

УДК 662.757:532.584:532.582.7:544.778

*А.С. Макаров^а, І.М. Косигіна^а, О.І. Єгурнов^б, І.М. Кручко^а***РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАСЛО-ВОДО-ВУГІЛЬНИХ ЕМУЛЬСІЙ НА ОСНОВІ МАСЕЛ MOTUL ТА СОММА**^а Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, м. Київ, Україна^б ТОВ АНА-ТЕМС, м. Дніпро, Україна

Збільшення обсягів споживання нафтопродуктів у транспортній та енергетичній системах, а також активний розвиток групи галузей промисловості (особливо нафтохімічної і нафтопереробної) призводить до накопичення численних відходів у вигляді відпрацьованих масел, нафтошламів та інших нафтовмісних рідин. Вирішити проблему утилізації відходів можна шляхом застосування їх як палива при спалюванні на теплоенергетичних станціях з метою одержання теплової та електричної енергії. Для вивчення реологічних характеристик масло-водо-вугільні емульсії на основі антрациту з концентрацією твердої фази 40%, концентрацією масляної фази 49% (моторні масла Motul 8100 X-cess 5W-40 і Comma Xtech 5W-30), концентрацією води 10% та 1% неіоногенної поверхнево-активної речовини як емульгатора-стабілізатора. Із отриманих даних для масло-водо-вугільних систем випливає, що їх фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики дозволяють використовувати їх як паливо. З огляду на доступність і відносну дешевизну вихідної сировини, такий вид палива може успішно конкурувати з традиційними видами рідкого палива.

Ключові слова: масло-водо-вугільні емульсії, реологічні властивості, антрацит, моторні масла, в'язкість.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-137-4-78-83**Вступ**

Збільшення обсягів споживання нафтопродуктів у транспортній та енергетичній системах, а також активний розвиток групи галузей промисловості (особливо нафтохімічної і нафтопереробної) призводить до накопичення численних відходів у вигляді відпрацьованих масел, нафтошламів та інших нафтовмісних рідин. Темпи утворення подібних речовин досить великі. Наприклад, тільки відпрацьовані моторні масла щорічно акумулюються в обсягах 30-40 млн метричних тон¹; щорічно утворюється 32–35 млн метричних тон енергетичних масел²; також щорічно утворюється 60 млн метричних тон на-

фтошламів і в світі їх вже накопичено понад 1 млрд метричних тон³.

Накопичення і складування подібних нафтових відходів часто є не надійним способом зберігання з метою подальшої утилізації або регенерації. Потрапляючи в різні стоки і водойми, нафтові компоненти можуть завдати великої шкоди навколишньому середовищу [1]. У зв'язку з цим актуальними стають проблеми зниження впливу таких відходів на навколишнє середовище, а також створення наукових підходів для розвитку енергоефективних технологій їх утилізації.

Вирішити проблему утилізації відходів мож-

¹ Chayka O.G., Kovalchuk O.Z., Chayka Y.A. Monitoring the formation of waste oils. – Proc. Sci. Works Lviv Polytech. Nation. Univ. – 2009. – P.221-224.

² International energy outlook with projections to 2040. Washington: US energy information administration. – [Електронний ресурс]. – 2013. – Режим доступу: <http://www.eia.gov>.

³ BP statistical review of world energy. London: BP. – [Електронний ресурс]. – 2016. – 30 p. – Режим доступу: <http://www.bp.com>.

на шляхом застосування їх в якості палива при спалюванні на теплоенергетичних станціях (ТЕС) з метою отримання теплової та електричної енергії. Однак в початковому стані зробити це досить важко, оскільки вимагає зміни топкових камер, модифікації систем приготування палива, транспортування і зберігання. Створення масло-водо-вугільних емульсій (МВВЕ) для спалювання в ТЕС, а також котельнями та іншими енергетичними установками без значних конструктивних змін є перспективним напрямом для вирішення даного завдання.

Технологія одержання висококонцентрованих масло-водо-вугільних емульсій, що застосовуються як рідке паливо в енергогенеруючих установках, пов'язана з теплотехнічними вимогами максимального наповнення дисперсійного середовища частинками вугілля, а також стабільністю протягом тривалого періоду часу (для можливості їх транспортування, зберігання і спалювання) [2]. Складність досягнення максимального ступеня наповнення суспензій пов'язана зі збільшенням в'язкості за мірою зростання концентрації дисперсної фази.

В'язкість і плинність емульсій МВВЕ, поряд з гранулометричним складом, сегментарною стабільністю і дисперсністю твердої фази, є важливим фактором, що визначає технологію їх транспортування, зберігання, запалювання і спалювання. Виділені фактори оцінюються при аналізі реологічних характеристик даних паливних композицій [3,4]. Багато робіт присвячено дослідженням реологічних властивостей водо-вугільних суспензій з додаванням реагентів-пластифікаторів з метою збереження стабільності і агрегатовано-стійкої структури паливної композиції [5,6].

Достовірних експериментальних даних про вплив на реологічні властивості комплексних

палив з додаванням відпрацьованих масел або нафтопродуктів не так багато. Тому метою роботи є створення масло-водо-вугільного палива на основі моторних масел Motul та Comma та вивчення їх реологічних властивостей.

Методика експерименту

Масло-водо-вугільна емульсія є сумішшю трьох і більше компонентів: дрібнодисперсного вугілля (вугільний пил) або відходів вуглепереробки (фільтр-кек), води, рідкої паливної речовини (масло або інший нафтопродукт), емульгатору, пластифікатору, стабілізатору. Внаслідок зниження пожежонебезпеки процесів транспортування та зберігання цих відходів, поліпшення екологічних і економічних показників у порівнянні з пилоподібним спалюванням твердого палива або мазуту на ТЕС, дані суспензії викликають значний інтерес. Комплексна і спільна утилізація виділених вище відходів на ТЕС з широким вибором концентрацій різних компонентів в складі емульсії дозволить скоротити видобуток основних ресурсів (вугілля, газу і нафти) без зниження обсягів вироблюваної теплової та електричної енергії.

З метою створення композиційного палива та дослідження впливу характеристик масел Motul 8100 X-cess 5W-40 та Comma Xtech 5W-30 (табл. 1) на реологічні властивості масло-водо-вугільних емульсій були отримані системи на основі антрацитів з концентрацією твердої фази 40%, концентрацією масляної фази 49%, концентрацією води 10% та стабілізатором неіоногенної природи 1%.

Вихідне вугілля з діаметром частинок 1 мм подрібнювали в фарфоровому барабані ємністю 2 дм³ на валковому млині. Для цього використовували керамічні кулі. З метою виключення впливу фактору різної дисперсності на реологічну поведінку дисперсних систем, всі зразки

Таблиця 1

Технічні характеристики моторних масел

Характеристика масел	Значення	
	Марка масел	
	Motul 8100 X-cess 5W-40	Comma Xtech 5W-30
Клас в'язкості	5W-40	5W-30
Густина при 20 ⁰ С (68 ⁰ Ф), г/см ³	0,850	0,848
В'язкість при 40 ⁰ С (104 ⁰ Ф), мм ² /с	86,2	55
В'язкість при 100 ⁰ С (212 ⁰ Ф), мм ² /с	14,2	9,9
Індекс в'язкості	170	166
Температура застигання, ⁰ С/ ⁰ Ф	-36/-33	-36/-33
Температура спалаху, ⁰ С/ ⁰ Ф	230/446	230/446
Сульфатна зольність, мас.%	1,09	1,1
Лужне число, мг КОН/г	10,1	10,0

вугілля просівали на ситах СЛМ 200 і одержували порошки однакового гранулометричного складу: фракція 250–160 мкм – 40%, 160–100 мкм – 20%, 100–63 мкм – 5%, 63–40 мкм – 32%. Технічний та елементарний аналіз вугілля наведено в табл. 2.

Структурно-сорбційні характеристики порошоків вугілля: густину (ρ , г/см³), питому поверхню (S_{sp} , м²/г), питоми об'єм пор (V_{pore} , см³/г) і ефективний діаметр пор (d_{pore} , нм) розраховували методом БЕТ із результатів вимірювань низькотемпературної (77 К) адсорбції азоту на аналізаторі питомої поверхні Quantachrome Nova (табл. 3). Розподіл поверхневих функціональних груп за кислотністю визначали, знаючи повну обмінну ємність (ПОЄ) вугілля, з урахуванням результатів нейтралізації цих груп 0,1 н. водними розчинами NaOH, Na₂CO₃ і NaHCO₃ [7]. Неорганічна складова вугілля за даними рентгенофазного аналізу (дифрактометр ДРОН-2, CuK_α-випромінювання, Со-фільтр, $\lambda=1,542$ нм) представлена переважно кварцом, каолінітом і гідролуодюю.

Таблиця 2

Технічний та елементарний аналіз вугілля

Технічний аналіз, мас.%			Елементарний аналіз, % на daf				
W ^a	A ^d	V ^{daf}	C	H	N	O	S
3,2	5	3,8	95,7	2,3	0,4	1,1	0,5

Для отримання МВВЕ проводили гомогенізації порошку вугілля з додаванням моторного масла та 1% емульгатору на масу твердої фази, в якості якого використовували неіоногенну ПАВ.

Основні реологічні параметри масло-водо-вугільних емульсій: ефективну в'язкість η_{ef} (Па·с), напругу зсуву τ (Па) визначали на приладі «Rheotest 2» за допомогою коаксіальних гладких циліндрів вимірювальної системи S/S₂ при швидкостях зсуву $D\dot{\gamma}=1-437,4$ с⁻¹ за стандартною методикою. Швидкість деформації зсуву визначає градієнт швидкостей в кільцевому просвіті, який залежить від геометричних розмірів циліндричної системи і пропорційний швидкості обертання циліндра. Значення ефективної в'язкості (η_{ef}) визначали при $D\dot{\gamma}=9$ с⁻¹.

Результати і обговорення

Поверхня вугілля є гетерогенною, оскільки містить як гідрофільні, так і гідрофобні ділянки. Гідрофільність вугілля обумовлена, в основному, функціональними групами його органічної та мінеральної складових, які беруть участь у формуванні водневих зв'язків. Гідрофобність вугілля пов'язана з наявністю циклічних ароматичних структур і алкільних заступників [8]. Істотні відмінності в структурі і природі поверхні вугілля різних стадій метаморфізму призводять до різної взаємодії між дисперсною фазою і дисперсійним середовищем в паливних дисперсних системах. Тому взаємодія дисперсійного середовища з гетерогенною поверхнею вугілля буде по-різному впливати на процес структуроутворення в суспензії.

В результаті дослідження впливу складу масел на реологічні властивості висококонцентрованих масло-водо-вугільних емульсій було встановлено, що значення ефективної в'язкості при швидкості зсуву $D\dot{\gamma}=9$ с⁻¹, які спостерігаються в системах з використанням антрациту при концентрації твердої фази 40% з додаванням масла Comma Xtech 5W-30 становить 1,05 Па·с, а з додаванням масла Motul 8100 X-cess 5W-40 становить 0,66 Па·с (табл. 4). Суттєва різниця значень в'язкості систем пов'язана із відмінністю у в'язкості масляної фази (табл. 1).

Загальновідомо, що ефективна в'язкість суспензій і емульсій незалежно від способів і умов її вимірювання пропорційна в'язкості дисперсійного середовища. При цьому багато суспензій і емульсій, призначених для промислового використання, мають певні обмеження щодо в'язкості. Так, ефективна в'язкість суспензій та емульсій вугілля, що спалюють факельним способом, як правило, не повинна перевищувати 1,5–2 Па·с [9]. Якщо як дисперсійне середовище емульсій застосовуються дві або кілька рідин, то величина і характер зміни в'язкості дисперсійного середовища, як і в'язкості емульсій, будуть визначатися, за інших однакових умов, їх відносним вмістом. В силу того, що міжмолекулярні взаємодії в сумішах рідин приводять до утворення різних за структурою асоці-

Таблиця 3

Структурно-сорбційні характеристики вугілля

ρ , г/см ³	S_{sp} , м ² /г	V_{pore} , см ³ /г	d_{pore} , нм	Вміст функціональних груп, мг-екв/г			ПОЄ, мекв/г
				-COOH	-OH	>C=O	
1,78	9,339	0,022	4,669	0,01	0,03	–	0,07

Таблиця 4
Реологічні характеристики масло-водо-вугільних
емульсій на основі антрациту

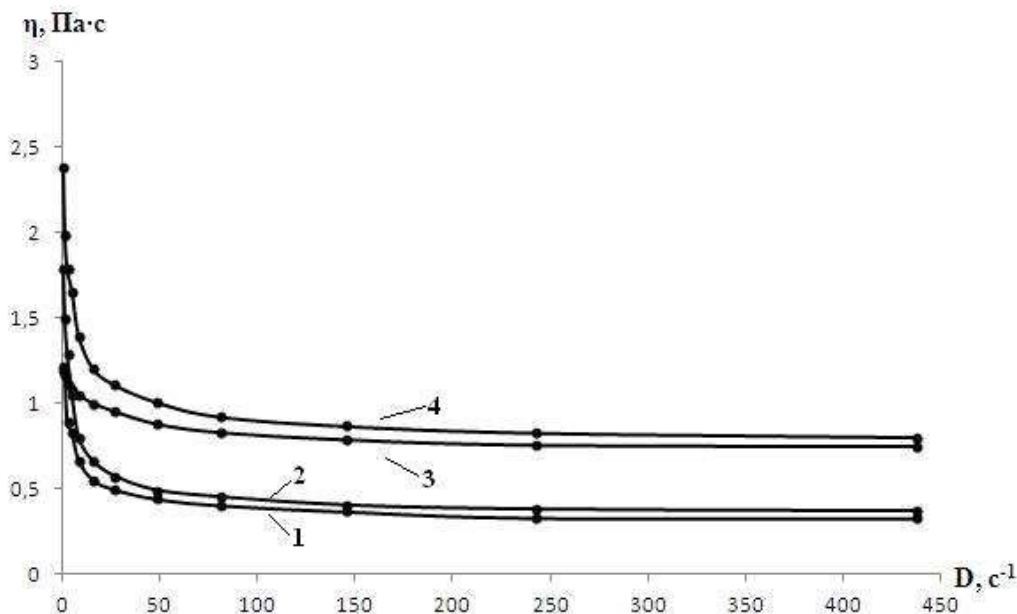
Швидкість зсуву, $D\dot{\gamma}$, с^{-1}	Характеристики			
	Comma Xtech 5W-30		Motul 8100 X-cess 5W-40	
	τ , Па	η , Па·с	τ , Па	η , Па·с
1	1,213	1,21	1,194	1,19
1,8	2,1895	1,17	2,0895	1,16
3	3,2835	1,11	2,6865	0,90
5,4	5,6715	1,08	4,4775	0,83
9	9,4326	1,05	5,97	0,66
16,2	16,716	1,00	8,955	0,55
27	26,865	0,96	13,731	0,51
48,6	45,969	0,88	21,492	0,44
81	69	0,83	32,835	0,41
145,8	115	0,79	53,73	0,37
243	184	0,76	80,5	0,33
437,4	327,75	0,75	143,75	0,32

атів, в'язкість суміші може як зростати, так і зменшуватися, в залежності від її складу [10].

Слід зазначити, що досліджені масло-водо-вугільні емульсії не розшаровуються протягом тижня при зберіганні в статичних умовах навіть за відсутності стабілізуючих реагентів. Це можна пояснити тим, що в системі спостерігається утворення просторової сітки з міцною фіксацією анізотричних частинок вугілля без втрати седиментаційної стійкості.

На основі експериментальних даних табл. 4 були побудовані криві в'язкості (рисунок) досліджуваних систем. Встановлено, що в'язкість систем залежить від зольності твердої фази (вугілля), але ця залежність незначна.

При дослідженні реологічних властивостей і процесів структуроутворення МВВЕ на основі антрациту спостерігаються ділянки різкого падіння в'язкості в діапазоні швидкостей зсуву $D\dot{\gamma}=1,0-16,2 \text{ с}^{-1}$ (рисунок), які вказують на руйнування структури емульсії, і ділянки незначного падіння в'язкості $D\dot{\gamma}=16,2-48,6 \text{ с}^{-1}$, характерні для перебігу емульсій з істотно зруйнованою структурою. Крім руйнування структури, додатковим чинником, що знижує в'язкість емульсій з ростом швидкості зсуву, може бути орієнтація анізотричних частинок вугілля в потоці [12]. При перевищенні навантаження $D\dot{\gamma}>100 \text{ с}^{-1}$ досліджувані системи МВВЕ характеризуються виходом на ділянки ньютонівської течії, коли спостерігається лінійний характер залежності в'язкості від швидкості зсуву; така поведінка підтверджує можливість застосування МВВЕ для факельного спалювання в енергетичних установках. Структуроутворення в емульсії слід розуміти як встановлення коагуляційних контактів між частинками і їх агрегатами. Наслідком руйнування контактів частинок в структурі є посилення неньютонівського характеру течії системи – перехід від в'язкопластичної до псевдопластичної рідини [12].



Криві динамічної в'язкості масло-водо-вугільної емульсії на основі антрациту і моторних масел: 1 – зольність антрациту 5% та масло Motul 8100 X-cess 5W-40; 2 – зольність антрациту 20,5% [14] та масло Motul 8100 X-cess 5W-40; 3 – зольність антрациту 5% та масло Comma Xtech 5W-30; 4 – зольність антрациту 20,5% [11] та масло Comma Xtech 5W-30

Висновки

У результаті вивчення реологічних властивостей масло-водо-вугільних емульсій (МВВЕ) на основі масел Motul 8100 X-cess 5W-40 та Comma Xtech 5W-30 (з концентрацією масляної фази 49%) та антрациту (з концентрацією твердої фази 40%) із додаванням води (з концентрацією 10%) встановлено, що реологічні характеристики МВВЕ залежать не тільки від гранулометричного складу вугілля, а також від в'язкості дисперсного середовища (моторного масла).

Досліджені масло-водо-вугільні емульсії не розшаровуються протягом тижня при зберіганні в статичних умовах навіть за відсутності стабілізуючих реагентів.

Фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики досліджених масло-водо-вугільних систем дозволяють використовувати їх як паливо. З огляду на доступність і відносну дешевизну вихідної сировини, такий вид палива може успішно конкурувати з традиційними видами рідкого палива.

Створення МВВЕ на основі різних відпрацьованих горючих і легкозаймистих рідин (водо-нафтових емульсій, нафтошламів, відпрацьованих автомобільних, турбінних, трансформаторних або інших масел) дозволить безпечно утилізувати пожежонебезпечні рідини з мінімальними антропогенними викидами в навколишнє середовище, а також одержати високоенергетичне рідке суспензійне паливо з високою теплою згорання і стабільними реологічними властивостями на протязі тривалого часу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Горлов Е.Г. Композиционные водосодержащие топлива из углей и нефтепродуктов // *Химия твердого топлива*. – 2004. – № 6. – С.50-61.
2. Пинчук В.А., Губинский М.В., Потанов Б.Б. Использование водоугольного топлива и продуктов его переработки в энергетике и металлургии // *Металургійна теплотехніка: 36. наук. пр. Національної металургійної академії України*. – Дніпропетровськ: Нова ідеологія. – 2008. – С.221-227.
3. *On the importance of the catalyst redox properties in the N₂O decomposition over alumina and ceria supported Rh, Pd and Pt* / Parres-Escapuez S, Illan-Gomez MJ, Salinas-Martinez de Lincea C, Bueno-Lopez A. // *Appl. Catal. B*. – 2010. – Vol.96. – P.370-378.
4. Tripathi A.K., Ojha D.K., Vinu R. Selective production of valuable hydrocarbons from waste motorbike engine oils via catalytic fast pyrolysis using zeolites // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 2015. – Vol.114. – P.281-292.
5. *Catalytic microwave pyrolysis of waste engine oil using metallic pyrolysis char* / Lam S.S., Liew K., Cheng C.K., Chase H.A. // *Appl. Catal. B*. – 2015. – Vol.176-177. – P.601-617.
6. Boehm H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment // *Carbon*. – 2002. – Vol.40. – P.145-149.
7. Гольмаліев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. – М.: Издательство МГУ, 2003.
8. Мурко В.И., Федяев В.И., Хамялайнен В.А. Физико-технические основы водоугольного топлива. – Кемерово: Кузбассвузиздат, 2009.
9. Mosa E.S., Saleh A.M., Taha T.A. Effect of chemical additives on flow characteristics of coal slurries // *Physicochem. Probl. Mineral Process.* – 2008. – Vol.42. – P.107-118.
10. Кручко І.М., Макаров А.С., Косыгіна І.М. Вплив гранулометричного складу дисперсної фази на реологічні властивості масло-водо-вугільних емульсій на основі антрациту // *Вуглехімічний журн.* – 2020. – № 4. – С.4-7.
11. Урьев Н.Б. Высококонтрированные дисперсные системы. – М.: Химия, 1980. – 320 с.
12. Ходаков Г.С. Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование // *Рос. хим. журн.* – 2003. – Т.47. – № 2. – С.33-44.

Надійшла до редакції 26.03.2021

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF OIL-WATER-COAL EMULSIONS BASED ON MOTUL AND COMMA OILS

A.S. Makarov^a, I.M. Kosygina^{a,*}, A.I. Egurnov^b, I.M. Kruchko^a
^a A.V. Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

^b Limited liability company ANA-TEMS, Dnipro, Ukraine
^{*} e-mail: kosygina@ukr.net

An increase in the consumption of petroleum products in the transport and energy systems and intensive development of some branches of industry (especially petrochemical industry and oil refining) results in the accumulation of numerous waste in the form of waste oils, oil sludge and other oily liquids. The problem of waste disposal can be solved by using oily liquids as fuel for combustion at thermal power plants in order to produce thermal and electrical energy. To study the rheological characteristics of oil-water-coal emulsions based on anthracite with the solid phase concentration of 40%, an oil phase with the concentration of 49% (motor oils Motul 8100 X-cess 5W-40 and Comma Xtech 5W-30), water (10%) and nonionic surfactant (1%) as an emulsifier-stabilizer. It was found that the rheological characteristics of oil-water-coal emulsions depend not only on the granulometric composition of coal, but also on the viscosity of the dispersed medium (motor oils). Physicochemical and service properties of oil-water-coal systems under consideration allow using them as fuel. Given the availability and relative cheapness of feedstock, this type of fuel can successfully compete with traditional types of liquid fuels.

Keywords: oil-water-coal emulsion; rheological properties; anthracite; motor oil; viscosity.

REFERENCES

1. Gorlov EG. Composite water-containing fuels from coals and petroleum products. *Solid Fuel Chem.* 2004; 38(6): 40-50.
2. Pinchuk VA, Gubinsky MV, Potapov BB. *Use of hydrocarbon fuel and products of its processing in power engineering and metallurgy. Metallurgical heat engineering: Collection of scientific works of NMA of Ukraine.* Dnipropetrovsk: New Ideology; 2008; 221-227.
3. Parres-Esclapez S, Illan-Gomez MJ, Salinas-Martinez de Licea C, Bueno-Lopez A. On the importance of the catalyst redox properties in the N₂O decomposition over alumina and ceria supported Rh, Pd and Pt. *Appl Catal B.* 2010; 96: 370-378. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.02.034.
4. Tripathi AK, Ojha DK, Vinu R. Selective production of valuable hydrocarbons from waste motorbike engine oils via catalytic fast pyrolysis using zeolites. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2015; 114: 281-292. doi: 10.1016/j.jaap.2015.06.009.
5. Lam SS, Liew K, Cheng CK, Chase HA. Catalytic microwave pyrolysis of waste engine oil using metallic pyrolysis char. *Appl Catal B.* 2015; 176-177: 601-617. doi: 10.1016/j.apcatb.2015.04.014.
6. Boehm HP. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon.* 2002; 40: 145-149. doi: 10.1016/S0008-6223(01)00165-8.
7. Gulmaliev AM, Golovin GS, Gladun TG. *Theoretical foundations of coal chemistry.* Moscow: Moscow State University; 2003. (in Russian).
8. Murko VI, Fedyaev VI, Hamyalainen VA. *Physical and technical foundations of coal-water fuel.* Kemerovo: Kuzbassvuzizdat; 2009. (in Russian).
9. Mosa ES, Saleh AH, Taha TA, El-Molla AM. Effect of chemical additives on flow characteristics of coal slurries. *Physicochem Probl Miner Process.* 2008; 42: 107-118.
10. Kruchko IM, Makarov AS, Kosigina IM. Injection of a granulometric warehouse of dispersed phase on the rheological power of oil-water-vapor emulsions based on anthracite. *Vuglekhimichnyi Zhurnal.* 2020; (4): 4-7. (in Ukrainian).
11. Uriev NB. *Highly concentrated disperse systems.* Moscow: Khimiya; 1980. 320 p. (in Russian).
12. Khodakov GS. Suspension rheology. The theory of phase flow and its experimental substantiation. *Russ Chem J.* 2003; 47(2): 33-44. (in Russian).