

УДК 665.73/.75

ИЗМЕНЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЯЖЕЛОГО КОТЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ПРИ ДОБАВЛЕНИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ОБЕЗВОЖЕННОГО КАРБОНАТНОГО ШЛАМА

© 2019 г. Э. Р. Зверева^{1,*}, Р. В. Хабибуллина¹, А. О. Макарова², Г. Р. Ахметвалиева¹, Ф. И. Бурганова¹, Д. В. Ермолаев³, О. С. Зуева¹

¹Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия

²Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

³Институт энергетики и перспективных технологий ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

*E-mail: belvira6@list.ru

Поступила в редакцию 07.10.2017 г.

После доработки 15.03.2018 г.

Принята к публикации 26.07.2018 г.

Исследованы возможности снижения вязкости тяжелого нефтяного топлива с повышенной долей остаточных фракций за счет применения наноматериалов: углеродных нанотрубок (УНТ) и обезвоженного карбонатного шлама. Представлены результаты исследований реологических характеристик топочного мазута и композиционного топлива, содержащего углеродные нанотрубки, диспергированные в нефтерастворимом неионогенном ПАВ (мазут М100 + 0.0125 мас. % УНТ + 0.5 мас. % дипроксамина), или обезвоженный карбонатный шлам (мазут М100 + 0.1 мас. % карбонатного шлама), а также их теплоты сгорания. Установлено существование синергетического эффекта при совместном применении УНТ с карбонатным шламом. Рассмотрены возможные механизмы изменения вязкостных свойств топлива. Показано, что наиболее перспективным может оказаться использование в качестве добавок к топливному мазуту УНТ совместно с обезвоженным карбонатным шламом за счет снижения вязкости топлива, улучшения полноты его сгорания и снижения эмиссии вредных газов.

Ключевые слова: нефтяное топливо, мазут, углеродные нанотрубки, карбонатный шлам, динамическая вязкость, поверхностно-активные вещества.

DOI: 10.1134/S0028242119010155

Вопросы повышения качества топочного мазута и эффективности его сжигания приобретают особую актуальность в связи с увеличением в топливе доли тяжелых остаточных фракций за счет все более глубокой переработки нефти [1]. Улучшение различных технологических свойств топлива возможно при введении в них специальных веществ – присадок. Использование присадок не только позволяет бороться с низкотемпературной коррозией, но может приводить к уменьшению вязкости котельного топлива, способствуя снижению энергетических затрат при его перекачке по трубопроводам, разгрузке из цистерн и подаче в котел, и поэтому имеет принципиальное значение в целях энергосбережения. Некоторые присадки также могут способствовать эффективности сжигания топлива и уменьшению токсичности дымовых газов, способствуя улучшению экологической обстановки.

В последнее время при создании нетрадиционных присадок к маслам и топливам использу-

ются методы и материалы нанотехнологий [2–4]. Для улучшения реологических свойств жидких многокомпонентных систем, к которым относятся и топливные мазуты, могут быть использованы малые добавки наночастиц любой природы, в том числе углеродные нанотрубки [5, 6]. При исследовании концентрационных кривых зависимостей вязкости жидких гетерогенных систем было отмечено наличие минимумов при некоторой достаточно малой концентрации наночастиц [7]. Для объяснения эффектов снижения вязкости, наблюдавшихся в подобных системах в присутствии наночастиц, были предложены различные механизмы, объяснявшие изменение морфологии композита и переход к стратифицированному (послойному) течению [8, 9].

Существующий опыт использования наночастиц для улучшения реологических, эксплуатационных и экологических характеристик дизельного и биодизельного топлива [10–14] дает основания для изучения возможностей использования углерод-

ных наноматериалов с целью улучшения эксплуатационных свойств органического котельного топлива (КТ), в том числе совместно с другими наноструктурными добавками, уже доказавшими ранее свою эффективность. Следует отметить, что УНТ, несмотря на то, что они являются биологически неразлагаемыми наночастицами, полностью сгорают вместе с топливом, поскольку состоят из чистого углерода, а их каталитические свойства приводят к более полному сгоранию других компонентов топлива и заметному снижению эмиссии вредных газов [12, 13], что может оказаться важным для устранения негативных последствий использования тяжелого топлива. В частности, в появившихся в последнее время работах, в частности [12–14], установлено, что использование УНТ (в некоторых случаях совместно с CeO_2) в качестве добавки к дизельному и биодизельному топливу улучшает все параметры работы двигателя и значительно снижает эмиссию вредных газов: NO_x на 19–45%, CO на 39–50%, а несгоревших углеводородов (УВ) и сажи — на 60–71%. Подобный подход может быть применен для изменения характеристик более тяжелого котельного топлива.

Цель данной работы — исследование возможностей улучшения реологических и эксплуатационных свойств топливных мазутов путем добавления углеродных нанотрубок и других наноструктурных образований, а также определение степени снижения вязкости полученного композиционного топлива.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве наноразмерных добавок были использованы многостенные УНТ углеродного наноматериала “Таунит” (<http://www.nanotc.ru>), диспергированные в водной дисперсии додецилсульфата натрия (ДСН, анионный ПАВ) с концентрацией 100 мМ и в дипроксамине (хорошо растворимый в маслах жидкий неионогенный ПАВ). Выбор указанных ПАВ диктовался их распространенностью и имеющимся у авторов опытом работы с ними [15–18], в том числе в качестве присадок к КТ [16–18].

Кроме того, для улучшения физико-химических свойств органического топлива нами были использованы добавки обезвоженного карбонатного шлама. Поскольку в качестве добавок для дизельного топлива оказались эффективными наночастицы многих металлов (алюминия, железа, магния, меди, бора, марганца, кальция и цезия), а также их оксидов [11], мы предположили, что подобные добавки в некоторой степени могут быть заменены образующимся в процессе коагуляции и известкования природных вод отходом процесса химводоочистки тепловых электростан-

ций. Обезвоженный карбонатный шлам имеет разнообразный химический состав (карбонаты кальция, гидроксиды магния и железа, соединения алюминия и т.д.) и обладает высокой дисперсностью и поверхностной активностью за счет высокой пористости, возникающей в процессе испарения воды. Поэтому в процессе обезвоживания состав и структура частиц карбонатного шлама становится сходной с наночастицами, использованными для улучшения показателей дизельного топлива. В качестве присадки к КТ нами применялась тонкодисперсная фракция обезвоженного карбонатного шлама водоподготовки Казанской ТЭЦ-1.

В качестве КТ были взяты образцы высокосернистого топочного мазута марки М100 производства Нижнекамского НПЗ, используемого на ТЭЦ г. Казани в качестве аварийного и резервного топлива. Следует отметить, что при изучении вязкости образцов мазута и водотопливных эмульсий с присадками, приготовленных на основе данных образцов, мы столкнулись с разной величиной и принципиально разными видами зависимости вязкости для конкретных проб мазута одной и той же марки М100, взятых в разное время из различных источников. Этот факт, несомненно, усложняет описание процессов, происходящих при добавлении наноструктурных образований к топливу и вносит свои коррективы в воспроизводимость результатов.

Проведенные нами ранее опыты по исследованию реологических свойств мазута с добавлением углеродных нанотрубок, диспергированных в водных растворах анионного ПАВ — додецилсульфата натрия, доказали существование снижения вязкости при введении достаточно большого количества УНТ (0.82 мас. %) [16]. Использовать углеродные нанотрубки в таких концентрациях нерентабельно. Поэтому в качестве более пригодной среды диспергирования для УНТ был выбран нефтерастворимый неионогенный ПАВ — препарат Дипроксамин-157 производства “Казаньоргсинтез” (<http://www.kazanorgsintez.ru>), обычно использующийся в качестве деэмульгатора и ингибитора парафиновых отложений. Выбор данного ПАВ для диспергирования УНТ обусловлен еще и тем фактом, что применение дипроксамина в качестве добавки к тяжелому КТ в некоторых случаях может приводить к улучшению его реологических характеристик [18], хотя для образцов, исследованных в данной работе (рис. 1а, б), этот эффект отчетливо не проявлялся. Более того, рис. 1а показывает увеличение динамической вязкости мазута в присутствии дипроксамина.

В целях воспроизводимости результатов для исследований взяты два разных образца мазута марки М100 из различных источников. Эти образцы, а также композиционное топливо, приго-

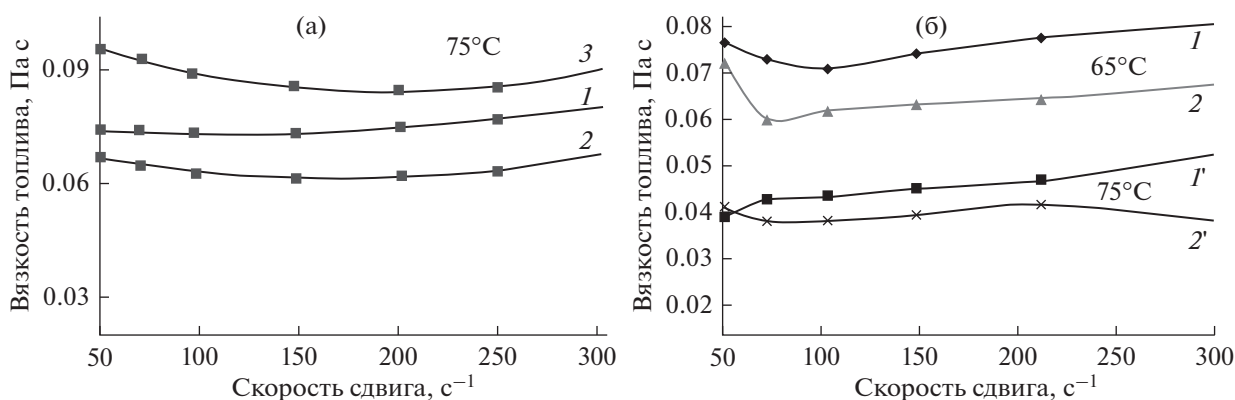


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига двух различных проб (а) и б) мазута марки М100. Здесь 1 и 1' – чистый мазут при двух температурах, 2 и 2' – мазут + 0.0125 мас. % УНТ + 0.5 мас. % дипроксамина. Для одного из образцов на рис. 1а также приведены данные 3 – для смеси мазута с дипроксатином (0.5 мас. %).

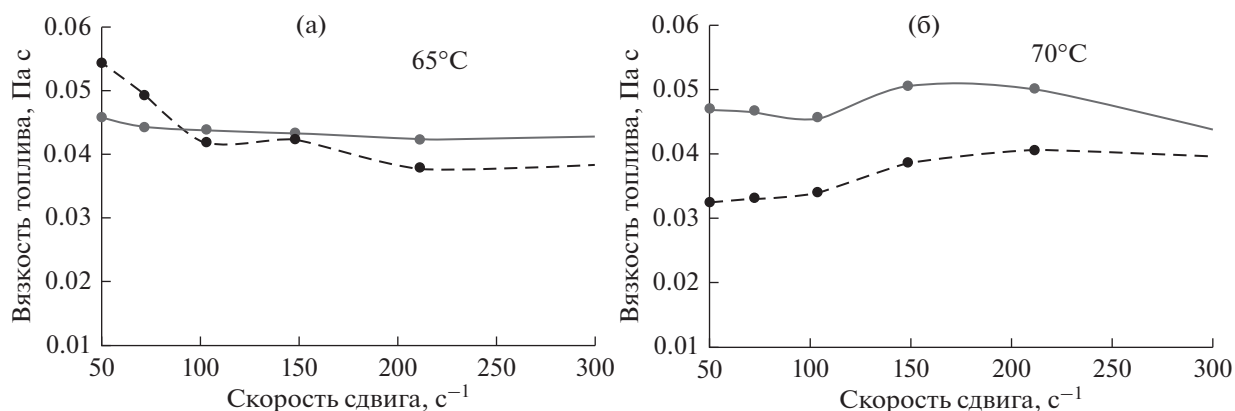


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости проб чистого мазута марки М100 (сплошная линия) и мазута с добавлением 0.1 мас. % карбонатного шлама (пунктирная линия) от скорости сдвига при температурах 65 (а) и 70°С (б).

товненное на их основе (мазут М100 + 0.0125 мас. % УНТ + 0.5 мас. % дипроксамина), исследовались с помощью ротационного вискозиметра Rheomat RM 100. Угловая скорость вращения цилиндра варьировалась от 50 до 300 с⁻¹. Определялся вращающий момент, пропорциональный тангенциальному напряжению в кольцевом зазоре, который преобразовывался в электрический сигнал. Значения вязкости вычислялись при помощи встроенного микропроцессора, анализирующего изменения крутящего момента и скорости сдвига. Работой вискозиметра управляли с персонального компьютера через программное обеспечение "VISCO-RM SOFT". Результаты исследования динамической вязкости мазута и композиционного топлива, представляющего собой смесь мазута марки М100 с суспензией углеродных нанотрубок в дипроксамине приведены на рис. 1.

На рис. 2 приведена зависимость динамической вязкости проб чистого мазута марки М100 (сплошная линия) и мазута с добавлением другой

наноструктурированной добавки – карбонатного шлама (0.1 мас. %) от скорости сдвига при двух температурах 65 (а) и 70°С (б).

Также исследованы реологические характеристики мазута и композиционного топлива, представляющего собой смесь мазута марки М100 с суспензией углеродных нанотрубок в дипроксамине с добавлением карбонатного шлама (рис. 3), т.е. при одновременном наличии обеих рассматриваемых добавок.

Кроме вязкостных характеристик проб КТ мы проводили определение нижней рабочей теплоты сгорания топочного мазута марки М100 Нижнекамского НПЗ и композиционного топлива, приготовленного на его основе. Измерения проводили согласно ГОСТ 21261-91 сжиганием топлива в калориметре типа АБК-18 с бомбой типа I при изотермическом режиме. Нами были проведены исследования по определению теплоты сгорания топлива на калориметре марки АБК-18 для трех образцов: 1 – чистый мазут М100; 2 – мазут с до-

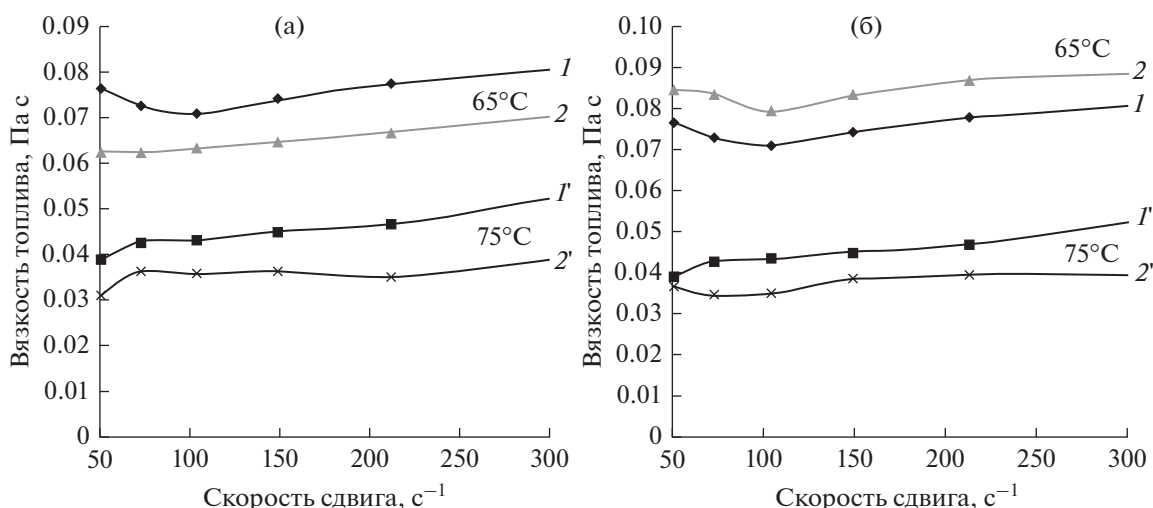


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига проб топлива на основе мазута марки М100. Здесь 1 и 1' – чистый мазут, 2 и 2' в случае (а) мазут + 0.0063 мас. % УНТ + 0.25 мас. % дипроксамина + 0.5 мас. % карбонатного шлама, в случае (б) мазут + 0.0125 мас. % УНТ + 0.5 мас. % дипроксамина + 0.5 мас. % карбонатного шлама при температурах 65 и 75°С.

бавлением 0.5 мас. % обезвоженного карбонатного шлама; 3 – мазут с добавлением 0.0063 мас. % УНТ + 0.25 мас. % дипроксамина + 0.5 мас. % обезвоженного карбонатного шлама. Результаты проведенных испытаний приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты хорошо описываются предложенной в работе [18] для битума и развитой далее в [5, 6] концепцией возникновения дополнительного структурообразования дисперсионной среды вокруг наночастиц в жидких гетерогенных системах. Согласно этой концепции наночастицы (в нашем случае, углеродные нанотрубки или карбонатный шлам) начинают играть роль структурообразующих центров, вокруг которых под действием избыточной поверхностной энергии наночастиц образуются упорядоченные слои компонентов материала матрицы (молекул УВ). Это означает, что вблизи наночастиц возникает надмолекулярное структурообразование. При некоторой достаточно малой концентрации наночастиц происходит почти полное структурирование в объеме образца. В этом случае жидкие многокомпонентные системы представляют со-

бой совокупность надмолекулярных образований, разделенных тонкими прослойками оставшейся менее плотной части дисперсионной среды. При этом плоскость скольжения от приложенной деформации будет приходиться именно на эту прослойку, приводя к возникновению послойного сдвигового течения и, соответственно, резкому уменьшению вязкости для небольшой области концентраций. Характер изменения вязкости образца **а** (рис. 1а) говорит об отсутствии сцепления между надмолекулярными образованиями. Для образца **б** (рис. 1б) небольшое сцепление уже наблюдается, однако механическое воздействие приводит к разрушению связей между возникшими надмолекулярными образованиями уже при малых скоростях (вблизи 70 с⁻¹). В обоих случаях наблюдаемое уменьшение вязкости составило примерно 10%.

При последующем увеличении концентрации наночастиц должно происходить сцепление надмолекулярных образований, проявляющееся в повышении кинематической вязкости. Таким образом, при определении оптимальной для снижения вязкости концентрации наночастиц важно попасть внутрь определенного концентрационного диапазона, который зависит как от вида на-

Таблица 1. Низшая рабочая теплота сгорания композиционного топлива

№	Теплота сгорания топлива, кДж/кг	Вид композиционного топлива
1	41867	Чистый мазут марки М100
2	38946	Мазут марки М100 + 0.1 мас. % карбонатного шлама
3	42179	Мазут марки М100 + 0.0125 мас. % УНТ + 0.5 мас. % дипроксамина + 0.1 мас. % карбонатного шлама

ночастиц, так и от вида дисперсионной среды и для углеродных нанотрубок по разным данным варьируется от 0.001 до 0.5 мас. % [7, 19]. В частности, в нашем случае снижение вязкости мазута соответствовало области концентраций углеродных нанотрубок вблизи 0.0125 мас. %. Отметим, что для использования в топливных мазутах предварительное диспергирование УНТ в нефтерастворимом дипроксамине оказалось намного эффективнее их диспергирования в водных растворах додецилсульфата натрия.

Примерно такой же характер изменения вязкости наблюдался в присутствии другой наноструктурированной присадки – микрочастиц обезвоженного карбонатного шлама (рис. 2а, б). Входящие в его состав соединения образуют нано- и микроразмерную структуру, изначально разделенную молекулами воды. В процессе обезвоживания состав и структура частиц карбонатного шлама становится близкой к наноструктурным образованиям. Соответственно, и механизм их воздействия на вязкостные свойства аналогичен наночастицам, однако рабочие концентрации в данном случае на порядок выше.

Выбор карбонатного шлама в качестве присадки диктовался полученными нами ранее хорошими результатами по улучшению реологических свойств топливных мазутов при использовании данной присадки [17, 18] в концентрации 0.5 мас. %, которая, как выяснилось, сильно увеличивает зольность мазута. В данной работе было отдано предпочтение концентрации присадки в 0.1 мас. %. В указанной концентрации присадка позволяет уменьшить вязкость мазута и температуру его застывания, а также снизить содержание серы в выбросах и улучшить структуру отложений, увеличивая зольность мазута незначительно. Результаты промышленных испытаний, проведенных нами на базе Набережночелнинской ТЭЦ ОАО “Генерирующая компания” свидетельствуют о снижении массовой доли выбрасываемых оксидов серы на 36.5% [20].

Нами также были проведены исследования вязкости композиционного топлива при наличии обеих рассмотренных присадок (мазут М100 + 0.00625 мас. % УНТ + 0.25 мас. % дипроксамин + 0.5 мас. % карбонатного шлама). Этот образец показал наилучшие результаты (рис. 3а), показывая наличие синергетического эффекта от совместного применения углеродных нанотрубок и карбонатного шлама. Следует отметить уменьшенное в два раза (при том же эффекте снижения вязкости) содержание дополнительных ценообразующих присадок – дипроксамин и УНТ в данном образце. Нами наблюдалось уменьшение вязкости даже при небольших скоростях сдвига, что говорит об отсутствии явного структурообразования в углеводородной среде. На рис. 3б вид-

но, что в присутствии карбонатного шлама добавление углеродных нанотрубок до концентраций, соответствующих рис. 1 (0.0125 мас. %) при температуре 65°C начинает мешать снижению вязкости, хотя при более высокой температуре 75°C этот эффект еще наблюдается. Этот факт также указывает на наличие синергетического эффекта от применения УНТ совместно с карбонатным шламом и говорит о том, что область концентраций добавляемых наночастиц, соответствующая снижению вязкости, зависит не только от вида дисперсионной среды и вида применяемых наночастиц, но и от температуры смеси. При более низких температурах структурообразование идет более активно.

Определение низшей теплоты сгорания рабочей массы топлива топочного мазута М100 Нижнекамского НПЗ и композиционного топлива, приготовленного на его основе, выявило следующие результаты. По сравнению с чистым мазутом добавление карбонатного шлама уменьшило теплоту сгорания мазута примерно на 5%. Однако его использование ведет к неоспоримым экологическим преимуществам – уменьшению выбросов оксидов серы на 36.5% [20]. Поэтому наиболее перспективным нам кажется использование УНТ совместно с обезвоженным карбонатным шламом. В этом случае теплота сгорания становится выше, чем у чистого мазута. Следует также ожидать, что использование подобного композиционного топлива также приведет к улучшению экологических показателей.

Таким образом, нами были исследованы возможности снижения вязкости топливных мазутов за счет применения наноматериалов: УНТ и обезвоженного карбонатного шлама. Показано улучшение реологических свойств композиционного топлива, содержащего малые добавки указанных веществ: мазут М100 + 0.0125 мас. % УНТ + 0.5 мас. % дипроксамин; мазут М100 + 0.1 мас. % карбонатного шлама; мазут М100 + 0.0063 мас. % УНТ + 0,25 мас. % дипроксамин + карбонатный шлам. Установлено существование синергетического эффекта при совместном применении УНТ с карбонатным шламом. Рассмотрены возможные механизмы изменения вязкостных свойств топлива. Показано, что в случае топливного мазута наиболее перспективным может оказаться именно совместное использование в качестве добавок УНТ с обезвоженным карбонатным шламом. Подобные добавки не только соответствуют наибольшей теплоте сгорания мазута, но и дают основание предполагать существенное снижение эмиссии вредных газов. Следовательно, использование подобного композиционного топлива может привести к снижению вязкости топлива, повышению теплоты сгорания и улучшению полноты его сгорания, а также к улучшению экологических показателей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-08-00731-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зверева Э.Р., Фарахов Т.М.* Энергоресурсосберегающие технологии и аппараты ТЭС при работе на мазутах. М.: Теплотехник. 2012. 181 с.
2. *Данилов А. М.* Применение присадок в топливах. СПб.: Химиздат, 2010. 368 с.
3. *Капустин В.М.* Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. М.: Колосс, 2008. 232 с.
4. Наноматериалы и нанотехнологии в энергетике / Под ред. Шамсутдинова Е.В. и Зуевой О.С. Казань: КГЭУ, 2014. 400 с.
5. *Zvereva E.R., Zueva O.S., Khabibullina R.V., Makkarova A.O.* // J. of Engin. and Appl. Sciences. 2016. V. 11. P. 2950.
6. *Зверева Э.Р., Зуева О.С., Хабибуллина Р.В.* / В кн.: Сборник статей XXIII Всерос. конф. "Структура и динамика молекулярных систем". М.: ИФХЭ РАН, 2016. 279 с.
7. *Пыхтин А.А., Суриков П.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н.* // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 4. С. 113.
8. *Куличихин В.Г., Семаков А.В., Карбушев В.В., Платэ Н.А., Пикен П.Дж.* // Высокомолек. соед. 2009. Т. 51. № 11. С. 2044.
9. *Малкин А.Я., Куличихин В.Г.* // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 48. С. 803.
10. *Selvan V.A.M., Anand R.B., Udayakumar M.* // Fuel. 2014. V. 130. P. 160-167.
11. *Shaafi T., Sairam K., Gopinath A., Kumaresan G., Velra R.* // Renew. Sust. Energ. Rev. 2015. V. 49. P. 563.
12. *El-Seesy A.I., Abdel-Rahman A.K., Bady M., Ookawara S.* // Energy Procedia. 2016. V. 100. P. 166.
13. *Basha J.S., Anand R.B.* // Alexandria Engin. J. 2014. V. 53. № 2. P. 259.
14. *Mirzajanzadeh M., Tabatabaei M., Ardjmand M., Rashidi A., Ghobadian B., Barkhi M., Pazouki M.* // Fuel. 2015. V. 139. P. 374.
15. *Зуева О.С., Макушакова О.Н., Идиятуллин Б.З., Файзуллин Д.Ф., Беневоленская Н.Н., Боровская А.О., Шарипова Э.А., Осин Ю.Н., Сальников В.В., Зуев Ю.Ф.* // Известия АН. Серия хим. 2016. № 5. С. 1208 [Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 5. P. 1208].
16. *Зверева Э.Р., Зуева О.С., Хабибуллина Р.В., Мингалеева Г.Р., Ахметвалиева Г.Р., Салихзянова Д.Р., Хатмуллина З.Ф.* // Химия и технология топлив и масел. 2016. № 5. С. 15 [Chem. Technol. Fuels Oils. 2016. V. 52. P. 488].
17. *Zvereva E.R., Zueva O.S., Khabibullina R.V.* // Material Science Forum. 2016. V. 870. P. 666.
18. *Зверева Э.Р., Мингалеева Г.Р., Хабибуллина Р.В., Ахметвалиева Г.Р.* // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 1. С. 73 [Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 1. P. 65].
19. *Мокочунина Т.В.* Дис. ... канд. техн. наук. М., РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. 2015.
20. *Зверева Э.Р., Дмитриев А.В., Шагеев М.Ф., Ахметвалиева Г.Р.* // Теплоэнергетика. 2017. № 8. С. 50 [Thermal Engineering. 2017. V. 64. № 8. P. 591].