

ВЛИЯНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ

Влияние алифатических спиртов C_4-C_5 на реологические характеристики водоугольных суспензий изучено с целью обоснования возможности утилизации отходов производства спирта в составе жидкой фазы топливных суспензий. Показано, что добавки спиртов изменяют характер течения водоугольных суспензий и резко увеличивают значения эффективной вязкости. Добавки поверхностно-активных веществ на основе сульфогуматов натрия существенно снижают значения эффективной вязкости и оказывают влияние на характер течения водоугольных суспензий.

Ключевые слова: алифатические спирты C_4-C_5 , водоугольные суспензии, сульфогумат натрия, характер течения, реологические характеристики, вискозиметрия.

Постановка проблемы

Использование или утилизация вторичных продуктов различных производств является важной проблемой. При производстве этилового спирта образуется большое количество отходов и побочных продуктов, таких как сивушные масла, спиртовая барда. Сивушные масла как побочный продукт спиртового брожения содержат в своем составе большое количество алифатических спиртов, главным образом изоамиловый, бутиловый и изобутиловый [1].

Известны различные способы утилизации сивушных масел. Это методы ректификации с целью получения из них высших спиртов, главным образом спиртов с содержанием атомов углерода C_5 и выше [2,3]. Известны методы утилизации сивушных масел путем сжигания их в топках в смесях с мазутами [1,2], методы получения смесевых растворителей на основе сивушных масел [4], а также использование сивушных масел в качестве сырья для получения альтернативного биодизельного топлива [5].

Одним из путей рационального использования имеющихся энергоносителей 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. 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 яв-

ляются экологически чистыми в силу специфики их горения, что позволяет экологически безопасно утилизировать отходы производства. Обязательным компонентом коллоидных топлив являются поверхностно-активные вещества (ПАВ) – это химические добавки – регуляторы физико-химических свойств суспензий, прежде всего вязкостных, прочностных характеристик и устойчивости.

Одним из возможных путей утилизации сивушных масел и других отходов производства спирта может быть приготовление водоугольных суспензий с добавками этих отходов в состав жидкой фазы.

Анализ последних исследований и публикаций

Топливные суспензии представляют собой коагуляционные структуры, т.е. пространственные сетки из угольных частиц в жидкости. 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 ($\eta_{эф} = 2,0-10,0$ Па \times с при скорости сдвига $\dot{\epsilon} = 9$ с $^{-1}$) и начального напряжения сдвига ($R = 5,0-10,0$ 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 (R , Па) от скорости сдвига (деформации)

$(\dot{\epsilon}, \text{с}^{-1}) - R=f(\dot{\epsilon})$ [6-8].

Одним из видов суспензионного топлива являются суспензии тонкоизмельченного угля и спиртов или водных растворов спиртов. Использование в качестве топлива суспензий со сложным составом жидкой фазы позволит утилизировать различные отходы химической промышленности [8,9]. Кроме того, водные суспензии угля со спиртами – это более калорийное топливо [10-12]. Проведенные исследования по сжиганию спиртоугольных и спиртоводоугольных суспензий показали, что эти топлива, в отличие от водоугольных суспензий, увеличивают стабильность пламени, повышают степень конверсии углерода, снижают тепловые потери на испарение влаги. В результате КПД котла увеличивается в среднем с 75 до 82 %, а степень конверсии углерода – с 95 до 98 % [13,14].

Влияние низших спиртов (C_1-C_3) на реологические характеристики водоугольных суспензий описано в литературе [7,15,16]. Детальных исследований влияния алифатических спиртов с числом атомов углерода ≥ 4 на реологические характеристики водоугольных суспензий в литературе не обнаружено.

Цель (задачи) исследования

Целью настоящей работы является исследование влияния алифатических спиртов (бутилового, изобутилового и изоамилового) на реологические характеристики водоугольных суспензий.

Основной материал исследования

Водоугольные суспензии готовили в сосуде с механической лопастной мешалкой (IR-25) с фиксируемым и постоянным для всех получаемых образцов числом оборотов $\omega=1500$ об/мин. Для приготовления суспензий использовали уголь марки ДГ Донецкого бассейна (зольность, $A=13,3\%$), размер частиц угля составлял ≤ 100 мкм. Сначала получали эмульсию из алифатических спиртов и воды с добавками или без добавок стабилизатора эмульсий – сульфогумата натрия (СГН). Эмульсию добавляли к высокодисперсному порошку угля и гомогенизировали систему при перемешивании лопастной мешалкой в течение 10 мин. Концентрация твердой фазы составляла 50 мас. %. Концентрацию алифатических спиртов в составе водоугольной суспензии варьировали. Концентрация сульфогумата натрия составляла 0,25 % в составе суспензии.

Реологические характеристики суспензий измеряли на ротационном вискозиметре RHE-OTEST-2 VEB MLW с использованием системы

коаксиальных гладких цилиндров (S 2). Радиальный зазор между наружным и внутренним цилиндрами составлял 1,13 мм, а соотношение радиусов цилиндров $S=1,06$. Температура измерения реологических параметров составляла $15 (\pm 0,1) ^\circ\text{C}$. Получали зависимости изменения напряжения сдвига (R , Па) от скорости деформации ($\dot{\epsilon}, \text{с}^{-1}$) и эффективной вязкости ($\eta_{\text{эф}}, \text{Па}\times\text{с}$) от напряжения сдвига. При этом контролировали значения основных реологических (вязкостных) параметров, а именно: η_{max} – эффективной вязкости при $\dot{\epsilon}=1,8 \text{ с}^{-1}$, η_{min} – эффективной вязкости при $\dot{\epsilon}=437,4 \text{ с}^{-1}$ и $\eta_{\text{эф}}$ – эффективной вязкости при $\dot{\epsilon}=9,0 \text{ с}^{-1}$. Тип течения суспензии определяли при аппроксимации реологических кривых течения реологическими уравнениями вязкопластичной и псевдопластичной жидкостей.

Алифатические спирты с количеством атомов углерода в цепи более 4-х ограниченно растворимы в воде. Поэтому для приготовления угольных суспензий с жидкой фазой, содержащей такие спирты, можно применить способ приготовления суспензий с эмульсионной жидкой фазой [9 и цит. там лит.].

На рис. 1 приведены зависимости изменения скорости сдвига и эффективной вязкости водоугольных суспензий без добавок от напряжения сдвига (реологические кривые), которые с высокими значениями коэффициентов корреляции подчиняются степенным уравнениям вида $(\dot{\epsilon}, \eta)=a \times R^n$. Такой характер течения относится к классическому стационарному псевдопластичному типу – это течение с однозначными зависимостями $\dot{\epsilon}=f(R)$ и $\eta=f(R)$, когда постепенное увеличение скорости деформации приводит к монотонному увеличению напряжения сдвига и монотонному снижению эффективной вязкости.

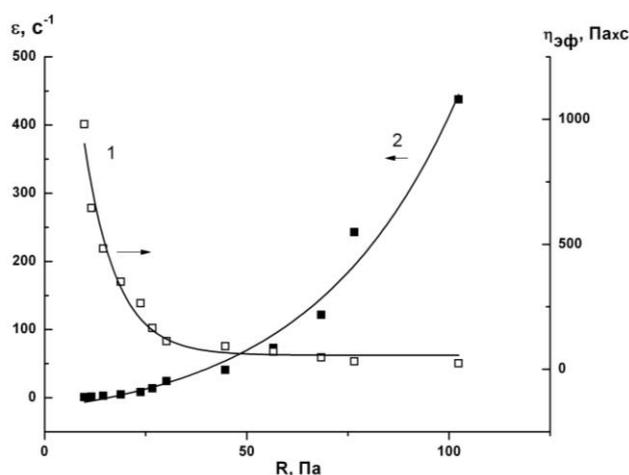


Рис. 1. Реологические кривые течения водоугольных суспензий из угля марки ДГ с концентрацией твердой фазы 50 мас. %

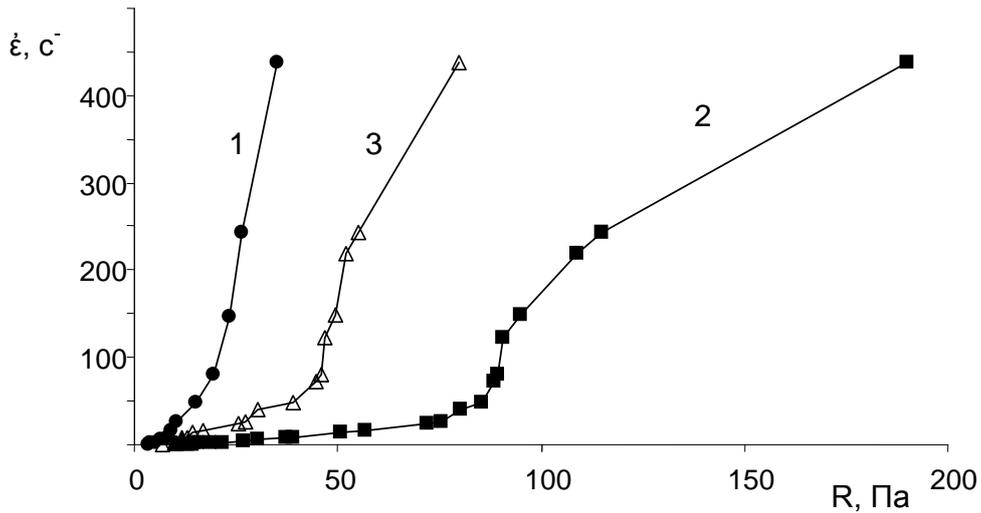


Рис. 2. Реологические кривые течения водоугольных суспензий из угля марки ДГ (1), с добавками 6,0 % бутилового спирта (2) в составе суспензии и 6,0 % бутилового спирта с 0,25 % сульфогумата натрия (3)

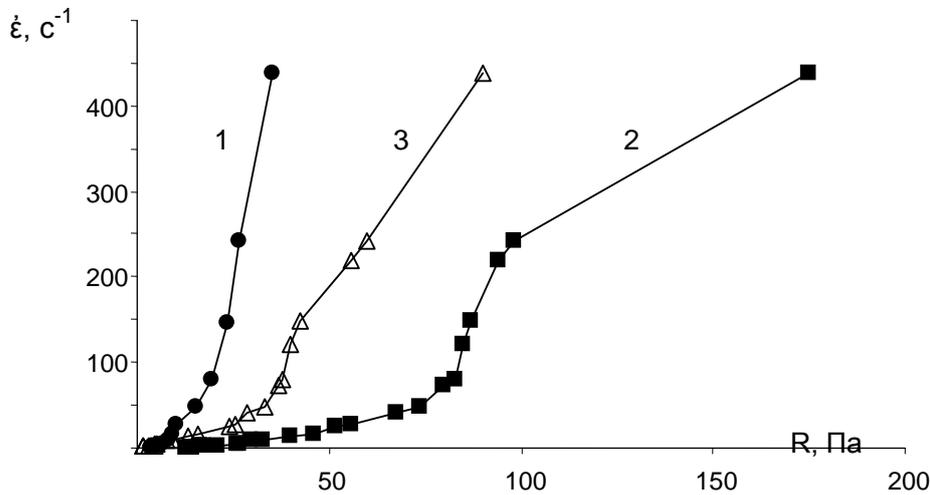


Рис. 3. Реологические кривые течения водоугольных суспензий из угля марки ДГ (1), с добавками 6,0 % изобутилового спирта (2) и 6,0 % изобутилового спирта с 0,25 % сульфогумата натрия (3)

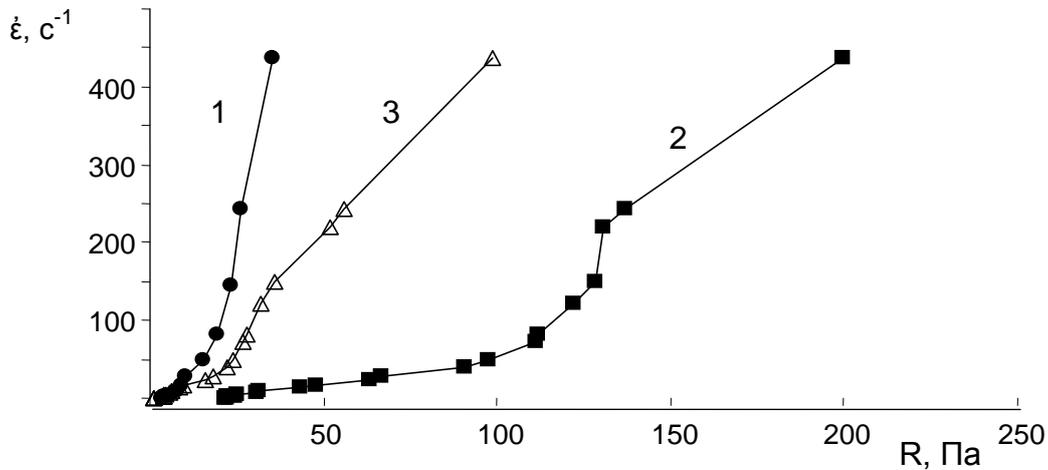


Рис. 4. Реологические кривые течения водоугольных суспензий из угля марки ДГ (1), с добавками 6,0 % изоамилового спирта (2) и 6,0 % изоамилового спирта с 0,25 % сульфогумата натрия (3)

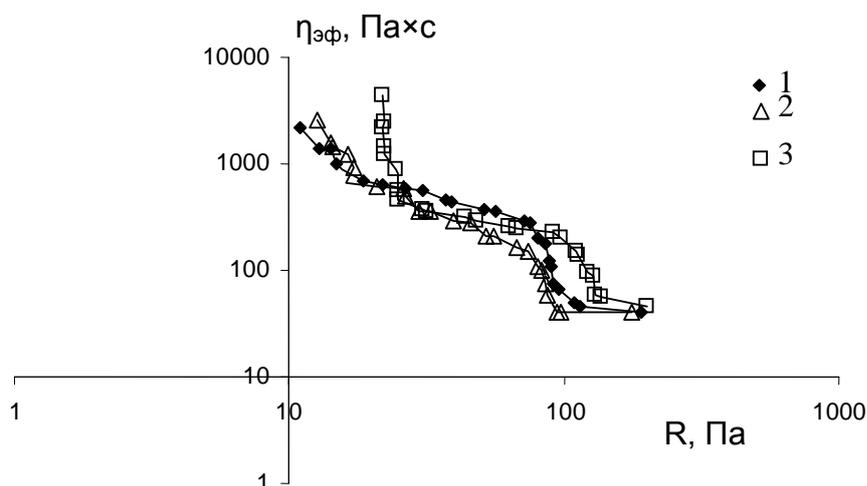


Рис. 5. Изменение эффективной вязкости (η) от напряжения сдвига (R) водоугольных суспензий с добавками 6,0 % спиртов: бутилового (1), изобутилового (2) и изоамилового (3)

В работе использовали в качестве регулятора реологических свойств водоугольных суспензий сульфогуматы натрия, которые описаны в литературе как эффективные поверхностно-активные вещества для таких дисперсных систем [20-22]. Как следует из таблицы, результатом их действия в суспензиях является существенное снижение значений эффективной вязкости и положительное влияние на характер течения (рис. 2-4, кривые 3) – области предельной степени аномалии вязкости уменьшаются.

Выводы

Изучено влияние алифатических спиртов C_4-C_5 на реологические характеристики водоугольных суспензий. Показана возможность использования отходов производства спирта, содержащих в своем составе алифатические спирты с числом атомов углерода C_4-C_5 (бутиловый, изобутиловый, изоамиловый) в составе жидкой фазы водоугольных суспензий с применением регуляторов реологических свойств.

Установлено, что применение в качестве регуляторов добавок сульфогуматов натрия позволяет получать технологически приемлемые

значения реологических параметров топливных суспензий с добавками алифатических спиртов C_4-C_5 и влиять на их характер течения.

Список литературы

1. Климовский, Д.Н. Технология спирта / Д.Н. Климовский, В.Н. Стабников. – М.: Пищевая промышленность, 1967. – 452 с.
2. Пат. РФ 09.11.2004 С07С29/80, С07С31/08. Способ переработки отходов спиртового производства (варианты) / Бжицкий В.А., Мисюков Н.В., Жуков Ю.Н.; «Нитрометан». – № 2272018; заявл. 09.11.2004; опубл. 20.03.2006.
3. Пат. РФ 21.05.2001 С07С29/00, С07С31/00. Способ получения изоамилового спирта (варианты) / Мисюков Н.В. [и др.]; «Нитрометан». – № 2109724; заявл. 21.05.2001; опубл. 20.06.2010.
4. Пат. РФ С07С69/12, С07С31/08, С07С67/03. Смесевой растворитель на основе сивушного масла / Гревцев А.Ф. [и др.]; Воронежская государственная технологическая академия. – № 2174974; заявл. 28.03.2000; опубл. 20.10.2001.
5. Василов, Р.Г. Биотопливо: биодизель, биоэтанол, биогаз / Р.Г. Василов // Вестник биотехнологии и физико-химической биологии им. Ю.А. Овчинникова. – 2007. – № 1. Т. 3. – С. 1-61.
6. Урьев, Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов / Н.Б. Урьев. – М.: Химия, 1988. – 256 с.
7. Урьев, Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н.Б. Урьев. – М.: Химия, 1980. – 319 с.
8. Хилько, С.Л. Топливные угольные суспензии (Обзор) / С.Л. Хилько, Е.В. Титов // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – № 1. – С. 52-58.

Табл. 1. Реологические характеристики водоугольных суспензий с добавками алифатических спиртов

Спирт (СП)	$\eta_{max}, Pa \cdot s$ при $\dot{\epsilon}=1,8$ c^{-1}	$\eta_{min}, Pa \cdot s$ при $\dot{\epsilon}=437,4$ c^{-1}	$\eta_{эф}, Pa \cdot s$ при $\dot{\epsilon}=9,0$ c^{-1}
-	4,0	35,3	8,2
Бутиловый СП + СГН	15,7 10,0	190,0 125,0	39,2 10,8
Изобутиловый СП + СГН	17,2 7,8	175,0 102,5	32,5 10,8
Изоамиловый СП + СГН	22,5 8,6	204,0 99,2	31,6 9,4

9. Хилько, С.Л. Физико-химические аспекты приготовления трехфазных коллоидных топлив (Обзор) / С.Л. Хилько, Е.В. Титов // Химия и технология топлив и масел. – 2007. – № 1. – С. 52-58.
10. Kazuhiko, H. Development of technology of preparation of coal-methanol slurry / H. Kazuhiko // J. Fuel Soc. Jap. – 1990. – No. 9. Vol. 69. – P. 848-856.
11. Bayer, A. Pipeline transport of fossil raw materials with methanol / A. Bayer, K. Gruber, K. Hentschel, W. Keim // Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem. – 1982. – No. 10. Vol. 35. – P. 474-484.
12. Ekmann, A. C. Viscosities of coal-water-methanol mixtures / A. C. Ekmann // Fuel. – 1984. – No. 8. Vol. 3. – P. 1182-1184.
13. Головин, Г.С. Спиртовоугольные суспензии – новый вид транспортабельного экологически чистого топлива / Г.С. Головин, Е.Г. Горлов, А.Л. Лапидус // Рос. хим. журн. – 1994. – № 5. Т. 38. – С.66-69.
14. Takeshi, S. Single droplet combustion of coal-methanol slurry / S. Takeshi, S. Masayoshi, S. Masahiro // Fuel. – 1985. – No. 2. Vol. 64. – P. 163-168.
15. Хилько, С.Л. Влияние добавок низших спиртов на свойства солей гуминовых кислот в топливных дисперсных системах / С.Л. Хилько, Е.В. Титов // Химия тверд. топлива. – 2010. – № 2. – С. 31-40.
16. Басенкова, В.Л. О влиянии метанола на свойства угля и его суспензий / В.Л. Басенкова, А.Л. Антонова, А.В. Бутюгин // Химия тверд. топлива. – 1988. – № 2. – С. 128-132.
17. Белкин, И.М. Ротационные приборы. Измерение вязкости и физико-механических характеристик материалов / И.М. Белкин, Г.В. Виноградов, А.И. Леонов. – М.: Машиностроение, 1968. – 272 с.
18. Хилько, С.Л. Особенности течения водных суспензий палыгорскитовой и бентонитовой глин / С.Л. Хилько, Е.В. Титов // Коллоид. журн. – 2002. – № 5. Т. 64. – С. 697-703.
19. О возможности применения двух моделей эффекта сверханомалии вязкости для анализа кривых течения структурированных дисперсных систем / С.Л. Хилько [и др.] // Коллоид. журн. – 2006. – № 1. Т. 68. – С. 114-122.
20. Пат. Украины С 10 L 1/32. Попов А.Ф., Титов Е.В., Хилько С.Л. [и др.] – № 5583; опубл. 15.03.2005.
21. Хилько, С.Л., Титов Е.В. Пластифицирование водоугольных суспензий солями гуминовых кислот // Коллоидный журнал. – 1995. – № 6. Т. 57. – С. 873-877.
22. Хилько, С.Л. Влияние электролитов и неэлектролитов на адсорбционные и поверхностные реологические характеристики растворов солей гуминовых кислот / С.Л. Хилько, А. И. Ковтун, В.Б. Файнерман // Коллоид. журн. – 2011. – № 3. Т. 71. – С. 97-104.

S.L. Khil'ko /Cand.Sci. (Chem.), E.V. Shcherbakova

L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry (Donetsk)

THE INFLUENCE OF ALIPHATIC ALCOHOLS ON RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF COAL-WATER SLURRY

Background. In the production of ethyl alcohol, the fusel oil is formed as a by-product of alcoholic fermentation. The composition of fusel oil includes a large number of aliphatic alcohols, mainly amyl, isoamyl, butyl, and isobutyl. In the paper, one of the possible ways of utilization of fusel oils containing aliphatic alcohols C_4 - C_5 , in the composition of coal-water slurry with additives of these alcohols in the liquid phase composition is proposed and justified.

Materials and/or methods. The DG-grade coal of the Donetsk basin (ash content $A=13.3$ %, the size of coal particles ≤ 100 microns), was used for the preparation of the slurry. The rheological characteristics of the slurry were measured on the rotational viscosimeter RHEOTEST-2 VEB MLW using the system of smooth coaxial cylinders (S 2). The radial clearance between the outer and inner cylinders was 1.13 mm, and the radii ratio of the cylinders $S=1.06$. The measurement temperature of the rheological parameters was $15 (\pm 0.1) ^\circ C$. The dependencies of shear stress change (R , Pa) on strain rate ($\dot{\epsilon}$, s^{-1}) and of effective viscosity (η , Pa \times s) on shear stress were received. Along with this, the values of basic rheological parameters were controlled, namely η_{max} – efficient viscosity at $\dot{\epsilon}=1.8 s^{-1}$, η_{min} – effective viscosity at $\dot{\epsilon}=437 s^{-1}$ and η_{ef} – efficient viscosity at $\dot{\epsilon}=9.0 s^{-1}$.

Results. Shown, that the addition of alcohol changes the nature of the flow of coal-water slurry. The appearance of vertical sections on the rheological curves of the flow ($R=f(\dot{\epsilon})$) in some area of the rate shear and horizontal areas in the variations dependencies of effective viscosity on shear stress ($\eta_{ef}=f(R)$) indicates the emergence of limited degree of anomaly of viscosity, or “pre-breaking” condi-

tion. The use of surfactants on the basis of sodium sulfa-humates as a regulator of rheological characteristics can significantly reduce the value of the effective viscosity and influence the nature of the flow of coal-water slurry in such a way that the areas of the limited degree of the anomaly of viscosity are decreased.

Conclusion. Shown the possibility of using production waste of the alcohol containing aliphatic alcohols with carbon numbers C_4 - C_5 (butyl, isobutyl, isoamyl) in the composition of the liquid phase of the coal-water slurry. Ascertained, that the use of additives of sodium sulfa-humate allows obtaining technically acceptable values of the rheological parameters of the fuel slurry with additives of aliphatic alcohols C_4 - C_5 and influencing the nature of their flow.

Keywords: aliphatic alcohols C_4 - C_5 , coal-water slurry, sodium sulfa-humate, nature of the flow, rheological characteristics, viscosimetry.

Сведения об авторах

С.Л. Хилько

Телефон: +380 (66) 757 94-62

Эл. почта: sv-hilko@yandex.ru

Е.В. Щербакова

Телефон: +380 (50) 278-90-56

Эл. почта: sv-hilko@yandex.ru

Статья поступила 27.12.2016 г.

© С.Л. Хилько, Е.В. Щербакова, 2017

Рецензент д.х.н., проф. Ю.Б. Высоцкий

НАУКА И ИННОВАЦИИ
ДОНЕЦКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Добыча угля из водоемов-отстойников

Водородная энергетика

Центр 3D-принтинга

Виртуальный каталог геологического музея