

Топливо и энергетика

УДК 532.135:544.77:662.757

Садовский Д.Ю., Савицкий Д.П., канд. хим. наук,
Пахарь Т.А., мл. науч. сотр.

Институт коллоидной химии и химии воды НАН Украины, Киев
бул. Академика Вернадского, 42, 03142 Киев, Украина,
e-mail: honch@iccw.kiev.ua, den.83@mail.ru

Получение топливных дисперсных систем на основе природных углей и низших спиртов

Определены основные реологические свойства спиртоугольных суспензий методом ротационной вискозиметрии на приборе «Rheotest-2». Приведены преимущества использования сивушного масла в качестве дисперсионной среды для спиртоугольных топлив. Описаны кривые течения и вязкости для полученных систем. Сведены в таблицу характеристики топливных суспензий с максимальной на данном этапе концентрацией твердой фазы. Показано влияние дисперсионной среды на реологические характеристики топливных дисперсных систем на основе природного угля и низших спиртов. Полученные результаты исследований свидетельствуют о том, что с ростом стадии метаморфизма углей повышается возможность увеличения концентрации дисперсной фазы спиртоугольных суспензий при сохранении требуемых значений эффективной вязкости. Увеличение длины углеводородной цепи спиртов приводит к росту вязкости спиртоугольных суспензий, что характерно для всех исследованных образцов угля. *Библ. 14, рис. 2, табл. 3.*

Ключевые слова: топливные дисперсные системы, спиртоугольное топливо, реологические свойства, сивушные масла.

Сивушное масло — это побочный продукт ректификации этилового спирта, представляющий собой смесь спиртов (изоамилового, изобутилового, н-пропилового, этилового), воды и в незначительных количествах других органических соединений. В Украине имеется более 80 функционирующих спиртзаводов общей мощностью около 70 млн дал/год. Количество сивушного масла составляет 0,3–0,6 % от выхода спирта. Если учесть, что спиртовая промышленность Украины работает не на полную мощность (около 22 млн дал/год) и принять средний выход сивушного масла, его выход составит около 1 млн л/год. Поскольку сивушное масло относится к вредным продуктам 3-го класса опасности, вопросы его хранения и утилизации являются весьма актуальными [1].

Анализ существующих методов утилизации сивушного масла показал, что оно в незначительных количествах используется для получения технических спиртов, как растворитель в лакокрасочной промышленности, как катализатор в микробиологической промышленности при производстве кормовых дрожжей, в некоторых химических технологиях (при флотации графита, для получения пластификаторов и т.д.). Одним из перспективных направлений утилизации сивушных масел можно считать топливные дисперсные системы на основе природных углей [2–4].

Выделяют следующие преимущества такого вида топлива по сравнению с водоугольными суспензиями: во-первых, суспензии угля со спиртами — более калорийное топливо; во-вто-

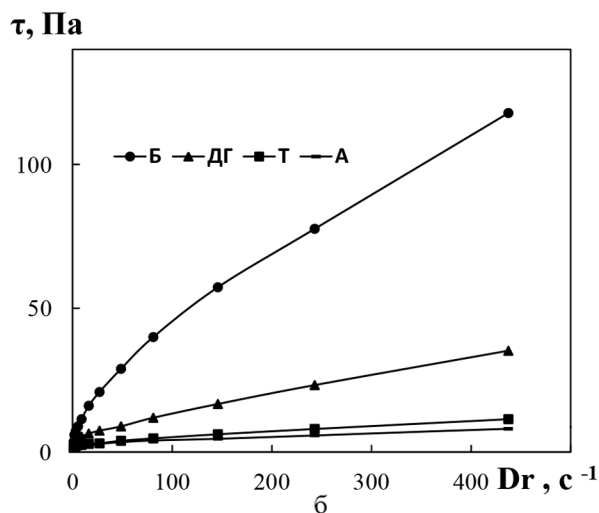
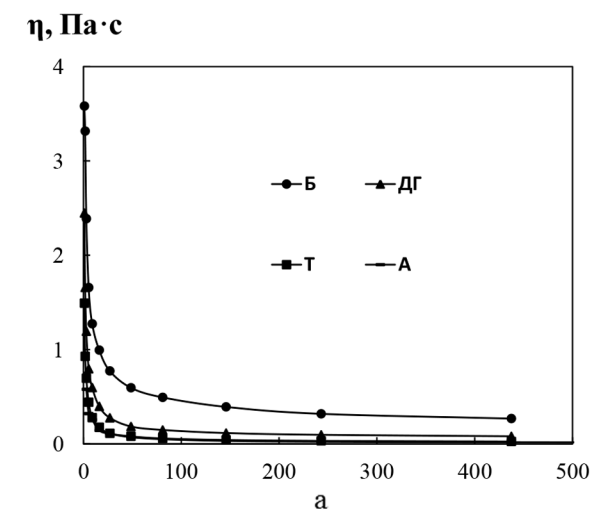


Рис.1. Кривые вязкости η (а) и текущей τ (б) для спиртоугольных суспензий на основе природного угля при $C_T = 40\%$ и концентрации этанола 60% .

рых, использование в качестве топлива суспензий со сложным составом жидкой фазы позволит утилизировать отходы химической промышленности, в том числе содержащие низшие спирты C_1-C_5 , высшие спирты, жирные кислоты, эфиры, ацетон и др. [5–7]. Исследования по сжиганию спиртоугольных и спиртоводоугольных суспензий показали, что эти топлива,

Таблица 1. Физико-химические характеристики углей разной степени метаморфизма

Показатель	Бурый	Тощий	Антрацит
Плотность ρ , г/см ³	1,0–1,2	1,2–1,5	1,6–1,9
Влажность рабочая W_{Tg} , %	30–50	10–20	< 10
Летучие V_{daf} , %	40–65	< 20	< 10
Теплота сгорания Q_{Tg} , МДж/кг	14–16	24–29,3	29–34,9

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 от 75 до 82 %, степень конверсии углерода — от 95 до 98 % [8, 9].

Нами были получены спиртоугольные суспензии на основе природных углей Донецкого бассейна: Б ($A^d = 20\%$), ДГ ($A^d = 15\%$), Т ($A^d = 27,4\%$), А ($A^d = 10\%$), низших спиртов C_1-C_5 , а также сивушных масел. Для определения основных реологических свойств суспензий применяли метод ротационной вискозиметрии на приборе «Rheotest-2» с помощью измерительной системы S/S₂ (коаксиальные гладкие цилиндры) в диапазоне скоростей сдвига $D_r = 1,0-1312\text{ с}^{-1}$ по стандартной методике, прилагающейся к прибору. Помол проводили в шаровой мельнице объемом $V = 1\text{ дм}^3$ стальными шарами. Исходный размер частиц угля составлял $\leq 2\text{ мм}$.

Вязкость исследуемых спиртоугольных систем (рис.1, а) снижается по мере возрастания скорости сдвига и стремится к ньютоновской в диапазоне $D_r = 145,8-437,4\text{ с}^{-1}$, при этом не достигая линейного участка, что характерно для малопрочных твердообразных структур, у которых установление течения с постоянной наименьшей вязкостью происходит не благодаря разрушению связей структуры, а вследствие ориентации кинетических единиц течения в потоке.

Кривые текущей (рис.1, б) свидетельствуют о том, что все образцы суспензий проявляют псевдопластичный тип течения, где зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига отклоняется от линейной. При одинаковых концентрациях твердой фазы наиболее прочная структура

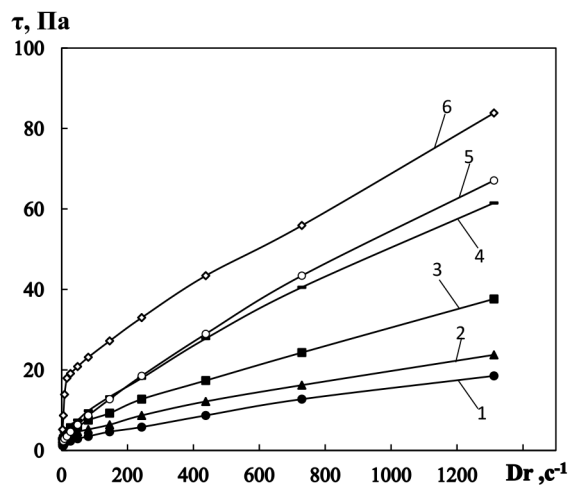


Рис.2. Кривые текущей суспензий на основе антрацита (55%) и спиртов: 1 – этанол; 2 – изопропанол; 3 – пропанол; 4 – изобутанол; 5 – сивушные масла; 6 – бутанол.

Таблица 2. Реологические характеристики суспензий на основе антрацита с добавлением спиртов

Концентрация суспензии, % (мас.)	η , Па·с	pH	S_t
C ₂ H ₅ OH			
35	0,13	6,74	30 мин
45	0,26	6,8	1 сут
55	0,39	6,8	3 сут
C ₃ H ₇ OH			
35	0,13	6,29	30 мин
45	0,26	6,4	1 сут
55	0,39	6,4	3 сут
Изо-C ₃ H ₇ OH			
35	0,13	6,21	30 мин
45	0,19	6,26	1 сут
55	0,20	6,27	3 сут
C ₄ H ₉ OH			
35	0,19	6,12	1 ч
45	0,45	6,46	2 сут
55	1,54	6,59	4 сут
Изо-C ₄ H ₉ OH			
35	0,19	5,76	1 ч
45	0,50	5,78	2 сут
55	0,56	5,86	3 сут
C ₅ H ₁₁ OH			
35	0,35	5,87	3 ч
45	0,68	5,93	2 сут
55	2,20	5,96	4 сут
Изо-C ₅ H ₁₁ OH			
35	0,38	5,92	3 ч
45	0,74	5,93	2 сут
55	2,5	5,96	4 сут
Сивушные масла			
35	0,13	6,22	3 ч
45	0,193	6,26	2 сут
55	0,32	6,96	4 сут

образуется, когда в качестве основы для суспензии взят уголь марки Б, наименее прочная — при использовании угля марки А. Значения напряжения сдвига для этих суспензий в ламинарной области течения при $D_r = 9 \text{ с}^{-1}$ составляют соответственно 11,5 и 2,3 Па, а для суспензий на основе углей марки ДГ и Т — 6,4 и 2,5 Па.

Как видно из приведенных данных, наибольшей вязкостью характеризуются суспензии на основе бурого угля, по мере возрастания степени метаморфизма угля вязкость при равных концентрациях твердой фазы уменьшается. Это можно объяснить тем, что поверхности каменных углей в зависимости от стадии метаморфизма существенно различаются, они имеют различную плотность, влажность и содержание летучих веществ (табл.1).

С увеличением степени углефикации имеет место постепенное уменьшение в структуре углей количества кислородсодержащих группировок (—COOH, —OH, —CO и др.) и, следовательно, возрастание гидрофобности поверхности. Наибольшее количество кислородсодержащих групп характерно для углей низких стадий метаморфизма, вследствие чего их поверхность обладает определенной гидрофильностью. Чем выше стадия метаморфизма каменного угля, тем больше он карбонизирован и, следовательно, тем более гидрофобна его поверхность [10].

Реологическое поведение и устойчивость суспензионных топлив существенно зависят от стадии метаморфизма угля, составляющего твердую фазу [11–14], что подтверждается графиками на рис.1. Так, при одинаковых концентрациях твердой фазы вязкость системы на основе угля марки Б выше, чем на основе угля марки ДГ, вязкость спиртоугольной системы на основе угля марки Т еще ниже, и наименьшей вязкостью характеризуются суспензии на основе угля марки А.

Таблица 3. Реологические характеристики спиртоугольных суспензий на основе угля марки А (A^d = 10 %) при C_T = 60 %

Состав суспензий	η , Па·с	pH	Седиментационная устойчивость
1 % (НФ) + 5 % C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	0,119	7,87	расслоенный осадок через 20 мин
1 % (НФ) + 10 % C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	0,133	7,90	то же
1 % (НФ) + 20 % C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	0,199	7,92	на 4 сут расслоение 5 мм, осадок рыхлый
1 % (НФ) + 30 % C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	0,796	7,9	на 4 сут расслоение 3 мм, осадок рыхлый
1 % (НФ : Na ₂ CO ₃ = 9 : 1) + 30 % C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	0,796	8,57	на 4 сут расслоение 4 мм, осадок очень рыхлый
1 % (НФ : Na ₂ CO ₃ = 4 : 1) + 30 % C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	0,790	8,7	на 4 сут расслоение 4 мм, осадок очень рыхлый
1 % (НФ : Na ₂ CO ₃ = 7 : 3) + 30 % C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	0,663	9,15	на 4 сут расслоение 3 мм, осадок рыхлый
1 % (НФ : Na ₂ CO ₃ = 3 : 2) + 30 % C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	0,667	9,34	на 4 сут расслоение 4 мм, осадок рыхлый
1 % (НФ : Na ₂ CO ₃ = 1 : 1) + 30 % C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	1,260	9,35	на 4 сут расслоение 5 мм, осадок плотный

Дисперсные системы на основе антрацита, спиртов этилового, изопропилового, пропилового, изобутилового, бутилового и сивушных масел по своим структурно-механическим показателям существенно различаются (рис.2). Все кривые течения имеют вид слегка вогнутых линий, которые характерны для стационарных псевдопластичных нефтяноводных жидкостей. При увеличении углеводородной цепочки спиртов прочность спиртоугольных систем также возрастает.

Все приведенные суспензии характеризуются невысокой седиментационной устойчивостью ($S_t \leq 4$ сут) и достаточно низкой концентрацией антрацита (табл.2). Для повышения концентрации твердой фазы (S_t) в суспензии использовали пластификатор НФ (натриевая соль нафталинсульфоокислоты), а в качестве регулятора рН среды — карбонат натрия. Все полученные суспензии (табл.3) имеют невысокую динамическую вязкость. Наивысшая вязкость у суспензий с добавлением по 0,5 % НФ и карбоната натрия и с 30 %-м содержанием этилового спирта, наименьшая — у суспензий с добавлением 1 % НФ, без добавления карбоната натрия и с 5 %-м содержанием этанола, но эта суспензия имеет очень низкую седиментационную устойчивость.

Выводы

С ростом стадии метаморфизма углей повышается возможность увеличения концентрации дисперсной фазы спиртоугольных суспензий при сохранении требуемых значений эффективной вязкости.

Увеличение длины углеродной цепи спиртов приводит к росту вязкости спиртоугольных суспензий, что характерно для всех исследованных образцов угля.

На данном этапе исследований для практического использования в качестве топлива в энергетических установках возможно получение спиртоугольных суспензий с максимальным содержанием твердой фазы 60 %, содержанием спирта 20 %, эффективной вязкостью 0,199 Па·с и седиментационной устойчивостью 4 сут.

Учитывая количество производимого в Украине сивушного масла, его невысокую стоимость и необходимость утилизации, можно предложить частично переводить котельные на спиртоугольное топливо с содержанием сивушного масла.

Список литературы

- ГОСТ 17071-91. Масло сивушное. Технические условия. — Введ. 01.01.91.
- Заявка 4403830 ФРГ. Verfahren fuer die Ververtung von Fuseloren / M. Shulte-Hotte, 1995.
- Пат. 2120470 РФ, МКИ⁶ С 10 L 1/04, С 10 L 1/18 Моторное топливо / Т.Л.Крылова. — Оpubл. 20.10.96.
- Пат. 2106391 РФ, МКИ⁶ С 10 L 1/18. Композиция углеводородного топлива / Л.С.Кузнецова. — Оpubл. 10.03.98.
- Pat. 4762529 USA, IPC⁴ С 10 L 01/02; С 10 L 01/10; С 10 L 01/00; С 10 L 01/23; С 10 G 01/00; F 23 B 07/00. Novel fuel for use evergy generating processes / J.G.Schulz, 1988 (РЖХим. 1989. 14П227П).
- Golovin G.S., Gorlov E.G., Borovkova O.A. Improving the quality of water-coal suspensions from Kansk-Achinsk Basin coals by barothermal treatment // Int. Symp. Coal Fired Power Gener., Environ. and Publ. Accept. (Draft. Doc.). — Ankara, 1995. — P. 207. (РЖХим. 1995. 24П143).
- Pat. 4787915 USA, IPC⁴ С 10 L 001/32. Metod of varying rheology characteristics of novel coal derived fuel systems / Edmond G. Meyer, Lee G. Meyer, Gerald F. Cavaliere. — Publ. 1988. (РЖХим.1986. 9П173П).
- Головин Г.С., Горлов Е.Г., Лapidус А.Л. Экологически чистое производство спиртоугольных суспензий на основе бурых углей Канск-Ачинского бассейна // Химия твердого топлива. — 1994. — № 3. — С. 3–8.
- Takeshi S., Masayoshi S., Masahiro S. Single droplet combustion of coal-methanol slurry // Fuel. — 1985. — Vol. 64, № 2. — P. 163–166.
- Тарковская И.А. Окисленный уголь. — Киев : Наук. думка, 1981. — 198 с.
- Junya N., Kazuhiko K., Masao S. Relation of viscosity characteristics in cwm to coal rank // J. Chem. Eng. Jap. — 1989. — Vol. 22, № 2. — P. 162–167.
- Elomrani M., Brunello J., Nomine M. Preparation des melanges charbon-eau: effet de la nature du charbon et amelioration de la qualite des suspensions par action sur les proprietes des particules // Powder Technol. — 1989. — Vol. 57, № 4. — P. 223–234.
- Sukyuki M., Njenre Kekajsi. Zeta Potential of Coal Fines in Aqueous Suspension // J. Fuel Soc. Jap. — 1990. — Vol. 69, № 9. — P. 806–812.
- Макаров А.С., Дегтяренко Т.Д., Третинник В.Ю. Влияние природы твердой фазы на формирование водоугольной суспензии // Физ.-хим. механика и лиофильность дисперсных систем. — 1991. — № 22. — С. 70–77.

Поступила в редакцию 03.04.13

**Садовський Д.Ю., Савицький Д.П., канд. хім. наук,
Пахар Т.А., мол. наук. співроб.**

Інститут колоїдної хімії та хімії води НАН України, Київ
бул. Академіка Вернадського, 42, 03142 Київ, Україна,
e-mail: honch@iccwc.kiev.ua, den.83@mail.ru

Отримання паливних дисперсних систем на основі природного вугілля та нижчих спиртів

Визначено основні реологічні властивості спиртовугільних суспензій методом ротатійної віскозиметрії на приладі «Rheotest-2». Наведено переваги використання сивушного масла як дисперсійного середовища для спиртовугільних палив. Описано криві текучості та в'язкості для отриманих систем. Зведено у таблицю характеристики паливних суспензій з максимальною на даному етапі концентрацією твердої фази. Показано вплив дисперсійного середовища на реологічні характеристики паливних дисперсних систем на основі природного вугілля та нижчих спиртів. Отримані результати досліджень свідчать про те, що із зростанням стадії метаморфізму вугілля підвищується можливість збільшення концентрації дисперсної фази спиртовугільних суспензій при збереженні необхідних значень ефективної в'язкості. Збільшення довжини вуглецевого ланцюга спиртів призводить до зростання в'язкості спиртовугільних суспензій, що характерно для усіх досліджених зразків вугілля. *Бібл. 14, рис. 2, табл. 3.*

Ключові слова: паливні дисперсні системи, спиртовугільне паливо, реологічні властивості, сивушні масла.

**Sadovskiy D.Yu., Savickij D.P., Candidate of Chemical Science,
Pahar' T.A., Junior Scientific Associate**

**The Institute of Colloid and Water Chemistry of National Academy
of Science of Ukraine, Kiev**
42, Vernadskogo Prosp., 03142 Kiev, Ukraine,
e-mail: honch@iccwc.kiev.ua, den.83@mail.ru

Obtaining the Fuel Disperse Systems on Base of Natural Coals and Lower Alcohols

Main rheological properties for the alcohol-coal suspensions were determined by means of rotational viscometry method using epy «Rheotest-2» instrument. Advantages of using the fusel oils as disperse medium for the alcohol-coal suspensions are shown. There are described the flow and viscosity curves for obtained systems. Characteristics of the fuel suspensions with maximal for this stage concentration of the solid phase are summarized in table. Influence of disperse medium on rheological properties of the fuel disperse systems on base of natural coals and lower alcohols are shown as well. The obtained results show that at the coal metamorphism stage growth the possibility to raise the alcohol-coal suspensions disperse phase concentration increases while keeping the effective viscosity required values. Increase of the alcohol carbon chain length leads to the alcohol-coal suspensions viscosity increase that is confirmed for all investigated coal samples. *Bibl. 14, Fig. 2, Table 3.*

Key words: fuel disperse systems, alcohol-coal fuel, rheological properties, fusel oils.

References

1. GOST 17071-91. Fusel oil. Specifications. 01.01.91. (Rus.)
2. Application 4403830 Germany. Verfahren fur die Ververtung von Fuseloren. M. Shulte-Hotte, 1995.
3. Pat. 2120470 Russia, IPC⁶ C 10 L 1/00. Motor fuel. T.L.Krylova, 1998. (Rus.)
4. Pat. 2106391 Russia, IPC⁶ C 10 L 1/00. Composition of hydrocarbon fuel. L.S.Kuznecova, 1998. (Rus.)
5. Pat. 4762529 USA, IPC⁴ C 10 L 01/02; C 10 L 01/10; C 10 L 01/00; C 10 L 01/23; C 10 G 01/00; F 23 B 07/00. Novel fuel for use evergy generating processes. J.G.Schulz. — Publ. 1988.
6. Golovin G.S., Gorlov E.G., Borovkova O.A.(1995). Improving the quality of water-coal suspensions from Kansk-Achinsk Basin coals by barothermal treatment // Int. Symp. Coal_Fired Power Gener., Environ. and Publ. Accept. (Draft. Doc.). Ankara, pp. 207.
7. Pat. 4787915 USA, IPC⁴ C 10 L 001/32. Metod of varying rheology characteristics of novel coal derived fuel systems. Edmond G., Meyer, Lee G. Meyer, Gerald F. Cavaliere. 1988.
8. Golovin G.S., Gorlov E.G., Lapidus A.L. (1994). Ecologically pure production of alcohol-water-coal suspensions on the base of brown coals of Kansk-Achinsk basin. *Solid Fuel Chemistry*, (3), pp. 3–8. (Rus.)
9. Takeshi S., Masayoshi S., Masahiro S. (1985). Single droplet combustion of coal-methanol slurry. *Fuel*. 64 (2), pp. 163–166.
10. Tarkovskaja I.A. (1981), Oxidized coal. — Kiev : Naukova dumka, 198 p. (Rus.)
11. Junya N., Kazuhiko K., Masao S. (1989), Relation of viscosity characteristics in cwm to coal rank, *J. Chem. Eng. Jap.*, 22 (2), pp. 162–167.
12. Elomrani M., Brunello J., Nomine M. (1989). Preparation des melanges charbon-eau: effet de la nature du charbon et amelioration de la qualite des suspensions par action sur les proprietes des particules, *Powder Technol*, 57 (4), pp. 223–234.
13. Sukyuki M., Njenre Kekajsi (1990). Zeta potential for fine coal dust in an aqueous suspension, *J. Fuel Soc. Jap.*, 69 (9), pp 806–812.
14. Makarov A.S., Degtjarenko T.D., Tretinnik V.Ju. (1991). Effect of the nature of the solid phase on the formation of coal-water slurry, *Fiz.-him. mehanika i liofil'nost' dispersnyh system*, (22), pp. 70–77. (Rus.)

Received April 3, 2013

УДК 628.49

Жук Г.В., докт. техн. наук, **Пятничко А.И.**, канд. техн. наук,
Крушневич С.П., канд. техн. наук, **Федоренко Д.С.**

Институт газа НАН Украины, Киев

ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: hen_zhuk@ukr.net

Перспективы метаногидратных технологий в Украине

Определены перспективы развития гидратных технологий в Украине: транспорт природного газа в виде гидратов, длительное хранение природного газа в гидратном состоянии, добыча природного газа из его природных гидратных месторождений. Исследован положительный зарубежный опыт в развитии гидратных технологий. Проведены предварительные расчеты экономической эффективности транспорта гидратов природного газа, показывающие на 18–25 % более низкие эксплуатационные затраты по сравнению с транспортом газа в сжиженном виде. Создан экспериментальный стенд, позволяющий получать в лабораторных условиях гидраты метана и диоксида углерода, и проведены первые эксперименты. *Библ. 16, рис. 7, табл. 3.*

Ключевые слова: гидрат метана, транспортировка природного газа, добыча метана, альтернативные источники топлива, извлечение и хранение диоксида углерода.