УДК 541.183:622.333

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ ТОПЛИВ

Хилько С.Л.

Институт физико-органической химии и углехимии им.Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк, Украина

АННОТАЦИЯ

Проведен реологический анализ различных типов коллоидных топлив – водоугольных суспензий, угольных суспензий с эмульсионной жидкой фазой, топливных эмульсий.

Показано, что реологический контроль качества на всех этапах использования топливных коллоидных систем является обязательным условием их успешного внедрения.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, Украина испытывает острый дефицит топливно-энергетических ресурсов, поэтому вопрос о наиболее рациональном использовании имеющихся энергоносителей особенно актуален. Одним из путей решения этой проблемы является внедрение ресурсосберегающих технологий получения коллоидных топлив – суспензий, эмульсий и трехфазных систем. Коллоидные топлива представляют собой жидкие композиционные системы на основе суспензий, эмульсий, а также более сложные системы - суспензии с эмульсионной жидкой фазой.

Создание и применение технологий коллоидных топлив позволяет использовать в качестве топливообразующих элементов различные сочетания твердых или жидких углеводородсодержащих компонентов с водой и/или некоторыми органическими отходами химической промышленности (например, отходами производства спиртов).

Важным преимуществом коллоидных топлив является возможность рационального использования отходов промышленности для приготовления жидких калорийных топлив, пригодных для сжигания в котлоагрегатах. Кроме этого, коллоидные композиции по сравнению со стандартными видами топлив являются экологически чистыми в силу специфики их горения, что позволяет экологически безопасно утилизировать отходы производства.

Горючей основой в суспензионных топливах могут быть тонкоизмельченные порошки каменных или бурых углей, торфа, а также различные твердые углеводородные отходы (прежде всего, накопленные в шламоотстойниках многие сотни млн. тонн отходов углеобогащения и гидродобычи углей), отходы угле- и нефтепереработки, такие как каменноугольные пек и деготь или нефтяные кокс и битум). В качестве жидкости-носителя чаще всего используют воду (водоугольное топливо).

Топливные эмульсии готовят на основе двух несмешивающихся жидкостей – жидкого углеводородного топлива и воды или ее растворов. Горючей основой в них могут являться различные фракции нефтепереработки, в том числе тяжелые (мазуты) и сверхтяжелые (гудроны), а также различные жидкие углеводородные отходы химической промышленности и нефтеотходы (например, накопленные в больших количествах в шламоотстойниках, смывные нефтеотходы; продукты деасфальтизации и очистки масел и др.).

В зависимости от свойств исходного горючего сырья оценивают целесообразность приготовления того или иного вида коллоидного топлива, которое будет наиболее выгодно. Например, низкозольные каменные угли пригодны для получения суспензионного водоугольного топлива; из высокозольных каменных углей, отходов углеобогащения, а также из низкокалорийных бурых углей и торфа наиболее рационально приготовление суспензионных топлив с эмульсионной жидкой фазой (чтобы обеспечить необходимый уровень калорийности); из жидких углеводородных топлив и жидких отходов – получение эмульсионных топливных композиций.

Обязательным компонентом коллоидных топливных являются поверхностно-активные вещества (ПАВ) - это химические добавки-регуляторы физико-химических свойств суспензий.

Применение технологий коллоидных топлив позволяет:

- Удешевить топлива для электростанций,
- Экономить энергоресурсы,
- Повысить экономичность энергоустановок,
- Экологически безопасно утилизировать отходы промышленности.

Целью работы был анализ реологического поведения различных типов коллоидных топлив

© Хилько С.Л.

РЕОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА КОЛЛОИДНЫХ ТОПЛИВ

Использование коллоидных композиций в качестве жидкого топлива включает три основных этапа: приготовление; транспортирование и хранение; сжигание. Наиболее важным из этих этапов является разработка способов получения топливных композиций с необходимыми физико-химическими свойствами.

Коллоидные топлива представляют собой коагуляционные структуры, т.е. пространственные сетки из угольных частиц в жидкости (суспензии) или из капель одной жидкости, распределенных в другой жидкости (жидкие углеводороные топлива и вода) - эмульсии. Пространственные структуры характеризуются структурно-механическими (реологическими) свойствами. Наиболее важными из них являются вязкость, текучесть, упругость, пластичность, прочность. Требования технологии к коллоидным топливам сводятся к получению седиментационно- и агрегативно-устойчивых в течение 15-30 суток высококонцентрированных систем с приемлемыми реологическими параметрами – низким уровнем вязкости (η=1.0-1.5 Па×с) и начального напряжения сдвига (P=5.0-10.0 Па). Одним из важных показателей качества коллоидных топлив, пригодных для транспортирования и хранения, является их характер течения, то есть общий вид зависимости изменения напряжения сдвига (P, Па) от скорости сдвига ($\acute{\varepsilon}$, c^{-1}) - $P=f(\acute{\varepsilon})$ (рис.1).

Топливные системы не должны обладать дилатантными (повышение вязкости в среднем интервале скорости сдвига) и тиксотропными (зависимость реологических параметров от времени) свойствами, которые часто усложняют технологию получения и транспорта коллоидных топлив. Кроме того, причиной неэффективности технологического процесса может оказаться появление областей сверханомалии вязкости на кривых течения, которые связаны с возникновением локальных разрывов сплошности среды. Области сверханомалии вязкости регистрируются как возвратные петли на зависимостях $\acute{\varepsilon}=f(P)$ – рис.1, кривая 4.

Согласно [1], наиболее надежным и безопасным вариантом течения является вязкопластический тип (близкий к ньютоновскому) предельно лиофилизированной с помощью ПАВ однородной топливной системы. Такой тип течения характеризуется линейностью зависимости $\acute{\varepsilon}=f(P)$ – рис.1, кривая 1. Этот тип течения является предпочтительным, поскольку образующиеся коагуляционные структуры в системе легко обратимо разрушаются в узком диапазоне изменения скорости сдвига. Это способствует легкости их транспортирования в системах топливоподготовки. Кроме того, такие системы не обладают свойствами тиксотропности и дилатантности. Реализация вязкопластичного типа течения возможна только при стабильности реологических свойств коллоидных топлив во время транспорта и хранения, в том числе при изменении скорости течения и давления. Поскольку нельзя исключить возможности изменения свойств коллоидных топлив в результате воздействия различных внешних факторов, которые могут иметь место в промежутке времени между приготовлением топлива и его сжиганием (колебания температуры, давления, чередующиеся пуски и остановки подачи топлива и др.), то тип течения может изменяться.

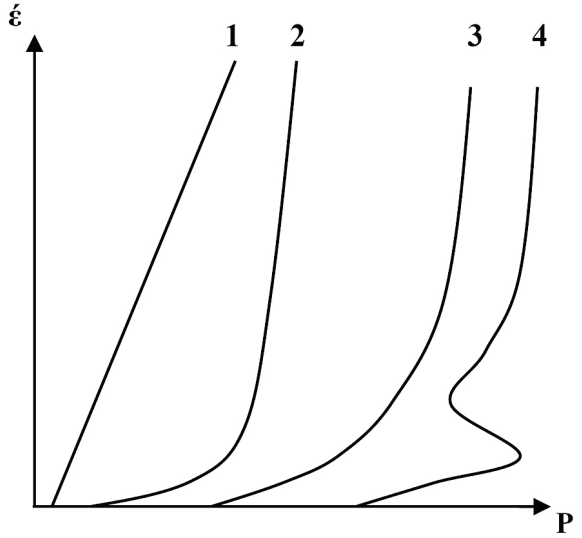

Рис.1. Типы кривых течения коллоидных топлив: 1 – вязкопластичный, 2 – бингамовский пластик, 3 – псевдопластичный, 4 – с областью сверханомалии вязкости.

В связи с этим является важным контроль реологических свойств коллоидных топлив на всех этапах его использования.

ПРИМЕРЫ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ ТОПЛИВ

Для достижения предельной степени лиофилизирования и получения однородных коллоидных систем с неоходимыми по технологии реологическими параметрами, пригодных для использования в качестве топлива, используют поверхностно-активные вещества (ПАВ). В качестве такого ПАВ в работе использовали сульфогумат натрия, который получали методом твердофазного механохимического синтеза [2].

Эффективность действия химических добавок в топливных системах может зависеть от различных факторов, прежде всего, от природы

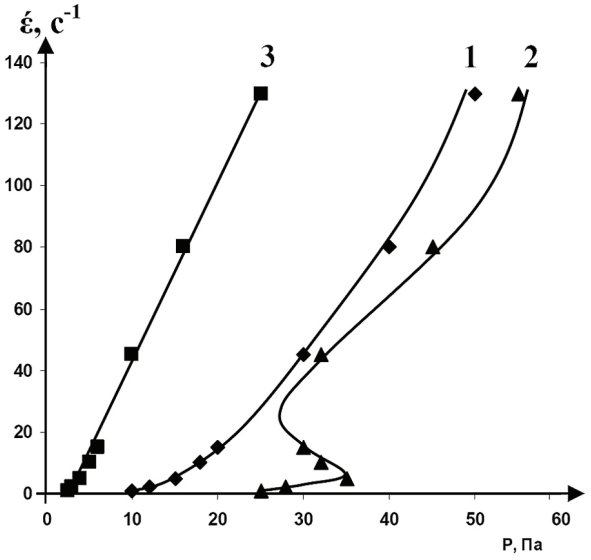

Рис.2 Кривые течения ВУС из угля марки «Г» при разных температурах: 1 – 20^0С, 2 – 60^0С, 3 – вязкопластичный тип течения пластифицированной суспензии.

фазообразующих компонентов и их концентрации. Эффективность действия ПАВ может быть связана с действием сильных электролитов и температуры, поскольку для приготовления промышленных суспензий и эмульсий обычно используется вода различной степени минерализации, а в процессе эксплуатации вероятны колебания температуры.

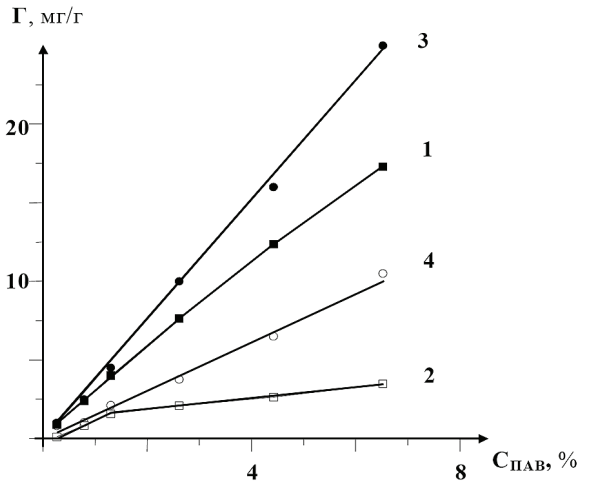

Рис.3. Изотермы удельной адсорбции сульфированного гумата натрия на поверхности углей марок «Г» и «Т» при разных температурах, t ^{0}С: Уголь марки «Т»: 1 – 20 ^{0}С, 2 – 60 ^{0}С; уголь марки «Г»: 3 – 20 ^{0}С, 4 – 60 ^{0}С.

1. Из приведенных на рис.2 реологических кривых течения следует, что рост температуры приводит к возникновению областей сверханомалии вязкости в водоугольных суспензиях (ВУС) - кривая 2. Присутствие

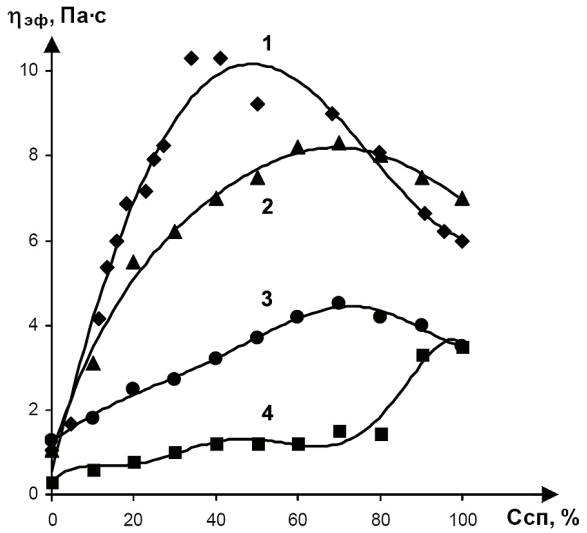

Рис.4. Изменение эффективной вязкости ($\eta_{эф}$) водоугольных суспензий от концентрации спирта в составе жидкой фазы. ВУС из угля марки Г, в составе жидкой фазы: 1 – метанол, 2 – этанол. ВУС из антрацита, в составе жидкой фазы: 3 – этанол, 4 – этанол и сульфогумат натрия.

эффективного пластификатора (сульфогумат натрия) уничтожает разрывы сплошности среды и способствует реализации вязкопластичного типа течения.

Изменение свойств угольных суспензий при разных температурах и действии других факторов определяется изменением адсорбции ПАВ на поверхности частиц угля. Как следует из рис.3, рост температуры приводит к уменьшению величины удельной адсорбции сульфогумата натрия. На величину адсорбции ПАВ большое влияние оказывает характер поверхности угольных частиц. Так, сульфогумат натрия, как продукт угольного происхождения, лучше адсорбируется на «мозаичной» поверхности угля «Г». Этот ПАВ является разветвленным полимером с чередующимися гидрофильными и гидрофобными участками, то есть также имеют «мозаичное» строение. При взаимодействии сульфогуматов натрия с практически полностью гидрофобной поверхностью угля «Т» количество центров закрепления уменьшается и, вследствие этого, величина удельной адсорбции падает.

Аналогичный эффект на реологические характеристики водоугольных суспензий оказывает

действие добавок сильных электролитов (NaCl, $MgCl_2$ и др.).

2. Реологические свойства угольных суспензий, содержащих в составе дисперсионной среды добавки спиртов, зависят от вида и количества спирта в составе суспензии. Как следует из рис.4, с увеличением количества спирта в жидкой фазе эффективная вязкость суспензий ($\eta_{эф}$) при скорости сдвига 9 $с^{-1}$ сначала резко увеличивается, а затем уменьшается. Такое поведение связано со способностью спиртов влиять на свойства поверхности твердой фазы суспензий. По мере увеличения концентрации спирта в составе жидкой фазы более 60% величина $\eta_{эф}$ суспензий с добавками сульфогумата натрия растет и при $С_{СП}$ = 100 % становится практически равной величине $\eta_{эф}$ суспензии без добавок пластификатора. Утрата пластифицирующих свойств сульфогуматом натрия связана с осаждением солей гуминовых кислот при высоких концентрациях спирта.

3. Для улучшения потребительских свойств ВУС целесообразно моделирование состава твердой фазы. Это связано с тем, что суспензии из низкозольных углей высоких стадий метаморфизма («Т» и антрацит) характеризуются невысокой седиментационной устойчивостью и низкой вязкостью, тогда как из углей «Д» и «Г» ВУС стабильны, но менее текучи (табл.). Для повышения седиментационной устойчивости ВУС можно комбинировать угли низкой и высокой стадий метаморфизма. Как следует из таблицы, при таком моделировании состава твердой фазы можно достичь приемлемой седиментационной устойчивости ВУС без применения специальных добавок стабилизаторов.

Марка угля	$\eta_{эф}$, Па×с	Стабильность, сутки
Д	1.26	30
Г	1.12	30
Т	0.35	7
Антрацит	0.28	5
Д + Т	0.62	30
Г + антрацит	0.48	30

Табл. Характеристики ВУС из углей разных марок ($C_{уг}$ = 65 мас. %).

4. Для эффективного использования топливных суспензий большое значение имеет обеспечение максимального содержания горючих компонентов в них. Этого можно достичь введением в состав суспензии третьей фазы на основе жидких горючих углеводородов. Одним из возможных способов является получение суспензий с эмульсионной жидкой фазой. Введение в состав суспензии третьей, масляной, фазы способно увеличить калорийность коллоидного топлива. Обычно

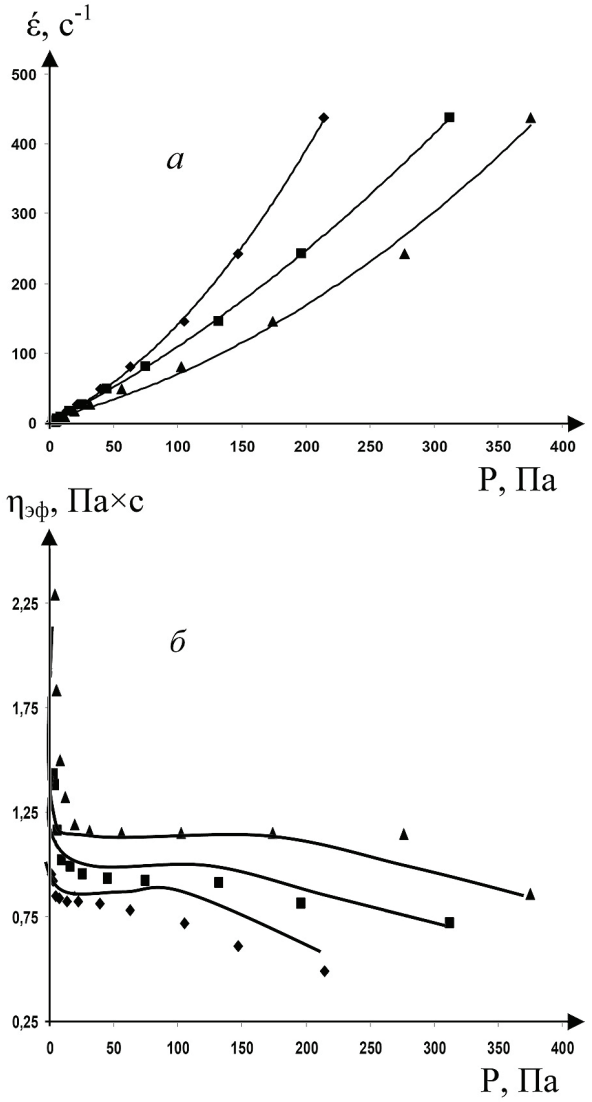

Рис.5 Реологические кривые топливных суспензий из каменного угля с эмульсионной жидкой фазой и оптимальными концентрациями твердой и масляной фаз, %: ♦ – $С_{ТВ}$ = 50 и $С_М$ = 30; ■ – $С_{ТВ}$ = 55 и $С_М$ = 20; ▲ – $С_{ТВ}$ = 60 и $С_М$ = 10.

масляной фазой являются продукты нефтепереработки.

Анализ реологических кривых трехфазных систем с эмульсионной жидкой фазой показал, что характер их течения отличается от известных видов течения, описанных для топливных суспензий [1] (рис.5*а*): характер течения суспензий меняется от вязкопластичного при небольших скоростях сдвига к псевдопластичному – при высоких скоростях сдвига. Характер зависимости $\eta_{эф} = f(\sigma)$ (рис.5 б), показывает, как разрушается структура суспензий под действием сдвиговой нагрузки. В трехкомпонентной системе возможны три варианта

разных по силе коагуляционных контактов: между частицами твердой фазы, каплями масла в эмульсии и между угольной частицей и каплей масла в эмульсии. При небольших сдвиговых нагрузках разрушаются менее прочные контакты. Область практического постоянства значений $\eta_{эф}$ («плато»), может отвечать наличию более прочных межчастичных взаимодействий, которые оказывают «буферное» действие в ответ на сдвиговые нагрузки. Последующее падение значений $\eta_{эф}$ указывает на разрушение этих контактов.

5. При получении топливных эмульсий объемная доля воды (φ) может влиять на их реологическое поведение. Так, обратные эмульсии (капли воды в жидком углеводородном топливе) с низкой долей воды (φ<10 %) обычно представляют собой ньютоновские жидкости с вязкостью, мало отличающейся от вязкости углеводородной среды. При увеличении доли воды (φ > 10 %) эмульсии могут приобретать свойства неньютоновских жидкостей. Значение критической концентрации углеводородной (масляной) фазы, при которой изменяется реологическое поведение системы, зависит от физико-химических свойств компонентов эмульсии, их соотношения и типа эмульгирующего агента (ПАВ) [3].

На рис.6 приведены кривые течения обратных эмульсий на основе гудрона. Ньютоновский характер течения эмульсий со значительной долей воды (φ = 25-50 %) указывает на то, что между каплями воды в гудроне практически отсутствуют взаимодействия. Такое свойство является важным при использовании эмульсионных композиций в качестве топлива. Наличие слабых взаимодействий между каплями дисперсионной среды означает, что в процессе хранения эмульсионное топливо будет устойчиво к расслаиванию (коалесценции), а в процессе горения каждая капля будет подвергаться «микровзрыву» отдельно от других, обеспечивая тем самым равномерность свойств факела, при распыливании топлива форсунками [4].

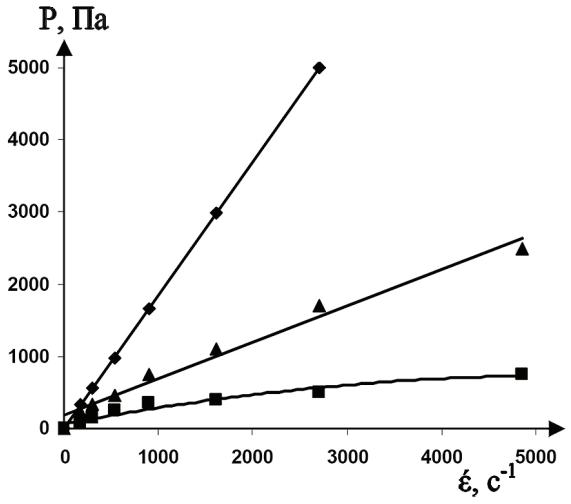

Рис.6 Кривые течения гудрона (♦) и эмульсионных композиций на его основе при различном содержании гудрона в эмульсии, $C_{гуд}$, %: ▲ – 75, ■ – 50.

ВЫВОДЫ

- На основе анализа реологического поведения различных типов коллоидных топлив, показано, что способ получения и состав коллоидных топлив определяет характер их течения – зависимости изменения напряжения сдвига от скорости сдвига и эффективной вязкости от напряжения сдвига.
- Разработка рецептуры коллоидных топлив с заданными реологическими свойствами и удовлетворяющих технологическим требованиям, связана с компромиссным сочетанием концентрационных соотношений составляющих систему компонентов.
- На конкретных примерах реологического поведения различных типов коллоидных топлив, показано, что реологический контроль качества является обязательным условием их успешного внедрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем. – М.: Химия, 1988. – 256 с.
2. Пат. 5583 Украины. Способ получения поверхностно-активного вещества из бурого угля / Попов А.Ф., Титов Е.В., Хилько С.Л., и др. // Б.И. 2005. № 3. С. 10.
3. Шерман Ф. Эмульсии. – Л.: Химия, 1972. –146 с.
4. Иванов В.М., Радовецкий И.В., Ценев В.А. О механизме горения дисперсных топливных систем // Химия и технология топлив и масел. – 1985. – № 6. – С. 18-20.