

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
ИНСТИТУТ ТЕПЛО- и МАССООБМЕНА им. А. В. ЛЫКОВА
Журнал основан в январе 1958 г.

ИФЖ

И
**НЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ
ЖУРНАЛ**

JOURNAL
OF ENGINEERING PHYSICS
AND THERMOPHYSICS

**Отдельный оттиск
Offprint**

**Том 85, № 3
Vol. 85, No. 3**

**МАЙ–ИЮНЬ
MAY–JUNE**

2012

УДК [66.081.3+665.7]:634.0.864

Т. А. Савицкая¹, И. В. Резников¹, В. А. Щеглов¹,
Н. Г. Цыганкова², Г. М. Телышева³, Д. Д. Гриншпан²

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ГИДРОФОБИЗОВАННОГО ЛИГНИНА И НЕФТИ

Изучены реологические свойства нефтяных дисперсий гидрофобизованного гидролизного лигнина, являющегося эффективным сорбентом нефти и нефтепродуктов. Показано, что при концентрации лигнина в смеси более 10% происходит переход от свободнодисперсных систем с ньютоновским течением к коагуляционно-тиксотропным структурам, демонстрирующим псевдопластический характер течения. Определены структурно-механические характеристики высоконаполненных (содержание лигнина 40–45%) дисперсий и установлена концентрационная область существования нефтенасыщенного сорбента в виде твердого продукта, легко удаляемого с поверхности воды.

Ключевые слова: реологические свойства, нефть, лигнин, дисперсии.

Введение. Несмотря на наличие большого количества сорбентов, пригодных для сбора разливов нефти и нефтепродуктов с водной поверхности, нельзя признать проблему решенной окончательно, а свойства и поведение этих сорбентов в реальных условиях — всесторонне исследованными [1]. В частности, одним из эффективных, но малоисследованных нефтесорбентов является гидрофобизованный гидролизный лигнин. Он имеет поглотительную способность до 4 г/г, отличается низкой стоимостью, обладает плавучестью в нефтенасыщенном состоянии и образует с нефтью твердообразные продукты, которые легко удаляются с поверхности воды и пригодны для получения топливных гранул и пеллет. Такие гранулы и пеллеты, содержащие в своем составе окклюдированную нефть, имеют калорийность от 25 до 40 МДж/кг, в то время как калорийность исходного лигнина составляет 17–22 МДж/кг [2–4]. Это делает возможной утилизацию отработанного нефтесорбента в виде твердого топлива, что обеспечивает его важное преимущество по сравнению с другими сорбентами.

В настоящее время [5], несмотря на разнообразные предложения по использованию лигнина, являющегося крупнотоннажным побочным продуктом гидролизной промышленности, он не нашел широкого применения и накапливается на предприятиях, занимая значительные территории и создавая угрозу окружающей среде. В Республике Беларусь такая экологически неблагоприятная ситуация имеет место в городах Речица и Бобруйск [4]. Поэтому существует необходимость исследования структурно-механических свойств дисперсий в нефти этого природного продукта, который может быть использован в больших масштабах в качестве нефтесорбента. Известно лишь несколько работ, в которых описаны коллоидно-химические свойства водных дисперсий технических лигнинов [6, 7], а дисперсии гидролизных гидрофобизованных лигнинов в нефти не исследовались совсем.

Цель данной работы — изучение реологических свойств дисперсий гидрофобизованного гидролизного лигнина в нефти при различных соотношениях компонентов.

Экспериментальная часть. В работе использован гидрофобизованный лигнин, полученный из отходов Республиканского унитарного предприятия "Речицкий опытно-промышленный завод" (Республика Беларусь). Влажность образца составляла 7%, насыпная плотность — 240 кг/м³, абсолютная плотность по гелию — 1480 кг/м³, зольность — 17.2%, удельная поверхность по азоту — 3000 м²/кг, суммарный объем пор — 4.5·10⁻⁵ м³/кг. В качестве дисперсионной среды использовалась нефть товарная с плотностью 800 кг/м³.

Нефтяные дисперсии лигнина с содержанием дисперсной фазы от 10 до 45% готовили гравиметрическим методом с последующим перемешиванием на механической лопастной мешалке IKA WERKE (Германия) в течение 10 мин со скоростью 500 об/мин непосредственно перед реологическими измерениями.

Для дисперсий с концентрацией лигнина 10–39% использовали реовискозиметр "Реотест-2" (Германия) с рабочим узлом цилиндр–цилиндр в диапазоне напряжений сдвига 4–800 Па. Высоконаполненные дисперсии с содержанием лигнина более 40% исследовали на ротационном реометре "Brookfield" (США) с программным

¹Белорусский государственный университет. 220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 14; э-почта: ta_savitskaya@mail.ru; ²Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, г. Минск; ³Латвийский государственный институт химии древесины, г. Рига. Поступила 29.08.2011.

обеспечением Rheo2000 и измерительной системой с коаксиальными цилиндрами CC25 в диапазоне напряжений сдвига 11.4–1140 Па. Измерения проводили при температуре 298 ± 1 К в режиме увеличивающегося напряжения сдвига, которое после достижения предельного значения уменьшали с той же скоростью. Продолжительность эксперимента при измерении в одном направлении составляла 2 мин с использованием "Реотеста-2" и 20 с — реометра "Brookfield". Полученные данные представляли в виде кривых течения $\dot{\gamma} = f(\tau)$ и реограмм вязкости $\eta = f(\tau)$. По реологическим кривым определяли динамический предел текучести τ_d , пластическую вязкость $\eta_{пл}$ [8], начальную вязкость практически неразрушенной структуры η_0 [9] и время структурной релаксации θ_p [10]. Прочность единичных контактов F_1 рассчитывали в соответствии с моделью концентрированных суспензий, в которой принимается, что структура представляет собой трехмерную решетку из агрегированных частиц [11]. Распределение по размерам частиц в исходном лигнине оценивали с помощью анализатора частиц HORIBA LA-300, а в дисперсиях — микроскопическим методом, используя оптический микроскоп Amplival (Германия) и сканирующий электронный микроскоп "LEO-1420".

Результаты и их обсуждение. Как следует из реограмм вязкости, представленных на рис. 1, нефть, использованная для исследования (кривая 1), является ньютоновской жидкостью, что указывает на отсутствие в ее составе высокомолекулярных парафинов, образующих надмолекулярные структуры. Введение 10% лигнина практически не изменяет характер течения нефти (рис. 1, кривая 2). Микроскопический анализ показал, что при таком соотношении компонентов в суспензии наряду с отдельными частицами лигнина, которые представлены на рис. 2 и 3, появляются их агрегаты, внутри которых окклюдирована нефть. Поглощение нефти частицами гидрофобизованного гидролизного лигнина можно объяснить наличием в них макроскопических полостей [12]. В целом с точки зрения фазовой реологии [13] эти нефтенаполненные агрегаты можно рассматривать как частицы новой фазы. При этом фазовая реология в отличие от макрореологии рассматривает суспензии не как однородные системы, реологические свойства которых определяются контактными взаимодействиями, а как двухфазные системы, закономерности течения которых определяет дисперсионная среда, а дисперсная фаза влияет на состояние дисперсионной среды. Можно предположить, что при данном содержании лигнина в дисперсии столкновения частиц дисперсной фазы друг с другом настолько редки, что их влияние на процесс ламинарного течения дисперсионной среды практически отсутствует. В этом случае сдвиговые напряжения стремятся деформировать частицы дисперсной фазы и определенным образом ориентировать их в потоке. При этом ориентирующему действию противостоит броуновское движение. Эти процессы уравнивают друг

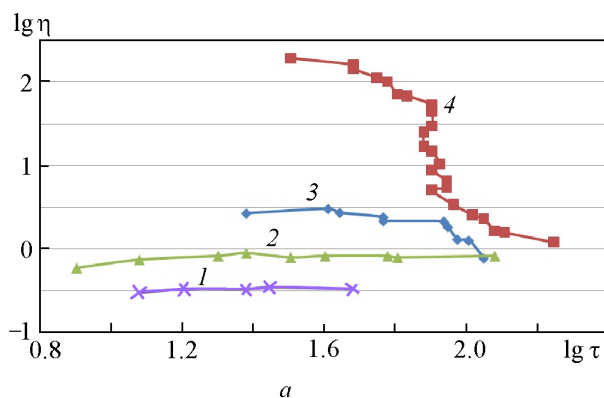


Рис. 1. Реограммы вязкости нефти (1) и нефтяных дисперсий лигнина при его концентрации 10% (2), 39 (3) и 20 (4)

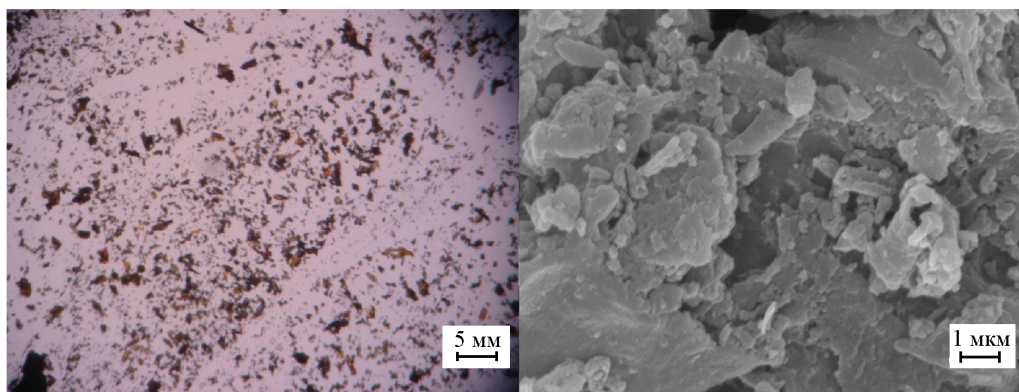


Рис. 2. Микрофотографии: а — частицы исходного лигнина; б — фрагмент поверхности отдельной частицы

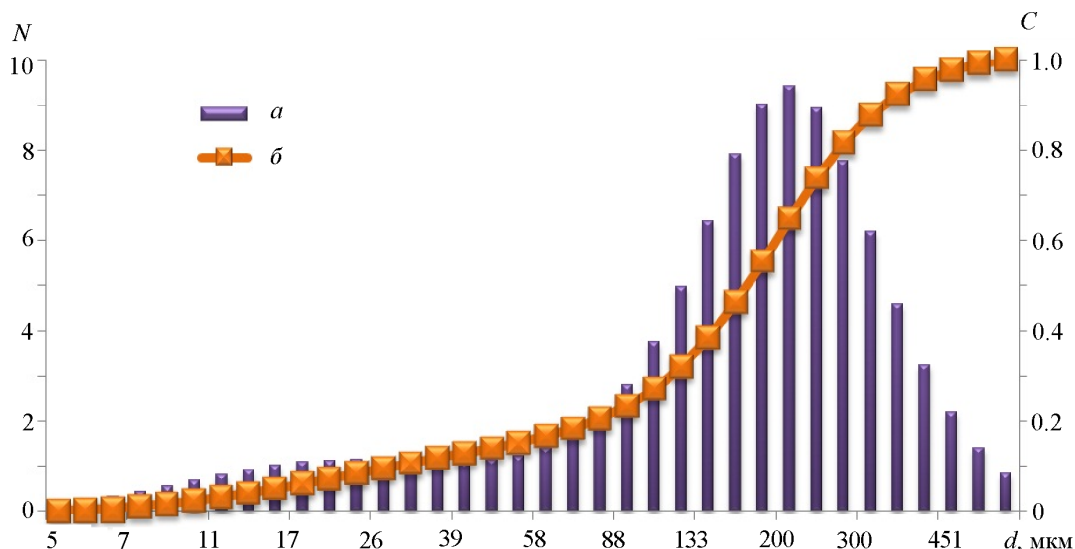


Рис. 3. Распределение частиц лигнина по размерам: *a* — частота появления частиц в поле зрения микроскопа; *б* — относительное содержание частиц в поле зрения микроскопа

друга, в результате чего вязкость системы при увеличении напряжения сдвига остается практически постоянной, т. е. реализуется ньютоновское течение.

При увеличении содержания лигнина до 20% изменяется характер течения системы: оно становится не-ньютоновским и в соответствии с данными рис. 1 (кривая 4) в диапазоне напряжений сдвига до 200 Па описывается полной реологической кривой. В такой дисперсии размер агрегатов частиц лигнина с окклюзированной внутри них нефтью увеличивается до 10 мкм (рис. 4, *a*). При этом одновременно с объединением частиц лигнина в нефтенаполненные агрегаты высвобождаются волокнистые фрагменты непрогидролизованной целлюлозы, всегда присутствующие в частицах исходного лигнина, но в отличие от них не образующие с нефтью агрегаты, что отчетливо видно из рис. 4, *a*.

При последующем увеличении содержания дисперсной фазы происходит дальнейшее изменение характера кривых течения. Так, реограмма вязкости суспензии, содержащей 39% лигнина, в области напряжений сдвига до 200 Па приобретает вид, присущий течению псевдопластических систем (см. рис. 1, кривая 3). При этом абсолютная величина значений вязкости этой суспензии оказывается меньше, чем суспензии с содержанием 20% лигнина. Такое изменение реологического поведения можно охарактеризовать переходом к качественно новому состоянию системы, в котором практически вся нефть оказывается включенной в частицы лигнина (рис. 4, *б*) в виде присоединенных (сольватных) слоев, что приводит к преобразованию состава и структуры частиц дисперсной фазы и суспензии в целом. Происходящее при этом падение вязкости с ростом напряжения сдвига можно объяснить переходом некоторого количества нефти в условиях сдвигового деформирования из

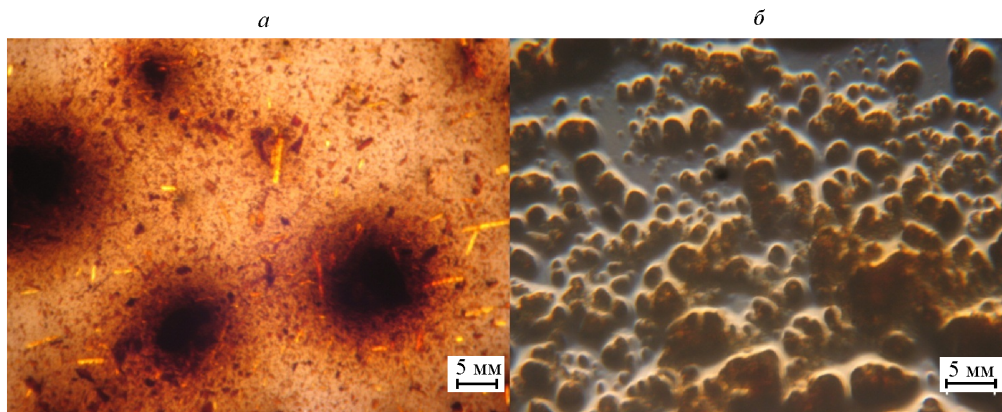


Рис. 4. Микрофотографии нефтяных дисперсий лигнина при его концентрации 20% (*a*) и 39% (*б*)

связанного в свободное состояние. При увеличении содержания лигнина в системе до 40% и более проведение реологических измерений таких дисперсий, фактически являющихся высоковязкими пастами, в условиях сдвиговых деформаций, обеспечиваемых реовискозиметром "Реотест-2", становится невозможным. Поэтому для создания более высоких скоростей деформации был использован реометр "Brookfield".

На рис. 5 представлена зависимость вязкости высоконаполненных дисперсий лигнина в нефти от напряжения сдвига в области скоростей деформации от 40 до 1240 с^{-1} . Как следует из этого рисунка, эффективная вязкость указанных дисперсий закономерно растет с увеличением содержания лигнина. В соответствии с данными табл. 1 растут также начальная вязкость, характеризующая вязкость системы с неразрушенной структурой, и пластическая вязкость, которая является условной величиной и характеризует скорость разрушения структуры [14]. Наблюдающееся для всех дисперсий уменьшение вязкости с ростом напряжения сдвига можно связать с разрушением коагуляционных контактов как внутри агрегатов частиц лигнина, так и между ними.

Для описания зависимости эффективной вязкости рассматриваемых дисперсий от объемной доли дисперсной фазы в них было использовано уравнение Муни (Mooney) и определены значения его коэффициента K , учитывающего эффект взаимного перекрывания и гидродинамического взаимодействия частиц, при различных напряжениях сдвига [15]. Коэффициент K , определенный в соответствии с [16], составляет 1.0 для эмульсий и 2.5 для суспензий. Как следует из данных табл. 2, значения коэффициента K для высоконаполненных дисперсий лигнина в нефти изменяются от 1.8 до 1.0, уменьшаясь с ростом напряжения сдвига. При этом указанные данные четко ложатся на прямую, заданную уравнением: $f(K) = 2.439 - 0.0032\tau$. Величина достоверности аппроксимации составляет 0.9972.

Отличительная особенность нефтяных дисперсий лигнина при концентрации дисперсной фазы, превышающей 40%, проявилась в несовпадении реограмм вязкости и кривых течения, полученных в режиме увеличения и уменьшения напряжения сдвига. Как следует из рис. 5 и 6, на указанных выше зависимостях, полученных в таком режиме, имеются петли гистерезиса. Это связано с тем, что тиксотропное восстановление структуры дисперсии после механического разрушения происходит более медленно во времени и в заданном режиме деформирования коагуляционные контакты между элементами структуры дисперсии не успевают восстановиться полностью. При этом степень тиксотропности увеличивается с ростом концентрации лигнина в дисперсии, о чем свидетельствует непрерывное увеличение площади гистерезисной петли на реограммах вязкости (рис. 5).

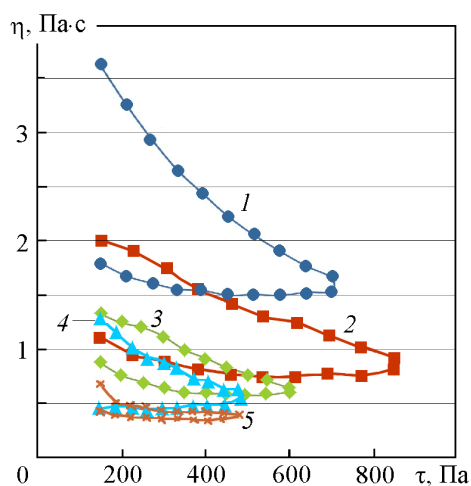


Рис. 5. Реограммы вязкости нефтяных дисперсий лигнина при его концентрации 45% (1), 44 (2), 43 (3), 41 (4) и 40 (5)

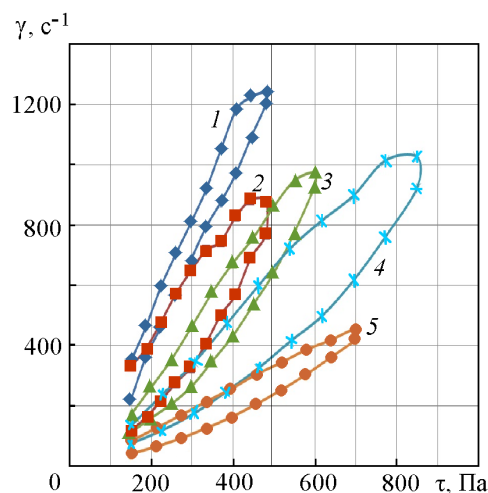
Т а б л и ц а 1. Структурно-механические характеристики нефтяных дисперсий лигнина

$w_{\text{л}}, \%$	$\tau_{\text{д}}, \text{Па}$	$\eta_{\text{пл}}, \text{Па}\cdot\text{с}$	$\eta_0, \text{Па}\cdot\text{с}$	$F_1, \text{Н}$	$\theta_p \cdot 10^3, \text{с}$
40	82	0.30	0.57	0.57	2.1
41	74	0.68	1.72	0.42	4.6
43	42	0.98	1.74	0.14	4.8
44	39	1.53	2.40	0.080	5.6
45	53	2.38	4.34	0.057	10.8

Т а б л и ц а 2. Значения коэффициента K в уравнении Муни при различных напряжениях сдвига

$\tau, \text{Па}$	200	300	400	450
K	1.8	1.5	1.2	1.0

Рис. 6. Кривые течения нефтяных дисперсий лигнина при его концентрации 40% (1), 41 (2), 43 (3), 44 (4) и 45 (5)



В то же время для реологических кривых в диапазоне концентраций лигнина 40–45% наибольшая площадь петли гистерезиса зафиксирована для дисперсии, содержащей 44% лигнина (рис. 6, кривая 4). Для этой дисперсии характерно минимальное значение динамического предела текучести, который определяет сдвиговую прочность структуры и зависит как от числа и прочности коагуляционных контактов, так и от трения между структурными элементами при течении (см. табл. 1).

Можно предположить, что в этой концентрационной области с ростом содержания дисперсной фазы происходит встраивание частиц в имеющиеся вакансии структуры нефтенаполненных агрегатов. В то же время уменьшение такого реологического параметра, как динамический предел текучести τ_d , может быть обусловлено кинетическими причинами, которые сводятся к тому, что в высоковязкой дисперсии процессы структурной перестройки происходят медленно и в условиях проведения эксперимента полностью не завершаются. При этом падение τ_d коррелирует с уменьшением рассчитанных значений прочности единичных контактов F_1 , формирующихся между частицами дисперсной фазы (табл. 1).

Последующий рост динамического предела текучести при увеличении содержания лигнина до 45% вполне логично связать с тем, что происходит уменьшение количества свободной дисперсионной среды настолько, что создаются предпосылки для возникновения капиллярной стягивающей силы между частицами лигнина в нефти. Вследствие действия этой силы частицы притягиваются друг к другу и происходит их укрупнение. На увеличение размеров кинетических единиц течения указывает рост времени релаксации неразрушенных структур, которое в данном случае увеличивается в два раза (см. табл. 1). При возрастании концентрации дисперсной фазы еще на 1% и более частицы лишаются индивидуальности и дисперсная система постепенно превращается в твердообразную сплошную массу, реологические характеристики которой лежат за пределами возможностей использованной измерительной системы.

Образовавшаяся связнодисперсная система похожа на гель с точки зрения наличия сплошной пространственной сетки и отсутствия текучести, но в отличие от истинного геля она лишена способности к большим обратимым деформациям. Целостность системы обусловлена, вероятно, действием капиллярной стягивающей силы, которая зависит от количества жидкости в мениске между частицами. Такая стягивающая сила возникает, когда между частицами мениск смачивающей жидкости принимает определенную форму, так называемую "манжету" [17]. Для исследованных дисперсий было установлено, что область концентрации лигнина, при которой суспензии лигнина в нефти теряют подвижность, составляет 50–70%. При увеличении или уменьшении количества жидкости стягивающая сила уменьшается или исчезает совсем. Так, например, при концентрации лигнина 40% образуется вязкая, но текучая суспензия, а при концентрации 80% — сыпучий порошок, частицы которого не связаны друг с другом.

Нами было установлено, что нефть, включенная в лигнин, не экстрагируется в водную фазу даже при длительном (более месяца) контакте и наличии в воде поверхностно-активных веществ.

Заключение. Дисперсии лигнина в нефти, содержащие до 20% лигнина, являются свободнодисперсными системами, проявляющими ньютоновский характер течения. При увеличении содержания лигнина от 20 до 40%, дисперсии становятся коагуляционно-тиксотропными слабоструктурированными системами, для которых характерно уменьшение эффективной вязкости с ростом напряжения сдвига. При концентрации лигнина более 50% за счет действия капиллярных сил образуется твердая связнодисперсная система — квазигель. Это позволяет легко и практически без потерь удалять нефтенасыщенный сорбент с поверхности воды при использовании гидрофобизованного лигнина для удаления разливов нефти.

Обозначения

C — относительное содержание частиц в поле зрения микроскопа; d — размер частицы, мкм; F_1 — прочность единичных контактов, Н; w — массовая концентрация, %; $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига, с^{-1} ; η — вязкость, Па·с; $\eta_{\text{пл}}$ — пластическая вязкость, Па·с; η_0 — вязкость практически неразрушенной структуры, Па·с; θ_p — время структурной релаксации, с; τ — напряжение сдвига, Па; τ_d — динамический предел текучести, Па. Индексы: д — динамический; пл — пластический; р — релаксация; л — лигнин.

Литература

1. Fingas M. Oil Spill Science and Technology. New York: Gulf Professional, 2010.
2. Гриншпан Д. Д., Тельшева Г. М., Невар Т. Н., Дижбите Т. Н., Цыганкова Н. Г., Аршаница А. С. Нефтеосорбент на основе гидролизного лигнина//Вестні НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2011. № 2. С. 23–28.
3. Патент 2051262 РФ. Состав для очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов/А. Ф. Надеин, Ю. И. Кузьмин. Опубл. 27.12.95.
4. Гриншпан Д. Д., Цыганкова Н. Г., Невар Т. Н., Макаревич С. Е. "Лигносорб" — новый сорбент для сбора нефти и нефтепродуктов//Вестн. Белнефтехима. Нефтехимический комплекс. 2010. № 1 (4). С. 20–21.
5. Бирюкова Н. В., Козлова А. Е. Разработка составов и исследование инвертно-эмульсионных буровых растворов для вскрытия продуктивных пластов. Бурение. М.: ВНИИОЭНГ. 1982. № 9. С. 35–37.
6. Дягилева А. Б., Чернобережский Ю. М., Морева Ю. Л., Рудакова И. С. Коллоидно-химические свойства водных дисперсий сульфатного (крафт) лигнина//Материалы III междунар. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике, посвященной двухсотлетию открытия электрокинетических явлений Ф. Ф. Рейссом, 24–28 июня 2008 г., Москва. М.: Легенда, 2008. С. 91 ISBN 978-5-9710-0219-2.
7. European Patent Application EP429723. Method of producing submicron lignin dispersions/D. S. Mitchell, June 1991.
8. Назаров В. В. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: ИКЦ "Академкнига", 2007.
9. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
10. Карбоцепные синтетические волокна/Под ред. К. Е. Перепелкина. М.: Химия, 1973.
11. Яхнин Е. В., Таубман А. Б. К вопросу о структурообразовании в дисперсных системах//Докл. АН СССР. 1964. Т. 155. С. 179–182.
12. Грибков И. В. Химический состав и строение технического гидролизного лигнина. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2008.
13. Ходаков Г. С. Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование//Российский хим. журн. 2003. Т. 48, № 2. С. 33–44.
14. Reiner M. Advanced Rheology. London: H. K. Lewis, 1971.
15. Кошевар В. Д. Органо-минеральные дисперсии. Регулирование их свойств и применение. Минск: Беларуская навука, 2008.
16. Саматадзе А. И. Формирование структуры и комплекса свойств полимерных композиционных материалов, получаемых из эмульсий на основе термореактивных олигомеров: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2011.
17. Shchukin E. D., Pertsov A. V., Amelina E. A., and Zelenev A. S. Colloid and Surface Chemistry. New York: Elsevier, 2001.