polymer injected more than 0.01 % of coal the viscosity of the systems increases sharply.