

УДК 620.172.224

СТАБИЛИЗАЦИЯ НАБУХАЮЩИХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СУСПЕНЗИЙ

© 2023 г. К. А. Овчинников¹, Е. В. Подлеснова¹, Ф. Э. Сафаров^{2, 4, *}, А. Т. Ахметов³,
А. В. Фахреева^{4, 5}, Е. И. Гусарова^{2, 5}, Н. А. Сергеева^{2, 5}, А. Г. Телин²

¹ООО “Газпромнефть — Промышленные Инновации”,
дорога в Каменку, д. 74, литера А, Санкт-Петербург, 197350 Россия

²ООО “Уфимский Научно-Технический Центр”, ул. Кирова, д. 99, корп. 3, Уфа, 450078 Россия

³Институт механики им. Р.Р. Мавлютова УФИЦ РАН, пр. Октября, 71, Уфа, 450054 Россия

⁴Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, пр. Октября, 71, Уфа, 450054 Россия

⁵Уфимский университет науки и технологий, ул. З. Валиди, д. 32, Уфа, 450076 Россия

*e-mail: SafarovFI@ufntc.ru

Поступила в редакцию 05.09.2023 г.

После доработки 30.09.2023 г.

Принята к публикации 10.10.2023 г.

Задачей исследования является увеличение энергоэффективности трубопроводного гидротранспорта водонабухающих алюмосиликатных дисперсий. На основании модельной технической суспензии, наполнителем которой является сложная смесь алюмосиликатов, отработан подход, позволяющий улучшить технологические свойства таких дисперсных систем. Модификация суспензий заключается во внесении добавок ингибиторов набухания частиц дисперсной фазы органической и неорганической природы, а также неионогенных поверхностно-активных веществ. Действие добавок приводит к снижению предела текучести и повышению седиментационной устойчивости гетерогенной системы. Показано, что применение комплексной модифицирующей добавки предотвращает агломерацию частиц модельной суспензии и обеспечивает ее седиментационную устойчивость при температурах до 70°C, что актуально для технического процесса, в котором суспензию планируется использовать. Технически исследование носит прикладной характер. Используется известный подход к модификации суспензий, связанный с борьбой с агрегацией частиц дисперсной фазы и блокированием ионного обмена между ними и дисперсионной средой. Выполнение комплекса реологических сдвиговых и осцилляционных тестов, исследование седиментационной стабильности суспензий в присутствии различных модифицирующих добавок позволило оптимизировать их состав. Практическим результатом работы является успешный гидротранспорт суспензии, в которой содержание дисперсной фазы выше на 50%, относительно немодифицированной суспензии, что повышает энергоэффективность процесса.

Ключевые слова: гранулометрический состав, зависимость относительной деформации от напряжения сдвига, комплексный модуль, модуль вязкости, модуль упругости, неионогенные поверхностно-активные вещества, осцилляционная реометрия, ингибиторы набухания, предел текучести суспензии, седиментационная устойчивость

DOI: 10.31857/S0023291223600773, EDN: FQUEVQ

ВВЕДЕНИЕ

Модификация технических минеральных дисперсий (регулирование предела текучести, седиментационной устойчивости) является одной из наиболее важных задач прикладной коллоидной химии. Это обусловлено тем, что их использование весьма разнообразно, и включает производство керамических изделий, строительство, бурение скважин и другие направления промышленной деятельности [1, 2]. Для увеличения энергоэффективности перекачки водных суспензий необходимо обеспечение минимального предела текучести и высокой седиментационной устойчивости си-

стемы при максимально возможной концентрации частиц наполнителя суспензии. Для этого обычно используются пластифицирующие добавки, ПАВ, полимеры, дисперсанты, ионные жидкости, растворители в концентрациях, не приводящих к значительному увеличению размеров частиц и вязкости суспензий [3–7]. В актуальном обзоре [8] представлены современные представления о различных механизмах стабилизации суспензий, для облегчения их трубопроводного транспорта. ПАВ эффективно адсорбируются на границе раздела твердое тело/жидкость из-за их амфифильного характера, модифицируя поверхность и увеличивая стабильность дисперсии. В

обзоре обсуждается сочетание влияния ПАВ на стабильность суспензии с некоторыми другими параметрами, такими как гранулометрическое распределение частиц, температура, дисперсной фазы и т. д.

Целью настоящей работы является увеличение эффективности трубопроводного гидротранспорта концентрированных суспензий смеси алюмосиликатов за счет снижения их предела текучести и увеличения седиментационной устойчивости. Необходимо отметить, что перекачка алюмосиликатных суспензий осложнена набуханием частиц дисперсной фазы в воде, что изменяет их линейные размеры и кардинальным образом влияет на реологическое поведение суспензии. Так, 10% суспензия этих минеральных частиц в воде (размерное распределение частиц — от 1 до 100 мкм с преобладающей долей фракций 20 мкм) легко перекачивается, предел текучести у нее минимален, в то время как 50% увеличение содержания дисперсной фазы в суспензии (до 15%) приводит к формированию густой пасты, перекачка которой по трубопроводам невозможна. Действительно, при увеличении концентрации частиц дисперсной фазы усиливается их взаимодействие между собой. При этом наблюдаются процессы перехода ньютоновской жидкости: сначала — в упругую жидкость, а при дальнейшем увеличении концентрации — в вязкопластичную среду, которая далее может быть доведена до твердообразной структуры, обладающей прочностью и характерным высоким пределом текучести, ограничивающими возможность перекачки такой суспензии. Данный вопрос интересует научное сообщество довольно давно [9], и связано это с важной ролью глинистых материалов в добыче полезных ископаемых, строительстве и других областях. Считается, что агломерация частиц происходит при росте концентрации дисперсной фазы и увеличении вязкости несущей дисперсионной среды [10, 11]. В реальных условиях при течении суспензий в трубах происходят динамическое зацепление частиц дисперсной фазы друг с другом и их разрушение; то есть, появляются мгновенные “структурные образования” [12]. Средний размер агломератов остается неизменным при постоянных скорости течения и концентрации дисперсной фазы [13]. Вязкость суспензии зависит не только от концентрации дисперсной фазы, но и экспоненциально увеличивается при достижении критического размера частиц ≈ 100 мкм [14]. При гидротранспорте концентрированных суспензий увеличение энергоэффективности процесса заключается в повышении содержания дисперсной фазы, однако при этом растет вязкость суспензии и, соответственно, возрастают потери давления [15]. Известно, что при высоких значениях показателя нелинейности суспензии ($n \geq 2$) с ростом перепада давления происходит также рост гидравлического сопротивле-

ния. Дело в том, что в этих условиях дисперсная фаза формирует структуру, обладающую определенной прочностью, и, соответственно, вязкостью [16]. Для того чтобы избежать описанного негативного эффекта, необходимо придать суспензии более текучие свойства с помощью модифицирующих добавок, что и составляет предмет настоящего исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали водную суспензию, наполнителем которой является сложная смесь алюмосиликатов с содержанием дисперсной фазы 10 и 15% и гранулометрическим распределением частиц от 1 до 100 мкм. В качестве модифицирующих добавок использовали ингибиторы набухания глинистых материалов: NH_4Cl (квалификация чда, ГОСТ 3773-72, ЗАО “УНИХИМ”), KCl (квалификация х. ч., ГОСТ 4234-77 с изм. 1,2, ООО “Михайловский завод химических реактивов”), этилцеллозольв (ГОСТ 8313-88 — ПАО “Нижекамскнефтехим”), отход производства поликарбонатов (МЭМД, представляет собой смесь растворителей и состоит из 46% метанола, 29% метилового эфира этиленгликоля, 14% этиленгликоля, 7% диметилкарбоната и 4% воды), а также ряд НПАВ. В качестве поверхностно-активных веществ рассмотрели следующие НПАВ производства ООО “Завод синтанолов” (входит в ГК “Норкем”): СинтаНор 5-12-15 (ТУ 2483-022-71150986-2015); СинтаНор 7-12-15 (ТУ в разработке); СинтаНор Е6-9-11 (ТУ 20.41.20-049-71150986-2019 с изм. 1), СинтаНор Е8-9-11 (ТУ 2483-006-71150986-2012), Стенор 25Р15Е25 (ТУ в разработке), Синтанол АЛМ-23 (или СинтаНор АЛМ-23, ТУ 2483-023-71150986-2015), препарат ОС-20 (ГОСТ 10730-82 с Изм. 1-3); а также ОП-4 (ТУ 6-02-997-90), ОП-7 и ОП-10 (ГОСТ 8433-81, ООО “Синтез ОКА”); Лапрол 503Б (У 2226-009-10488057-94, ООО “Химпром”); Лапрол 5003, Лапрол 5003-2Б-10 (ТУ 2226-023-10488057-95), Лапрол 5003-2-15 (ТУ 2226-006-10488057-94), Лапрол 6003-2Б-18 (ТУ 2226-023-10488057-95), производства ПАО “Нижекамскнефтехим”; ПЭГ-400 моно- и диолеат (ТУ 9154-014-00333865-04, изд. № 2 с изм. № 1, № 2, № 3, АО “Вяземский завод синтетических продуктов”, и CAS 9005-07-6), Твин 80 (Ferak, полисорбат, содержание 98%).

Для исследования степени набухания минерального наполнителя суспензии, дисперсную фазу отделяли от фильтрата и сушили при 95°C в течение 3 ч. В целях получения однородного порошка образец дополнительно измельчали в ступке. Полученный порошок дважды просеивали через лабораторные сита с размером ячеек 160 и 1000 мкм. Образец доводили до постоянной массы при температуре 105°C . Определение коэффициента набу-

хания слагающих суспензию частиц проводили с использованием прибора ПКН-2 (Жигача—Ярова).

Реологические характеристики суспензий определяли на ротационном вискозиметре Haake Viscotester iQ, который позволяет осуществлять определение разнообразных реологических характеристик жидкостей, используя сдвиговый тест. Предусмотрено использование геометрии коаксиальных цилиндров, а также “конус—плоскость” или “плоскость—плоскость”. Данный аппаратно-программный комплекс состоит из измерительного устройства с цифровым интерфейсом и персонального компьютера, снабженного программным обеспечением для управления измерительным устройством и обработки данных экспериментов.

Зависимость относительной деформации от напряжения сдвига снимали на системе из двух коаксиальных цилиндров CC16 DIN/Ti и CC25 DIN/Ti со следующими диапазонами характеристик: 0.01291–1936.80000 и 0.01294–1941.00000 (скорости сдвига, с^{-1}); 8.440–9218.300 и 4.528–2264.000 (напряжения сдвига, Па); 0.009519–713930 и 0.002332–174932 (вязкости, Па·с); зазорами между дном цилиндра и нижней точкой ротора 3.3 и 5.3 мм соответственно. Количество точек — 100, время измерения на одну точку — 9 с, начальное напряжение сдвига составило 4.5 Па. После окончания измерения результаты обрабатывали и получали зависимость “относительная деформация—напряжение сдвига”. Программное обеспечение вискозиметра позволяет параллельно получать величину предельного напряжения сдвига (экстраполяция на ось абсцисс касательной к полученной зависимости “относительная деформация—напряжение сдвига”). Более точно эти значения получаются при построении этой зависимости относительной деформации от напряжения сдвига в двойном логарифмическом масштабе.

Реологические показатели суспензий в осцилляционном режиме снимали с помощью современного высокоточного реометра HAAKE MARS III, используя измерительную систему “плоскость—плоскость” с диаметрами ротора и плоскости 60 мм (Р 60/Ti). На прецизионном реометре измеряли сдвиговое напряжение τ , вязкость μ и комплексный модуль сдвига G^* в широком диапазоне скоростей деформации сдвига $\dot{\gamma}$. Осцилляционные эксперименты проводили при частоте 1 Гц со сканированием (*sweep*) по касательному напряжению τ . По полученным кривым изменений модулей упругости G' и вязкости G'' от напряжения определяли линейный диапазон измерений (ЛДИ — область значений, где обе кривые G' и G'' имеют область постоянных величин в виде плато), комплексные вязкость μ^* и модуль сдвига G^* ; а также точку кроссовера ($\text{Crossover} = \text{Cr}$ — точка пересечения модулей упругости и вязкости (или точка разрушения структуры) — точка равенства модулей

упругости G' и вязкости G'' , соответствует предельному напряжению сдвига; после ее достижения вязкое поведение преобладает над вязкоупругим). Обработку результатов производили при помощи программного обеспечения RheoWin4Job Manager.

Исследования фазовых диаграмм, кинетики коагуляции, электрофореза и других явлений дают косвенную информацию о силах, действующих между агрегатами, но она зачастую и не нужна. В данной работе применяется метод, основанный на использовании прибора Formulation Turbiscan Tower (Formulation SA, France), позволяющего осуществлять полную характеристику коллоидной стабильности концентрированных дисперсий в нативном состоянии (эмульсий, суспензий, пен). Технологии TURBISCAN для прямого анализа физической устойчивости дисперсных систем соответствуют руководящим указаниям Международной организации по стандартизации для характеристики стабильности дисперсии (ISO/TR 13097). В результате измерений получается уникальное представление о миграции частиц и изменении их размеров. Технические особенности: технология статического многократного рассеяния света (SMLS); источник излучения: лазерный диод ($\lambda_{\text{max}} = 880 \text{ нм}$); регистрируемые сигналы: пропускание (180° к источнику излучения) и обратное рассеяние (45° к источнику излучения); шаг сканирования по вертикали 20 мкм; максимальное разрешение 5 мкм. Технология Turbiscan заключается в многократном оптическом сканировании виалы с образцом по высоте с регистрацией двух профилей: пропускания и обратного рассеяния лазерного излучения. Этот метод позволяет, не зная природы дисперсной системы, в ходе прямых измерений получить единый параметр, отвечающий за седиментационную устойчивость изучаемых дисперсных систем TSI (Turbiscan Stability Index). При расчете индекса суммируются все накопленные изменения в образце, давая для каждого измерения один числовой параметр, характеризующий скорость всех процессов дестабилизации. Чем больше это число, тем менее устойчивым является образец: если у типичной неустойчивой системы (например, суспензии барита) индекс TSI составляет десятки единиц, то у устойчивых суспензий он стремится к нулю. Регистрацию сигналов пропускания и обратного рассеяния для каждого образца проводили в течение 1 ч. Это время требуется для записи более 30 профилей, позволяющих корректно рассчитать TSI. Сравнивая параметр TSI для разных дисперсных систем, можно их ранжировать по показателю седиментационной устойчивости и выявить наиболее устойчивые образцы. Устойчивость образцов суспензий определяли при температурах 20, 50 и 70°C .

Гранулометрический состав дисперсной фазы суспензий с модифицирующими добавками в диапазоне размеров частиц от 0.01 до 2000.00 мкм за-

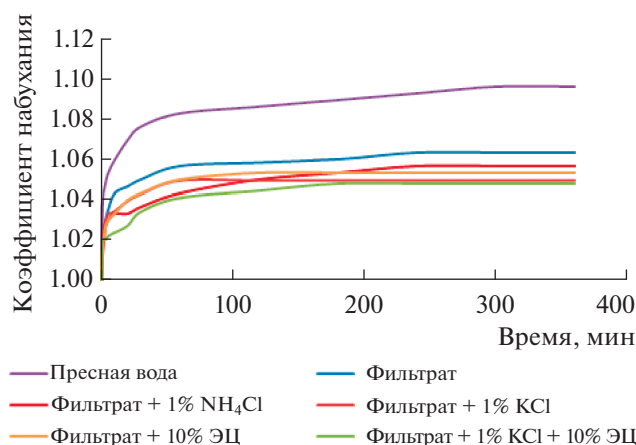


Рис. 1. Динамика набухания высушенного наполнителя алюмосиликатной суспензии в присутствии известных ингибиторов набухания глинистых материалов.

писывали на приборе ANALYSETTE 22 NanoTec plus (FRITSCH GmbH, Germany). Работа прибора основана на принципе лазерной дифракции (системы из двух зеленых лазеров и одного, излучающего в ИК-диапазоне) и обратной оптики Фурье. Характеристики полупроводниковых лазеров: 1) $\lambda_{\max} = 532$ нм, мощность 7 мВт, прямое рассеяние; 2) $\lambda_{\max} = 850$ нм, мощность 9 мВт, прямое рассеяние; 3) $\lambda_{\max} = 532$ нм, мощность 7 мВт, обратное рассеяние. Анализ гранулометрического состава производится при помощи программного обеспечения MaScontrol.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Учитывая склонность алюмосиликатов к набуханию в воде, в первую очередь мы изучили динамику набухания осушенного наполнителя суспензии от времени на приборе Жигача–Ярова. Рассмотрели такие распространенные ингибиторы набухания глин, как хлориды калия и аммония, а также этилцеллозольв (ЭЦ). Способность к набуханию слагающих дисперсную фазу частиц средняя, наибольший объем наполнителя регистрировали в пресной воде, что ожидаемо (рис. 1). Для отцентрифугированного фильтрата промышленной суспензии эта способность несколько ниже — коэффициент набухания не превышает 1.062 (для сравнения: коэффициент набухания бентонитовой глины составляет 2 единицы и более). Эту величину приняли в качестве “нулевой линии”.

Из рис. 1 видно, что коэффициент набухания наполнителя в присутствии 1% хлорида калия снижается и составляет 1.049, дополнительная добавка ЭЦ, также ингибирующего набухание глин, снижает указанный параметр до 1.046. Представленные зависимости обуславливают необходимость применения модифицирующих добавок, ингибирую-

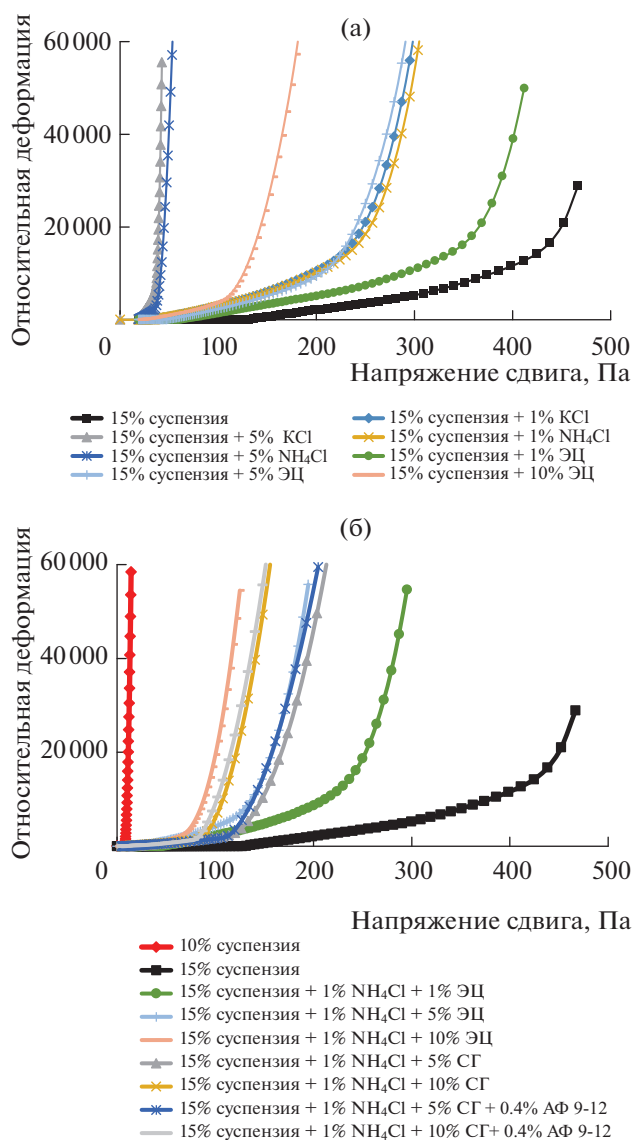


Рис. 2. Зависимость относительной деформации от напряжения сдвига для 15% суспензии в присутствии добавок: KCl, NH_4Cl и ЭЦ (а); смеси растворителей МЭМД (СГ), NH_4Cl и Неонола АФ9-12 (б).

щих набухание частиц дисперсной фазы. Получив обнадеживающие данные по влиянию ингибиторов набухания на линейные размеры частиц, мы определили зависимость относительной деформации от напряжения сдвига для суспензий с содержанием дисперсной фазы 10 и 15%, не содержащих модифицирующих добавок, а также с добавками различных ингибиторов набухания алюмосиликатных материалов. В настоящей работе приведены зависимости, позволяющие оценить степень снижения предела текучести суспензий в присутствии таких общеизвестных ингибиторов набухания алюмосиликатов, как KCl, NH_4Cl и ЭЦ, построенные в линейных координатах (рис. 2а, 2б).

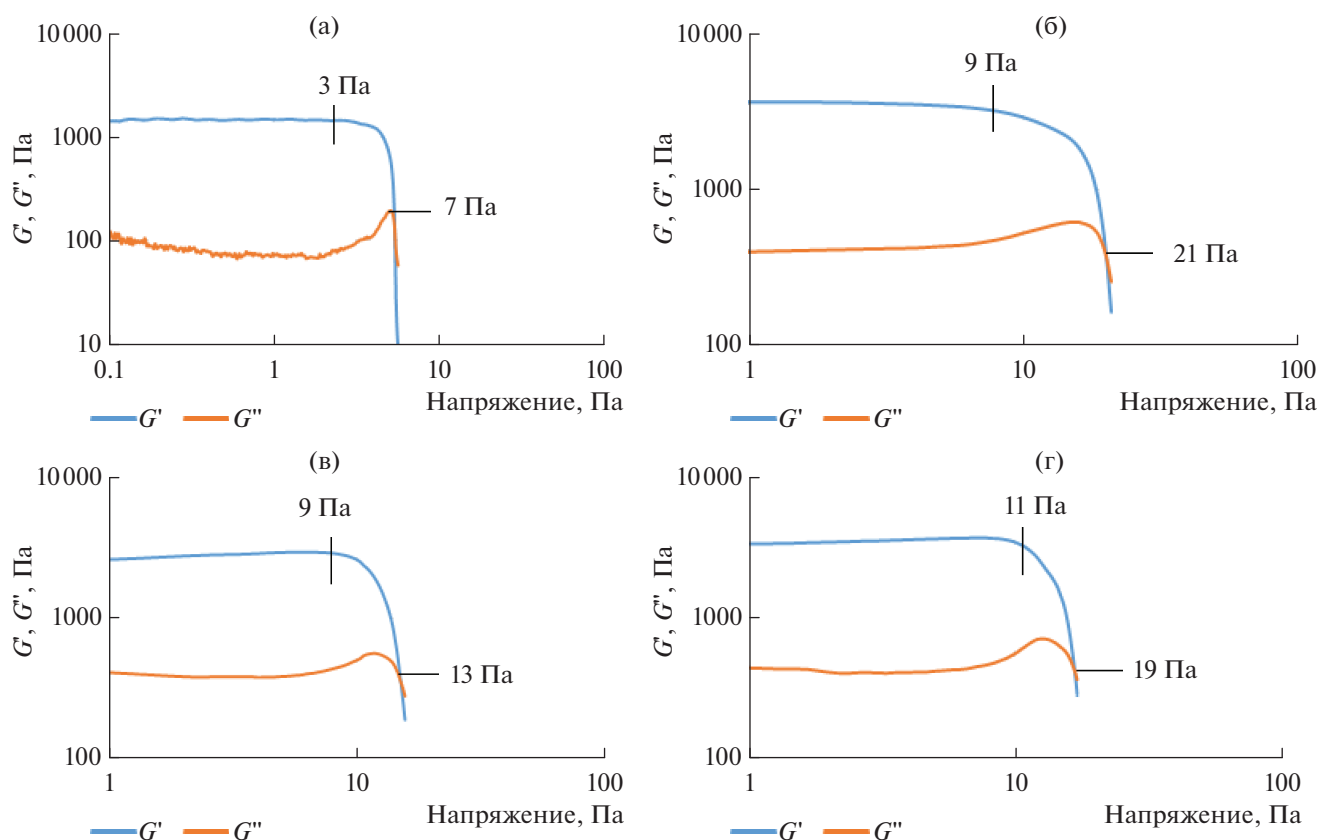


Рис. 3. Динамические осцилляционные испытания суспензии с содержанием 10% (случай “идеально текучей суспензии”, не требующей модификации) наполнителя (а); 15%-ной суспензии с добавкой 10.0% МЭМД, 1.0% NH_4Cl и 0.4% ПАВ (б – Неонол АФ₉-12; в – Синтанор Е8-9-11; г – Лапрол 503Б).

Более точное определение предела текучести производится при анализе зависимости, построенной в двойном логарифмическом масштабе (рис. 3). Ранее было отмечено, что измерения начинаются с 4.5 Па. Для суспензии с содержанием дисперсной фазы 10% небольшие изменения напряжения сдвига уже в самых начальных точках приводят к существенным деформациям. Дальнейшее увеличение напряжения приводит к излому кривой, к более значительным деформациям при увеличении напряжения сдвига более 8 Па, что соответствует предельному напряжению сдвига (ПНС), после которого наблюдается переход в режим течения (рис. 3а). Значение ПНС автоматически рассчитывается программным обеспечением реометра, его данные получаются точнее 8.3 Па, по сравнению с визуальным определением на графике. Эти значения приведены в табл. 1, там же приведены экспериментальные значения для других составов.

Отметим, что предел текучести снижается пропорционально увеличению концентрации ингибиторов набухания алюмосиликатов. Для увеличения экономической привлекательности проекта дорогой ЭЦ заменили на смесь растворителей, кото-

рая является доступным отходом производства поликарбонатов (рис. 3б–3г). Соображения, по которым смесь растворителей применили в качестве возможного ингибитора набухания наполнителя, были продиктованы анализом состава данного отхода. Дело в том, что одно- и двухатомные спирты, а также моноэфиры этиленгликоля известны как ингибиторы набухания глин (их используют при обработках призабойной зоны в глинизированных коллекторах) и регуляторы предела текучести глинистых буровых растворов, где они также обеспечивают снижение гидратации глинистых суспензий и за счет этого повышают их текучесть. Так, из рис. 3в видно, что смесь растворителей, фактически — отход производства, может вполне заменить более дорогой продукт — этилцеллозольв. Кроме того, в данной серии опытов в число модифицирующих добавок был включен Неонол АФ₉-12 в количестве 0.4%, что также способствовало снижению предела текучести суспензии. К примеру, использование комбинации добавок (10.0% МЭМД + 1.0% NH_4Cl + 0.4% Неонол АФ₉-12) привело к уменьшению ПНС с 438.0 до 78.6 Па, почти в 6 раз. Повышение концентрации ПАВ (Неонол АФ₉-12) до 1.0% нецелесообразно вследствие агло-

Таблица 1. Сводные данные по проведенным осцилляционным измерениям (среднее 3-х) и прямым измерениям деформации от приложенного напряжения сдвига

Тестируемый образец	ЛДИ, Па	G' , Па	G'' , Па	$ \eta^* $, Па·с	Ст, Па	$G' = G''$	Предел текучести, Па	ПНС, Па
10% суспензия	3.1	1302.5	111.7	208.2	4.7	127.9	<4.6	8.3
15% суспензия	Консистенция суспензии не позволяет ее исследовать данным методом							
15% суспензия + 10% ЭЦ + 1% NH_4Cl + 0.4% Неонол АФ ₉ -12	7.3	2640.0	406.0	425.2	19.4	282.3	<4.6	68.0
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% Неонол АФ ₉ -12	9.7	3004.0	506.9	484.9	21.3	351.7	<4.6	78.6
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% СинтаНор Е6-9-11	18.6	3076.0	637.7	500.1	27.6	18.6	<4.6	70.7
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% СинтаНор Е8-9-11	10.4	2605.0	530.3	423.2	16.7	10.4	<4.6	67.1
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% Твин 80	13.8	3892.0	619.7	627.3	29.0	13.8	<4.6	70.7
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% Лапрол 503Б	10.9	3242.0	595.2	524.6	18.6	10.9	<4.6	67.1
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% Лапрол 5003	11.5	2840.0	670.0	464.4	20.5	11.5	<4.6	67.1
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% ОП-7	12.7	4543.0	542.1	728.2	31.7	12.7	<4.6	63.6
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% ОП-10	14.9	3321.0	549.7	535.7	28.6	14.9	<4.6	60.4
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% ОС-20	10.9	3532.0	649.5	571.7	20.6	10.9	<4.6	63.6
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% Лапрол 6003-2Б-18	12.7	2271.0	493.4	369.8	19.8	12.7	<4.6	63.6
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% Стенор 25P15E25	9.4	2818.5	505.6	455.8	14.6	9.4	<4.6	57.2
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% Лапрол 5003-2Б-10	6.9	2859.0	557.5	463.6	13.9	6.9	<4.6	60.4
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% Лапрол 5003-2-15	5.5	2106.5	437.4	342.4	11.6	5.5	<4.6	63.6
15% суспензия + 10% МЭМД + 1% NH_4Cl + 0.4% Синтанол АЛМ-23	9.1	2202.5	486.4	359.0	13.2	9.1	<4.6	70.7

мерации частиц дисперсной фазы и увеличения вязкости суспензии, что приводит к ухудшению технологических свойств. Увеличение содержания смеси растворителей (МЭМД, отход производства поликарбонатов) до 10% позволило дополнительно понизить предел текучести суспензии. Увеличение концентрации модифицирующих добавок приводит к увеличению эффективности перекачки суспензии, но вредит экономике процесса. Поэтому, комбинируя добавками ингибиторов набухания алюмосиликатов и ПАВ (Неонол АФ₉-12), мы пришли к следующему привлекательному составу модифицирующей добавки: 1.0% NH₄Cl; 5–10.0% МЭМД; 0.4% Неонола АФ₉-12. Следует отметить, что совместное использование добавок NH₄Cl с ЭЦ или МЭМД дает синергетический эффект. Влияние ЭЦ и МЭМД на реологические характеристики 15%-ной суспензии сопоставимо. Так, предел текучести составляет 24 и 21 Па при концентрации ЭЦ и МЭМД, равной 1% соответственно; и 9 и 7 Па – при добавке 5% указанных соединений. Отметим, что для немодифицированных суспензий предел текучести равен 173.0 и ≤4.6 Па – для суспензий с содержанием дисперсной фазы 15 и 10% соответственно.

Дальнейшие исследования были направлены на тестирование ряда доступных неионогенных ПАВ в составе такой комплексной модифицирующей добавки, как: 1.0% NH₄Cl, 10.0% МЭМД, 0.4% НПАВ. Как выяснилось, Неонолы АФ₉-6 и АФ₉-10 в составе добавки менее эффективно снижают предел текучести по сравнению с ранее протестированным Неонолом АФ₉-12. Аналогичная ситуация характерна и для таких реагентов, как ПЭГ-400 моноолеат и ПЭГ-400 диолеат, Твин 80. Выбор Твин 80 в составе модифицирующей добавки уступает Неонолу АФ₉-12 весьма незначительно, с учетом стоимости этих реагентов, Неонол АФ₉-12 выглядит предпочтительнее.

ПАВ серии СинтаНор (Е8-9-11; Е6-9-11; 7-12-15), а также Стенор 25Р15Е25, Синтанол АЛМ-23 сопоставимы по эффективности с Неонолом АФ₉-12, в то время как СинтаНор 5-12-15 менее эффективен. В аналогичном составе модифицирующей добавки были протестированы реагенты серии Лапрол (503; 5003; 5003-2-15; 5003-2Б-10; 6003-2Б-18; 3603-2-12), которые также показали близкие к Неонолу АФ₉-12 результаты. Подобным образом ведут себя и реагенты серии ОП (ОП-7, ОП-10), а также текстильно-вспомогательный препарат ОС-20. Исходя из этих результатов, можно заключить, что реагенты с близким гидрофильно-липофильным балансом проявляют близкие свойства по регулированию предела текучести. Если уменьшается вклад гидрофильного (оксиэтильного) замести-

теля (как у реагентов Неонол АФ₉-6, Неонол АФ₉-10 и ОП-4), то заметно снижается эффективность реагентов. Рассмотренный ряд неионогенных ПАВ позволяет выбирать в пользу того или другого реагента по соотношению цена/качество, так как по эффективности многие НПАВ сопоставимы, а их цена зависит от конъюнктуры рынка и может меняться в широких пределах.

Наиболее наглядные и количественные представления о реологических свойствах дисперсий дает осцилляционный метод измерения, когда сканируется амплитуда синусоидально изменяющегося касательного напряжения. Данный метод позволяет определить комплексный модуль, а также его компоненты: модуль упругости (G'), модуль вязкости (G''); найти линейный диапазон измерений (ЛДИ) и область перехода упругого тела в жидкое [17, 18]. Для выявления характеристик поведения образца суспензии анализировали при температуре 20°C следующие показатели: модуль упругости G' [Па] – мера энергии деформации, сохраненной образцом во время процесса сдвига (после снятия сдвигающего усилия эта энергия полностью сохраняется и выступает в качестве движущей силы для возвращения в прежнее состояние); модуль вязкости G'' [Па] – мера энергии деформации, израсходованной во время процесса сдвига и потерянной для образца (эта энергия потрачена во время процесса изменения структуры материала, т.е. при частичном или полном течении образца).

В первую очередь, записали характеристики суспензии, в которой содержится 10% дисперсной фазы. Результаты измерений приведены на рис 3а. ЛДИ заканчивается при 3 Па, где начинаются уменьшения упругих и увеличения вязких свойств. И при 7 Па (точка кроссовера) система переходит в режим течения, что достаточно хорошо согласуется с 8.3 Па ПНС (рис. 3г). Следует отметить, что текучесть 10% немодифицированной суспензии является вполне приемлемой; а для достижения цели работы необходимо было довести содержание дисперсной фазы до 15% без заметного ухудшения технологических свойств при гидротранспорте. Осцилляционный тест для модифицированной суспензии с содержанием дисперсной фазы 15% (с добавками 10.0% МЭМД, 1.0% NH₄Cl, 0.4% Неонол АФ₉-12) показывает потерю упругости. Переход в режим течения происходит при значении напряжения сдвига 21.0 Па, что в 3 раза меньше значений ПНС, измеренных системой “цилиндр в цилиндре”. Такие данные можно объяснить отличием геометрии размещения суспензии. В осцилляционном тесте суспензия размещается между двумя дисками, в то время

как в системе “цилиндр в цилиндре” — в вертикальном зазоре между двумя цилиндрами, высотой порядка 4 см. Действие гравитационных сил во время вращения ротора приводит к незначительному уплотнению суспензии, что существенно сказывается на значении ПНС. Осцилляционный тест позволяет проследить изменения вязких и упругих сил при постепенном переходе из упругого состояния в текучее и провести сравнительный анализ изученных составов.

В связи с этим дальнейшие исследования модифицированной суспензии с содержанием дисперсной фазы 15% проводили с целью получения количественных реологических параметров тех образцов, которые показали лучшие характеристики предела текучести в сдвиговых тестах. Для примера на рис. 3б, 3г) представлены результаты динамических осцилляционных испытаний 15%-ной суспензии с добавками 1.0% NH_4Cl , 10.0% МЭМД и 0.4% ПАВ: либо Неонол АФ₉-12, либо СинтаНор Е8-9-11, либо Лапрол 503. Из этих рисунков хорошо виден механизм действия модифицирующих добавок. Так, для 15% суспензии уменьшается диапазон упругого поведения системы, текучесть ее возрастает и становится сопоставимой с аналогичной величиной для 10% суспензии. Результаты остальных опытов приведены в табл. 1, которые могут быть использованы для расчетов трубной гидравлики текучих 15% суспензий с модифицирующими добавками.

Необходимо отметить важную деталь в результатах осцилляционных реометрических экспериментов, раскрывающую внутреннюю структуру дисперсии при сдвиговых нагрузках. Практически во всех осцилляционных кривых модуль вязкости (G'') незначительно растет и даже наблюдается небольшой пик перед резким спадом. Возрастающие значения G'' указывают на увеличивающуюся долю энергии деформации, которая расходуется еще до того, как произойдет окончательное разрушение внутренней структуры дисперсной системы, то есть на необратимую деформацию сначала только ее частей. Это может происходить из-за относительного перемещения одиночных частиц или агломератов суспензии, не связанных, то есть “не зацепленных” между собой. Модуль вязкости G'' представляет собой энергию деформации, теряющуюся (рассеивающуюся) из-за процессов внутреннего трения. Полученные на основе осцилляционных кривых базовые параметры показывают линейный диапазон напряжений, в пределах которого структура суспензии не разрушается. В этих тестах выявляется значение напряжения, выше которого твердообразное тело разрушается и начинает течь.

Получив в результате реологических исследований текучие суспензии с содержанием дисперсной фазы 15%, перешли к изучению их седиментационной устойчивости. В данной работе применили метод, основанный на использовании прибора Turbiscan TOWER, позволяющий осуществлять полную характеристику коллоидной устойчивости концентрированных дисперсий. Сравнивая параметр TSI для разных дисперсных систем, можно их ранжировать по показателю седиментационной устойчивости и выявить наиболее устойчивые образцы. Оказалось, что при комнатной температуре все протестированные образцы устойчивы в течение часа. При 50°C суспензия также не разрушается, и дисперсный наполнитель в нижней части виалы не концентрируется. Однако в этих условиях TSI оказался выше, чем при комнатной температуре, что говорит о снижении устойчивости суспензии. При 70°C устойчивость суспензий снизилась в еще большей степени. Ускорение процесса седиментации при повышении температуры обусловлено ростом энтропийного фактора и снижением вязкости системы. В табл. 2 приведены характеристики устойчивости протестированных суспензий (TSI). Анализируя результаты табл. 2, можно отметить, что рейтинг устойчивости суспензий по параметру TSI наиболее наглядно формируется при 70°C. Лучшими НПАВ, которые могут применяться для стабилизации суспензии в составе модифицирующей добавки, являются Лапрол 503Б, Лапрол 5003, Неонол АФ₉-12, СинтаНор Е6-9-11, СинтаНор Е8-9-11, ОП-10. Положительное действие НПАВ на седиментационную устойчивость суспензии прежде всего связано с модификацией поверхности частиц дисперсной фазы в результате адсорбции на них НПАВ.

Проведение исследований алюмосиликатных суспензий в присутствии добавок, снижающих их набухание, а также НПАВ, дали возможность регулирования их технологических свойств — предела текучести и седиментационной устойчивости в широком диапазоне температур. Вместе с тем остается вопрос по взаимовлиянию применяемых добавок и возможных концентрационных границ их использования.

Так, в лакокрасочной промышленности увеличение размеров частиц из-за конфликтов между дисперсантами, ПАВ и растворителями, а также из-за применения добавок в повышенных концентрациях приводит к так называемому “пигментному шоку”, при котором резко ухудшаются седиментационная устойчивость и технологические свойства суспензии.

На рис. 4 приведено гранулометрическое распределение частиц дисперсной фазы суспензии при их 15% содержании в образце.

Таблица 2. Сводные характеристики тестируемых образцов

№ п/п	Образец	TSI		
		20°C	50°C	70°C
1	10% суспензия	0.4	0.7	2.3
2	15% суспензия	0.4	1.1	2.4
3	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% ЭЦ + 0.4% Неонол АФ ₉ -12	0.3	0.9	2.3
4	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% ЭЦ + 1% Неонол АФ ₉ -12	0.4 ¹	0.6	1.6
5	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 1% МЭМД + 0.4% Неонол АФ ₉ -12	0.4	1.6	2.6
6	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 5% МЭМД + 0.4% Неонол АФ ₉ -12	0.3	0.7	1.7
7	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% Неонол АФ ₉ -12	0.3	0.7	1.8
8	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% Лапрол 503Б	0.2	0.7	1.0
9	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% Лапрол 5003	0.3	0.8	1.3
10	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% Лапрол 6003-2Б-18	0.2	1.3	2.5
11	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% Лапрол 3603-2-12	0.4	1.6	2.2
12	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% Лапрол 5003-2Б-10	0.3	1.2	1.6
13	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% Лапрол 5003-2-15	0.2	1.2	1.7
14	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% СинтаНор Е6-9-11	0.2	0.9	1.4
15	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% СинтаНор 7-12-15	0.2	1.2	1.7
16	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% СинтаНор Е8-9-11	0.5	1.0	1.5
17	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% Стенор 25P15E25	0.3	1.2	1.8
18	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% Синтанол АЛМ-23	0.4	1.5	1.8
19	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% ОП-7	0.4	1.1	2.0
20	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% ОП-10	0.2	1.0	1.4
21	15% суспензия + 1% NH_4Cl + 10% МЭМД + 0.4% препарат ОС-20	0.3	1.3	2.0

¹ Серым цветом выделены ячейки с наиболее перспективными результатами.

В качестве модифицирующей добавки в этом случае использовали химически чистый ЭЦ. На рис. 4а видно, что ЭЦ не “работает” эффективно в малой концентрации (1%). При увеличении концентрации ПАВ с 0.4 до 1.0% происходит существенная агрегация частиц с фактически удвоением линейных размеров. 10% добавка ЭЦ снижает негативный эффект ПАВ. Вопрос стоимости модифицирующих добавок на производстве заставляет использовать более доступные аналоги. Таким является дешевый источник целлозольва — смесь растворителей МЭМД. При использовании в качестве ингибитора набухания алюмосиликатов добавка показала себя также эффективной, не приводящей к росту линейных размеров частиц и агрегатов, слагающих дисперсную фазу (рис. 5).

Реагенты серий Лапрол и СинтаНор не вносят принципиальных различий в размерное распределение частиц дисперсной фазы суспензии при дей-

ствии комплексной модифицирующей добавки, состоящей из 10.0% МЭМД, 1.0% NH_4Cl и 0.4% НПАВ.

Рис. 5 призван продемонстрировать, как дешевый источник целлозольва даже при 10% содержании не приводит к агрегации частиц дисперсной фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе выполнения работы удалось увеличить энергоэффективность трубопроводного гидротранспорта водонабухающих алюмосиликатных дисперсий. Действие добавок приводит к снижению предела текучести и повышению седиментационной устойчивости гетерогенной системы. Показано, что применение комплексной модифицирующей добавки предотвращает агломерацию частиц модельной суспензии и обеспечивает ее седиментационную устойчивость при температурах до 70°C, что актуально для технического

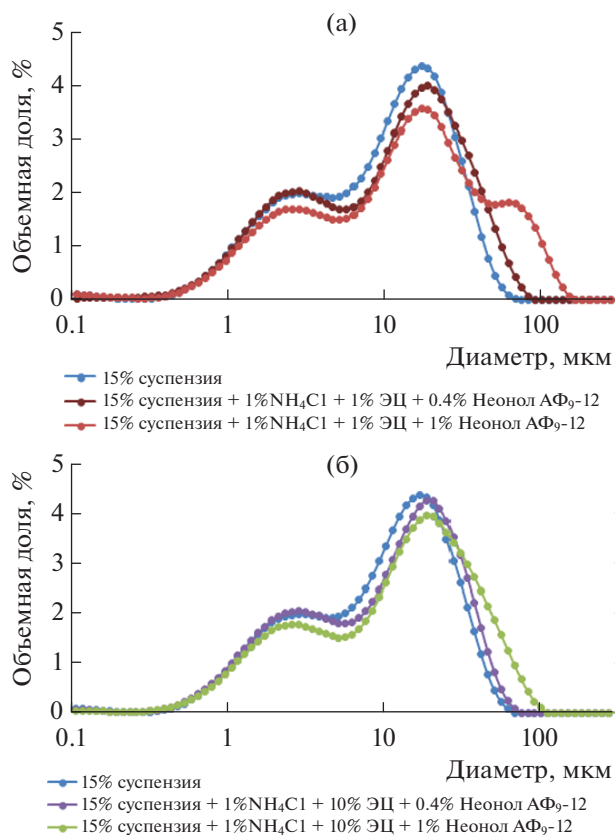


Рис. 4. Гранулометрическое распределение частиц в суспензии с 1% ЭЦ (а) и 10% ЭЦ (б).

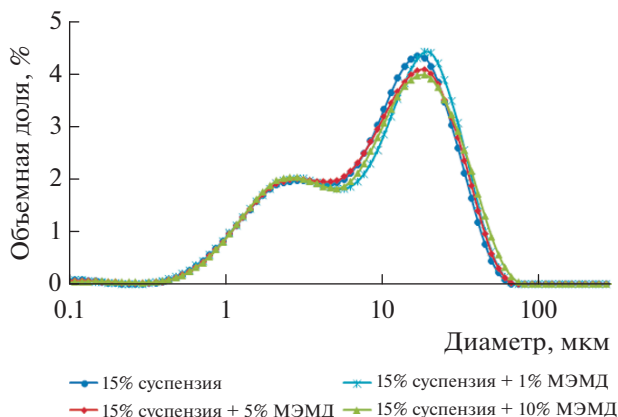


Рис. 5. Гранулометрическое распределение частиц в суспензии с добавками МЭМД в различных концентрациях.

процесса, в котором суспензию планируется использовать. Технически исследование носит прикладной характер. Используется известный подход к модификации суспензий, связанный с борьбой с агрегацией частиц дисперсной фазы и блокированием ионного обмена между ними и

дисперсионной средой. Выполнение комплекса реологических сдвиговых и осцилляционных тестов, исследование седиментационной стабильности суспензий в присутствии различных модифицирующих добавок позволило оптимизировать их состав. Практическим результатом работы является успешный гидротранспорт суспензии, в которой содержание дисперсной фазы выше на 50%, относительно немодифицированной суспензии, что повышает энергоэффективность процесса.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yaghmaeiyan N., Mirzaeia M., Delghavi R.* Montmorillonite clay: Introduction and evaluation of its applications in different organic syntheses as catalyst: A review // *Results in Chemistry*. 2022. V. 4. P. 100549. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100549>
2. *Глуценко В.Н.* Обратные эмульсии и суспензии в нефтегазовой промышленности. М.: Интерконтакт Наука, 2008. 725 с.
3. *Урьев Н.Б.* Физико-химические основы технологий дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1988. 256 с.
4. *Урьев Н.Б.* Динамическая агрегативная устойчивость и сверхвысокая текучесть высококонцентрированных нанодисперсных систем // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. № 5. С. 642–649. <https://doi.org/10.1134/S0023291219050197>
5. *Karimian H., Babaluo A.A.* Effect of polymeric binder and dispersant on the stability of colloidal alumina suspensions // *Iranian Polymer Journal*. 2006. V. 15. № 11. P. 879–889.
6. *Петров Н.А.* Исследование крахмалосодержащих полимеров для применения в глинистых растворах // *Электронный научный журнал “Нефтегазовое дело”*. 2016. V. 14. № 3. С. 26–30.
7. *Chen W.L., Grabowski R.C., Goel S.* Clay swelling: Role of cations in stabilizing/destabilizing mechanisms // *ACS Omega*. 2022. V. 7. № 4. P. 3185–3191. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04384>
8. *Behari M., Das D., Mohanty A.M.* Influence of surfactant for stabilization and pipeline transportation of iron ore water slurry: A review // *ACS Omega*. 2022. V. 7. № 33. P. 28708–28722. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02534>
9. *Norrish K.* Crystalline swelling of montmorillonite: Manner of swelling of montmorillonite // *Nature*. 1954. V. 173. P. 256–257. <https://doi.org/10.1038/173256a0>
10. *Ходаков Г.С.* Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование // *Рос. хим. журн.* 2003. Т. XLVII. № 2. С. 33–44.

11. *Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А.* Вязкость и структура дисперсных систем // Вестник МГУ. Сер. Химия. 2011. Т. 52. № 4. С. 243–276.
12. *Кирсанов Е.А.* Течение дисперсных и жидкокристаллических систем // Жидкие кристаллы и их практическое применение. 2009. Вып. 4 (30). С. 16.
13. *Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н.* Неньютоновское поведение структурированных систем. М.: Техносфера, 2016. 383 с.
14. *Равичев Л.В., Логинов В.Я., Беспалов А.В.* Устойчивость формирования наполненных дисперсных композиций в одношнековом прессе // Вестник СГТУ. 2012. Вып. 2. № 1(64). С. 398–402.
15. *Панков А.О., Зиннатуллин Н.Х.* Увеличение энергоэффективности гидротранспорта неструктурных суспензий путем варьирования его технологическими параметрами // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 14. С. 248–250.
16. *Матвеев О.В., Базуев В.П., Черкасов И.С., Асеева А.Е.* Исследование гидравлических характеристик потока водно-песчаной суспензии в трубе // Вестник ТГАСУ. 2020. Т. 22. № 2. С. 129–144.
17. *Шрамм Г.* Основы практической реологии и реометрии. М.: КолосС, 2003. 312 с.
18. *Малкин А.Я., Исаев А.И.* Реология: концепции, методы, приложения. СПб.: Планета, 2010. 557 с.