

Таблица 2. Характеристики водоугольных суспензий из угля марки «Ж»

φ, мас. %	$\eta_{эф}$, Па·с	P_0 , Па	$\eta_{пл}$, Па·с	R^2 уравнения течения $P = a + b \xi$
65,0	0,30	1,73	11×10^{-3}	0,981
67,0	0,69	2,21	15×10^{-3}	0,998
69,0	1,32	4,34	22×10^{-3}	0,882
70,0	2,84	14,22	34×10^{-3}	0,826

Отсюда следует, что шламы гидродобычи (гидроотвалов) на основе углей средней стадии метаморфизма могут быть использованы для приготовления жидкого энергоносителя — водоугольного топлива. При этом одновременно возможна утилизация существующих многотоннажных шламоотстойников.

Выводы

При использовании водоугольных суспензий в качестве дисперсного топлива необходимо учитывать особенности формирования структурированных дисперсных систем, которые определяются, прежде всего, степенью метаморфизма угля, составляющего твердую фазу суспензий, и типом пластифицирующих добавок.

Список использованной литературы

1. Тарковская И.А. Сто профессий угля / И.А. Тарковская // Киев: Наук. думка, 1990. — 200 с.
2. Лapidус А.Л. Уголь и природный газ — источники для получения искусственного жидкого топлива и химических продуктов / А.Л. Лapidус, А.Ю. Крылов // М.: Знание, 1986. — 48 с.
3. Урьев Н.Б. Высококцентрированные дисперсные системы / Н.Б. Урьев // М.: Химия, 1980. — 388 с.
4. Тарковская И.А. Окисленный уголь / И.А. Тарковская // Киев: Наук. думка, 1981. — 198 с.
5. Junya N. Relation of viscosity characteristics in cwm to coal rank / N. Junya, K. Kazuhiko, S. Masao // J. Chem. Eng. Jap. — 1989. — V. 22, № 2. — P. 162–167.
6. Elomrani M. Preparation des melanges charbon-eau: effet de la nature du charbon et amelioration de la qualite des suspensions par action sur les proprietes des particules / M. Elomrani, J. Brunello, M. Nomine // Powder Technol. — 1989. — V. 57, № 4. — P. 223–234.
7. Sukuuki M. Дзета-потенциал для тонкой угольной мелочи в водной суспензии / M. Sukuuki // Нэнре Кекайси // J. Fuel soc. Jap. — 1990. — V. 69, № 9. — P. 806–812.
8. Макаров А.С. Влияние природы твердой фазы на формирование водоугольной суспензии / А.С. Макаров, Т.Д. Дегтяренко, В.Ю. Третинник и др. // Физ.-хим. механика и лиофильность дисперсных систем. — 1991. — № 22. — С. 70–77.
9. Пат. 5583 Украины с 10 I 1/32. Спосіб одержання поверхнево-активної речовини з бурого вугілля / Попов А.Ф., Титов Е.В., Хилько С.Л. и др.
10. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов / Н.Б. Урьев // М.: Химия, 1988. — 256 с.

Надійшла до редколегії 05.03.2012

© Хилько С.Л., Самойлик В.Г., 2012

УДК 544.72:541.183 + 547.992

С.Л. Хилько, А.И. Ковтун (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕСЕЙ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДА И СОЛЕЙ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Методом дилатационной реометрии исследованы реологические характеристики поверхностных слоев смесей цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) с гуматами натрия (ГН) на границе раздела жидкость – газ. Установлено, что реологические характеристики смесей ГН/ЦТАБ определяются соотношением компонентов в смеси и зависят от pH среды. Варьируя соотношение компонентов ГН/ЦТАБ и pH среды, учитывая свойства ПАВ и осо-

бенности их взаимодействия в разных условиях, можно получать пены с оптимальными свойствами.

Ключевые слова: дилатационная реометрия, поверхностные реологические свойства, смеси ПАВ, гумат натрия, цетилтриметиламмоний бромид.

Методом дилатационной реометрії досліджені реологічні характеристики поверхневих шарів сумішей цетилтриметиламмоній броміду (ЦТАБ) і гумату натрію (ГН) на межі розділу рідина - газ. Встановлено, що реологічні характеристики сумішей ГН/ЦТАБ визначаються співвідношенням компонентів в суміші і залежать від рН середовища. Варіюючи співвідношення компонентів ГН/ЦТАБ і рН середовища, враховуючи властивості ПАВ та особливості їх взаємодії в різних умовах, можна отримувати піни з оптимальними властивостями.

Ключові слова: дилатационна реометрія, поверхневі реологічні властивості, суміші ПАВ, гумат натрію, цетилтриметиламмоній бромід.

Введение

Для регулирования процессов на межфазных границах обычно используют смеси поверхностно-активных веществ (ПАВ) с различной поверхностной активностью [1]. Смеси ПАВ могут обладать более выраженными поверхностно-активными свойствами, чем каждый компонент в отдельности, в том числе и за счет синергизма [1, 2].

Среди смесей ПАВ особый интерес представляют смеси высоко- и низкомолекулярных ПАВ [2]. Низкомолекулярные ПАВ уменьшают межфазное натяжение, способствуя процессам пластифицирования (разжижения), эмульгирования и пенообразования. Высокомолекулярные ПАВ образуют структурированные адсорбционные слои на поверхности раздела фаз и являются стабилизаторами дисперсных систем.

Из литературы известно, что на поверхностное натяжение водных растворов солей гуминовых кислот оказывают влияние добавки катионных ПАВ [3]. Благодаря наличию активных кислых групп (-COOH и -OH) в макромолекулах, гуминовые кислоты способны связывать катионные ПАВ с образованием комплексов [4, 5]. Однако исследований влияния рН среды на реологические свойства смесей солей гуминовых кислот с катионными ПАВ на границе раздела жидкость-газ в литературе нет.

Целью работы было исследование влияния рН среды на реологические характеристики смешанных

поверхностных слоев цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) и макромолекул гумата натрия (ГН) методом дилатационной реометрии и оценка устойчивости пен, образованных этими компонентами.

Экспериментальная часть

Гуминовые кислоты получали из аналитической пробы бурого угля Александрийского месторождения (Украина) однократной экстракцией раствором NaOH ($C_{\text{NaOH}} = 0,1$ н) при соотношении твердой и жидкой фаз 1:8 и температуре 20°C. ГК осаждали 5% раствором HCl. Выпавший осадок ГК отделяли от надосадочной жидкости. Растворы гумата натрия (ГН) получали растворением сухих ГК в 0,1 н. растворе NaOH, рН растворов ГН составляла 11,5. Средняя молекулярная масса полученных таким способом образцов ГН составляет примерно 20000 [6].

Дилатационные реологические характеристики поверхностных слоев изучали методом формы осциллирующей капли (тензиометр PAT-2P SINTERFACE Technologies, Germany) при периодической синусоидальной деформации (осцилляции) капли с малой амплитудой ($\Delta A/A = \pm 7 - 8 \%$) и частотой f в диапазоне 0,005–0,2 Гц. Принцип работы тензиометра описан в [7, 8]. Выражение для дилатационного модуля вязкоупругости при малой амплитуде ΔA гармонических осцилляций поверхности капли с угловой частотой $\Omega = 2\pi f$, $\Delta A = \Delta \bar{A} \exp(i\Omega t)$ [7, 8]:

$$E = \frac{\Delta\gamma}{\Delta A / A_0} = \frac{d\gamma}{d \ln A}$$

Дилатационный модуль E характеризует вязкоупругие свойства поверхностных слоев ПАВ и учитывает все релаксационные процессы, влияющие на динамическое поверхностное натяжение γ_d . Он выражается комплексным числом и включает реальную (E_r — модуль упругости) и мнимую (E_i — модуль вязкости) компоненты: $E(i\Omega) = E_r + iE_i$. Фазовый угол, ϕ , определяется сдвигом фаз между осцилляциями поверхностного натяжения и площади поверхности. Выражения для модуля вязкоупругости $|E|$ и фазового угла ϕ имеют вид:

$$|E| = \sqrt{E_i^2 + E_r^2}, \quad \phi = \arctg(E_i / E_r)$$

Условия пенообразования: барботирование воздуха с расходом 50–60 мм³/с, давление 1350 Па; V_0 — начальный объем пены, V_t — объем пены через 10 мин. Устойчивость пен оценивали как отношение V_t / V_0 .

Обсуждение результатов

Соли гуминовых кислот (ГК) относятся к слабым природным полиэлектролитам и проявляют свойства анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Благодаря наличию активных кислых групп (–COOH и –OH) в макромолекулах, гуминовые кислоты способны связывать катионные ПАВ с образованием комплексов [9]. Положительно заряженный ион ЦТАБ образует стабильные ионные пары с ГВ [10]. В зависимости от концентрации ПАВ в объеме раствора между полиэлектролитом и ПАВ преобладают различные типы взаимодействия. Это сказывается на адсорбционных и реологических характеристиках таких смесей. Ранее нами было показано, что добавка ЦТАБ к раствору гумата натрия может приводить к снижению поверхностного натяжения смеси и увеличению модуля вязкоупругости поверхностного слоя.

При высоких концентрациях ПАВ — к снижению модуля вязкоупругости [11]. Кислотно-основная реакция среды (рН) оказывает влияние на степень ионизации полиэлектролита, силу и характер его взаимодействий с противоположно заряженным ПАВ. Это должно сказаться на межфазных характеристиках.

В этой работе изучены реологические характеристики смесей ГН/ЦТАБ на границе раздела жидкость-газ при трех значениях рН: 11,5; 7,0; 4,0. Концентрация гумата натрия в смеси была постоянной — 0,06 мас.%. Дилатационный модуль E характеризует вязкоупругие свойства поверхностных слоев ПАВ и учитывает все релаксационные процессы, влияющие на динамическое поверхностное натяжение γ_d .

Как следует из рис. 1, зависимости E от $C_{\text{ЦТАБ}}$ имеют выраженный максимум при концентрации ПАВ, $C_{\text{ЦТАБ}} \approx 0,03$ ммоль/л (ГН:ЦТАБ = 1:1–1:3), а при уменьшении рН среды от 11,5 до 4,0 величина E заметно возрастает.

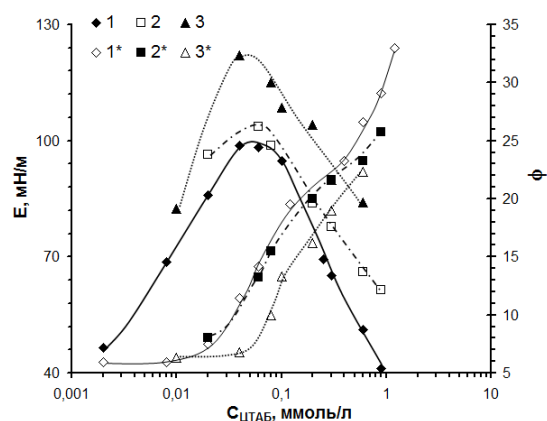


Рис. 1. Изменение модуля вязкоупругости (1, 2, 3) и фазового угла (1*, 2*, 3*) смесей ГН/ЦТАБ при частоте осцилляций 0,1 Гц от концентрации ЦТАБ и рН раствора: 1 — рН = 11,5; 2 — рН = 7,0; 3 — рН = 4,0. Концентрация гумата натрия, $C_{\text{ГН}} = 0,06$ мас.%

Величина ϕ в нейтральной и кислой среде немного ниже, чем в щелочной, что свидетельствует о более слабых обменных процессах между поверхностью и объемом раствора. Это может быть обусловлено

более полным закрытием заряда в молекуле гумата натрия в кислой области рН.

В [12] показано существование взаимосвязи между реологическими характеристиками поверхностных слоев и зарядом молекул слабых полиэлектролитов белковой природы.

Было изучено влияние рН раствора на устойчивость пен, образованных смесями ГН/ЦТАБ.

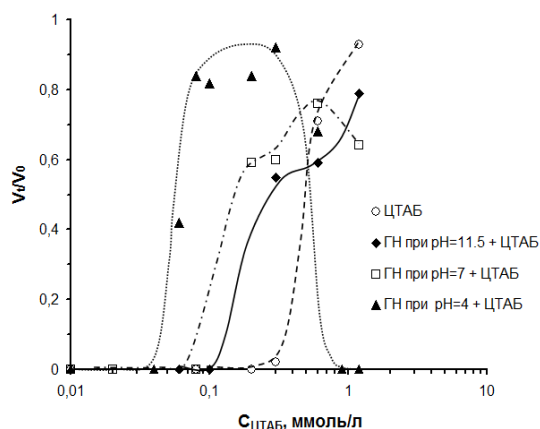


Рис. 2. Изменение устойчивости пены, образованной ЦТАБ и смесями ЦТАБ и ГН, от концентрации ЦТАБ при варьировании рН среды

Из рис. 2 видно, что устойчивость пен зависит от рН среды. Максимально устойчивые пены при рН =

4,0 образуются при ГН:ЦТАБ \approx 1:3, когда величина E максимальна.

При рН = 7,0 максимум устойчивости пены при ГН:ЦТАБ = 1:20, а при рН = 11,5 устойчивость пены возрастает, не достигая максимума и при ГН:ЦТАБ = 1:40. Образование наиболее устойчивых пен в кислой области рН может быть обусловлено более полным закрытием заряженных групп в молекуле гумата натрия, что невозможно из-за стерических эффектов в нейтральной и щелочной области рН. Известно, что стабильные пленки пены белка образуются при значениях рН, близких к изоэлектрической точке [13]. Четкой корреляции между реологическими характеристиками поверхностных слоев и стабильностью пен ГН/ЦТАБ нет. Однако можно сказать, что чем выше величина модуля вязкоупругости, тем образуется более стабильная пена. Положение максимума на зависимостях модуля вязкоупругости от концентрации ЦТАБ совпадает с максимумом устойчивости пены при рН 4. Увеличение концентрации ГН в растворе (до 0,76 мас.%) позволяет получить стабильные пены при рН 6 и при меньшей концентрации ЦТАБ.

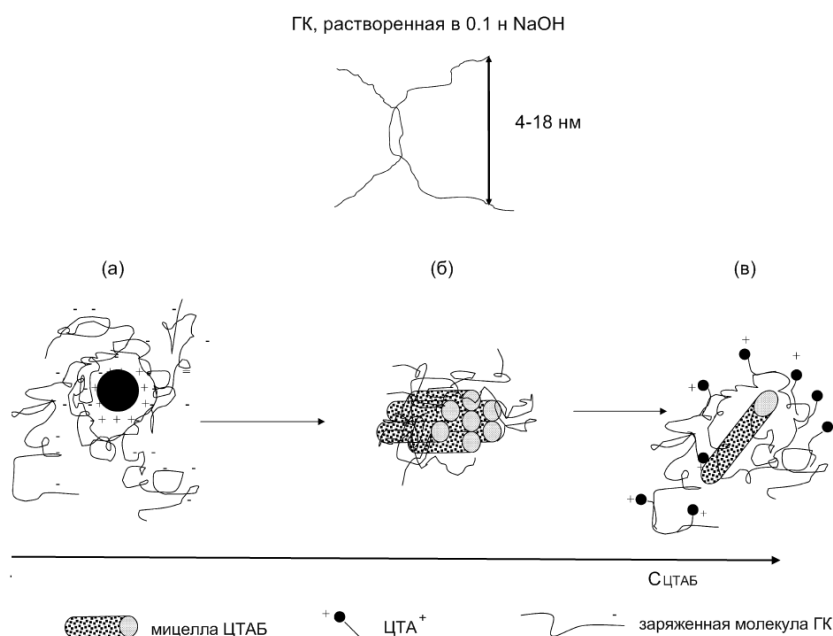


Рис. 3. Иллюстрация структуры гуминовой кислоты, растворенной в 0,1 н NaOH, и возможных конфигураций комплексов ГК/ЦТА⁺ при различных соотношениях компонентов, по данным [14]: (а) и (в) – растворимые комплексы ГК/ЦТА⁺, (б) – нерастворимые комплексы ГК/ЦТАБ

Образование прочных поверхностных пленок в растворах смесей ГК/ЦТАБ и устойчивых пен может быть связано с образованием различных типов комплексов между ГК и ЦТАБ. В работе [14] методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей показана возможность образования комплексов между ГК и ЦТАБ при разных соотношениях компонентов в системе (рис. 3).

Размеры таких образований могут достигать сотен нм, если учесть, что размеры макромолекулы гуминовой кислоты, по данным [14, 15], составляют 4–18 нм.

Выводы

Методом дилатационной реометрии исследованы реологические характеристики поверхностных слоев смесей цетилтриметиламмоний бромида с солями нативных гуминовых кислот на границе раздела жидкость – газ и устойчивость пен, образованных смесями ГН/ЦТАБ при различных значениях pH среды. Варьируя соотношение компонентов ГН:ЦТАБ и pH среды, учитывая свойства ПАВ и особенности их взаимодействия в разных условиях, можно получать пены с оптимальными свойствами.

Список использованной литературы

1. Rosen M.J. Surfactants and interfacial phenomena / M.J. Rosen. — 3-nd ed. N.Y.: J. Willey & Sons, 2004. — 285 p.
2. Williams J.M. High internal phase water-in-oil emulsions: influence of surfactants and cosurfactants on emulsion stability and foam quality / J.M. Williams // *Langmuir*. — 1991. — V. 7, № 7. — P. 1370–1377.
3. Gamboa C. Association of cationic surfactants to humic acid: Effect on the surface activity / C. Gamboa, A.F. Olea // *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. — 2006. — V. 278. — P. 241–248.
4. Koopal L.K. Binding of ionic surfactants to purified humic acid / L.K. Koopal, T.P. Goloub, T.A. Davis // *J. Colloid and Interface Sci.* — 2004. — V. 275. — P. 360–367.
5. Yee M.M. Binding of alkylpyridinium chloride surfactants to sodium polystyrene sulfonate / M.M. Yee, T. Miyajima, N. Takisawa // *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. — 2006. — V. 272. — P. 182–188.
6. Ребачук М.Н. О молекулярных весах гуминовых кислот / М.Н. Ребачук, Л.С. Степаненко, О.Б. Максимов // *Химия тверд. топлива*. — 1972. — № 2. — С. 10–18.
7. Loglio G. Novel Methods to Study Interfacial Layers / G. Loglio, P. Pandolfini, R. Miller, A.V. Makievski, F. Ravera, M. Ferrari and L. Liggieri. — Amsterdam: Elsevier, 2001. — 245 p.
8. Zholob, S. A. Determination of the dilational elasticity and viscosity from the surface tension response to harmonic area perturbations / S. A. Zholob, V. I. Kovalchuk, A. V. Makievski et al. // *Interfacial Rheology*. — 2009. — Vol. 1. — P. 77–102.
9. Otto W.H. NMR diffusion analysis of surfactant-humic substance interactions / W.H. Otto, D.J. Britten, C.K. Larive // *J. Colloid Interface Sci.* — 2003. — V. 261. — P. 508–513.
10. Хилько С.Л. Адсорбционные характеристики смесей цетилтриметил-аммоний бромида и солей гуминовых кислот на границе раздела жидкость-газ / С.Л. Хилько, А.И. Ковтун, Р.Г. Семенова, В.И. Рыбаченко // *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія*. — 2010. — Вып. 14 (162). — С. 34–39.
11. Bykov A.G. Impact of surfactant chain length on dynamic surface properties of alkyltrimethylammonium bromide/polyacrylic acids solutions / A.G. Bykov, Shi-Yow Lin, G. Loglio, V.V. Lyadinskay, R. Miller, B.A. Noskov // *Colloids Surf. A*. — 2010. — V. 354. — P. 382–389.
12. Alahverdijeva V.S. Correlation between adsorption isotherms, thin liquid films and foam properties of protein/surfactant mixtures: lysozyme/C10DMPO and lysozyme/SDS / V.S. Alahverdijeva, Khr. Khristov, D. Exerowa, R. Miller // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. — 2008. — V. 323. — P. 132–138.
13. Shang Ch. Investigation of humate-cetyltrimethylammonium complexes by small-angle X-ray scattering / Ch. Shang, J.A. Rice // *J. Colloid Interface Sci.* — 2007. — V. 305. — P. 57–62.
14. Мамылов С.Г. Моделирование механохимических превращений гуматных реагентов / Мамылов С.Г., Ломовский О.И. Юдина Н.В. // IV Всерос. конф. «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа». — Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2007. — С. 35–38.

Надійшла до редколегії 06.03.2012

© Хилько С.Л., Ковтун А.И., 2012