

Ryszard WILK, Marek HERNICZEK

Dariusz KARNIA

Instytut Techniki Ciepłej

BADANIA NAPIĘCIA POWIERZCHNIOWEGO I GĘSTOŚCI CIĘŻKICH PALIW CIEKŁYCH ORAZ ICH MIESZANIN Z PYŁEM WĘGLOWYM

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań gęstości oraz napięcia powierzchniowego, a następnie opracowano je statystycznie. Przeprowadzono analizę otrzymanych zależności. Napięcie powierzchniowe oraz gęstość maleją ze wzrostem temperatury. Natomiast dodawanie pyłu węglowego nieznacznie obniża napięcie powierzchniowe.

1. Wstęp

Napięcie powierzchniowe jest zjawiskiem występującym na granicy faz ciecz-para nasycona tej cieczy. Ilościowo wyraża się ono współczynnikiem napięcia powierzchniowego σ , który jest stosunkiem siły przypadającej na jednostkę długości lub potencjałem termodynamicznym odniesionym do jednostki powierzchni. W wyniku dążenia układu do stanu równowagi, któremu odpowiada minimalna wartość potencjału termodynamicznego istnieje tendencja do zmniejszania powierzchni. Powierzchnia płaska zmniejszać będzie obwód, a układ objętościowy dążyć będzie do kuli. Takie działanie najwyraźniej ujawnia się na granicy fazy ciekłej oraz pary narysonej tej cieczy i dlatego dość powszechnie uważa się, że zjawisko napięcia powierzchniowego oddziałuje na granicy ciecz-gaz [4]. Jednakże występuje ono również na granicy ciecz-ciecz, ciecz-ciało stałe, ciało stałe-gaz, ciało stałe-ciało stałe.

W literaturze znajduje się wartości współczynnika napięcia powierzchniowego cieczy dla stosunkowo niewielkiej liczby substancji, mimo dużego znaczenia dla wielu procesów technicznych [8], [9]. Napięcie powierzchniowe odgrywa np. istotną rolę podczas rozpylania cieczy w czasie rozpadu pierwotnego, kiedy warunkuje formułowanie się fal na powierzchni strugi cieczy oraz w czasie rozpadu wtórnego stanowiąc podstawową siłę przeciwstawiającą się sile oporu aerodynamicznego. Również w trakcie spalania kropli emulsji paliwowej lub ciężkiego paliwa, kiedy występuje mikroeksplozja, napięcie powierzchniowe odgrywa istotną rolę podczas rozpadu mikroeksplozyjnego [7].

W paleniskach olejowych pieców przemysłowych stosuje się ciężkie paliwa ciekłe, a ostatnio pojawiła się możliwość spalania tych paliw zmieszanych z pyłem węglowym [5]. Dla tych substancji istnieje więc potrzeba określania niektórych własności transportowych takich jak: gęstość, napięcia powierzchniowe oraz lepkość. Lepkość była już dokładnie zbadana i przedstawiona w pracy [2].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań gęstości i współczynnika napięcia powierzchniowego dla kilku ciężkich paliw oraz ich mieszanin z pyłem węgla energetycznego uzyskiwanym w przemysłowym młynie węglowym.

2. Metoda badawcza

Teoretyczne metody obliczeniowe współczynnika napięcia powierzchniowego oparte są na pojęciu parachory lub refrakcji molowej. Można tu zastosować, np. wzór Suddena:

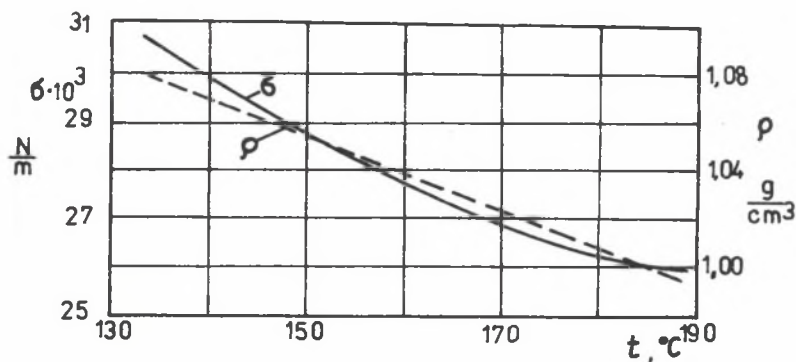
$$\delta = \left(\frac{P_{oh} \cdot \rho}{M} \right)^4 \quad (1)$$

gdzie: δ jest współczynnikiem napięcia powierzchniowego, N/m, ρ jest gęstością cieczy, kg/m^3 , M jest masą drobinową, kg/kmol , a P_{oh} jest parachorą, $\text{kg}^{1/4} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1/2} \cdot \text{kmol}^{-1}$.

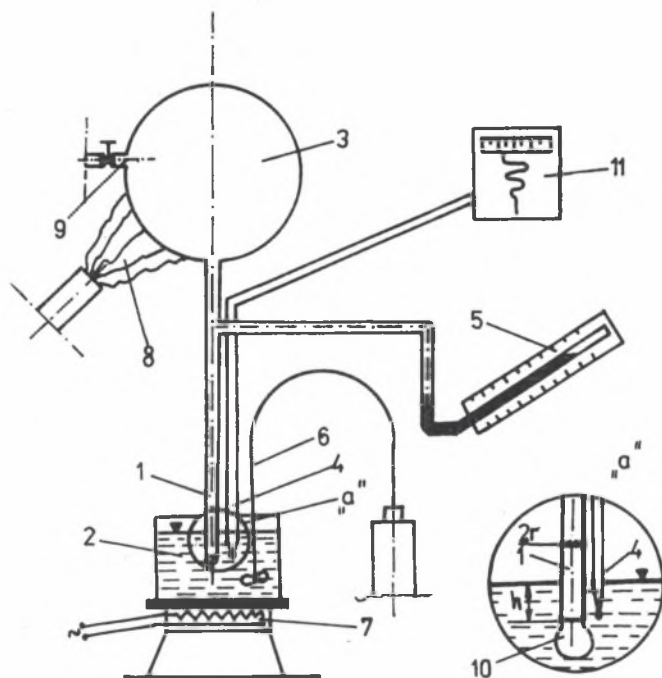
Stosowanie wzoru (1) jest dopuszczalne, gdy temperatura cieczy jest znacznie niższa od temperatury krytycznej.

Np. wzorem (1) obliczono współczynniki napięcia powierzchniowego kwasu benzoowego ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$), który jest stosowany jako ciecz zastępcza ciężkich, ciekłych paliw podczas badań widma ich rozpylenia. Substancja ta w temperaturze ok. 121°C przy ciśnieniu ok. 1 Atm ulega stopieniu. Kropla kwasu benzoowego po rozpyleniu zastyga i jako ziarna ciała stałego nadają się do analizy sitowej. Parachora dla kwasu benzoowego jest $P_{oh} = 269,3 \text{ kg}^{1/4} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1/2} \cdot \text{kmol}^{-1}$. Wyniki obliczeń współczynnika napięcia powierzchniowego oraz pomiarów gęstości przedstawiono na rys. 1 [6].

Zastosowanie którejkolwiek z teoretycznych metod obliczeniowych do określenia współczynnika napięcia powierzchniowego ciężkich paliw jest niemożliwe. Metody te wymagają dokładnej znajomości składu chemicznego cieczy, co w przypadku ciężkich paliw jest praktycznie nie do określenia, gdyż stanowią one mieszaninę kilkuset związków chemicznych. Zastosowano więc metodę pomiarową i spośród znanych metod pomiaru najdogodniejszą w warunkach podwyższonej temperatury okazała się metoda maksymalnego ciśnienia w pęcherzyku [1]. Stanowisko badawcze przedstawiono na rys. 2. Istota metody polega na powolnym wdmuchiwniu poprzez kapilarę obojętnego gazu pod zwierciadło cieczy i dokonaniu pomiaru ciśnienia w pęcherzyku gazowym w momencie, w którym traci on zdolność do dalszego wzrostu i odrywają się.



Rys. 1. Współczynnik napięcia powierzchniowego oraz gęstość kwasu benzoowego



Rys. 2. Stanowisko pomiarowe do wyznaczania współczynnika napięcia powierzchniowego

1 - kapilara, 2 - badana ciecz, 3 - kolba szklana, 4 - termopara, 5 - mikromanometr, 6 - mieszadło, 7 - grzałka, 8 - płomień grzejący powietrze w kolbie, 9 - zawór upustowy, 10 - pęcherzyk, 11 - rejestrator temperatury cieczy

Wówczas ciśnienie jest maksymalne. Wdmuchiwanym gazem było powietrze o temperaturze znacznie niższej od temperatury samozapłonu par badanej cieczy. Ponieważ kapilara jest zanurzona pod powierzchnią cieczy, należy we wzorze na współczynnik napięcia powierzchniowego uwzględnić ciśnienie hydrostatyczne słupa cieczy. Tak więc wzór obliczeniowy jest następujący:

$$\zeta = \frac{r(p_{\max} - \rho gh)}{2} \quad (2)$$

gdzie: r jest promieniem wewnętrznym kapilary, p_{\max} jest ciśnieniem w pęcherzyku w chwili jego odrywania się, h jest głębokością zanurzenia kapilary, ρ jest gęstością cieczy, a $g = 9,81 \frac{m}{s^2}$ jest przyspieszeniem ziemskim.

Ze względu na błąd kształtu pęcherza promień kapilary powinien być dostatecznie mały. Dla cieczy zwilżających materiał kapilary przyjmuje się we wzorze (2) wewnętrzny promień kapilary.

3. Pomiary gęstości

Znajomość zmian gęstości cieczy z temperaturą jest niezbędna dla określenia ciśnienia hydrostatycznego. Do pomiaru tej wielkości zastosowano wagę hydrostatyczną, a gęstość obliczono ze wzoru:

$$\rho = \frac{m_p - m_{pz}}{m_p - m_{pzw}} \rho_w^{19} \text{ kg/m}^3 \quad (3)$$

gdzie: $m_p = 0,021 \text{ kg}$ jest masą pływaka, m_{pz} jest masą pływaka zanurzonego w badanej cieczy, kg , $m_{pzw} = 0,0185 \text{ kg}$ jest masą pływaka zanurzonego w wodzie, kg , $\rho_w^{19} = 998,4 \frac{kg}{m^3}$ jest gęstością wody.

Badania gęstości przeprowadzono dla jednorodnych cieczy o właściwościach podanych w tabeli I. Właściwości pyłu węglowego zawarte są w tabeli II. Gęstości mieszanin oznaczono posługując się uproszczonym wzorem nie uwzględniającym, że względu na brak danych, kontrakcji cieczy podczas mieszania:

$$\rho_m = \frac{1}{\frac{1}{\rho} + g_w \left(\frac{1}{\rho_w} - \frac{1}{\rho} \right)} \quad (4)$$

gdzie: g_w jest gramowym udziałem pyłu węglowego, ρ_w jest rzeczywistą gęstością pyłu węglowego.

Tabela I

Własności badanych ciężkich paliw ciekłych

Lp.	Rodzaj paliwa	Gęstość w $t = 20^{\circ}\text{C}$, kg/m^3	Wartość opałowa MJ/kg	Skład elementarny, %			
				C	H	N	S
1	Gudron 26, MZR Płeek	998,8	40,13	83,5	10,52	0,63	3,25
2	Gudron 33, MZR Płeek	1007,4	40,80	84,4	10,49	0,51	2,99
3	Ekstrakt furfu- rolowy	1017,7	39,90	83,9	10,16	-	3,14
4	Mazur M-40-B	895	40,80	86	11,03	0,18	0,45
5	Olej antraceno- wy 1	1120	37,87	-	-	-	-
6	Mieszanka mazu- tu M-40-B i ole- ju antraceno- wego 1 w stosunku wagowym 2 : 1	959	39,80	-	-	-	-

Tabela II

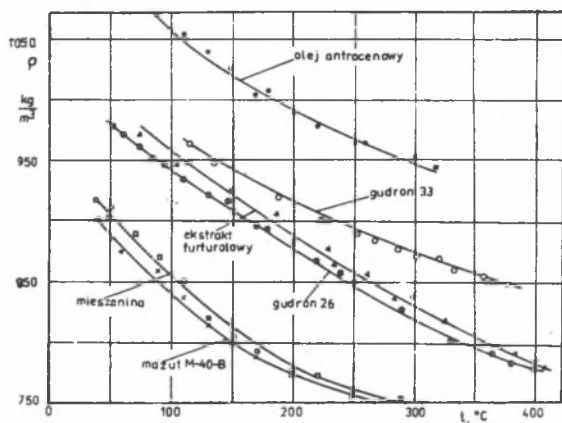
Własności badanego pyłu węglowego

Gęstość rzeczywi- sta kg/m^3	Wartość opałowa Mj/kg	Skład elementarny, %				Analiza sitowa	
		C	H	S	H_2O	Wymiar si- ta mm	Pozostałość %
1360	28,55	88,5	5,2	1,86	4,44	0,2	10,50
						0,088	30,50
						0,075	49,50
						0,06	5,95
						< 0,06	3,55

Wyniki badań gęstości ciężkich paliw przedstawiono na rys. 3. Uzyskane wyniki pomiarów gęstości ciężkich paliw ciekłych aproksymowano równaniem

$$\rho = \rho_{20} \frac{1}{1 + \alpha(t - 20)} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad (5)$$

gdzie: t jest temperaturą, $^{\circ}\text{C}$, ρ_{20} jest gęstością w temperaturze $t = 20^{\circ}\text{C}$ kg/m^3 , α jest termicznym współczynnikiem rozszerzalności objętościowej, $\frac{1}{^{\circ}\text{C}}$.



Rys. 3. Zależność gęstości od temperatury dla ciężkich paliw

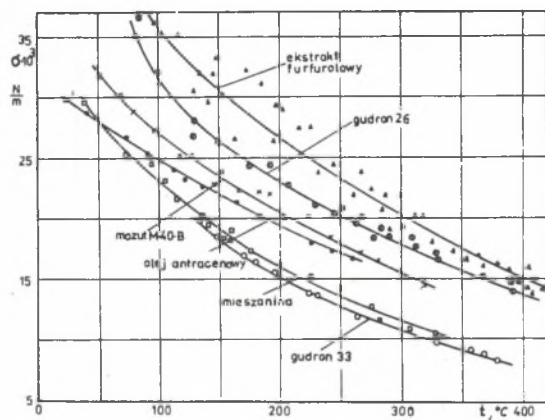
Gęstość ρ_{20} przyjęto wg tabeli I, zaś współczynnik α dobrano metodą najmniejszych kwadratów. Otrzymane wartości tego współczynnika przedstawiono w tabeli III. W tabeli tej zawarto również 95% przedział ufności dla tego współczynnika [10].

Tabela III

Wartości współczynników rozszerzalności objętościowej

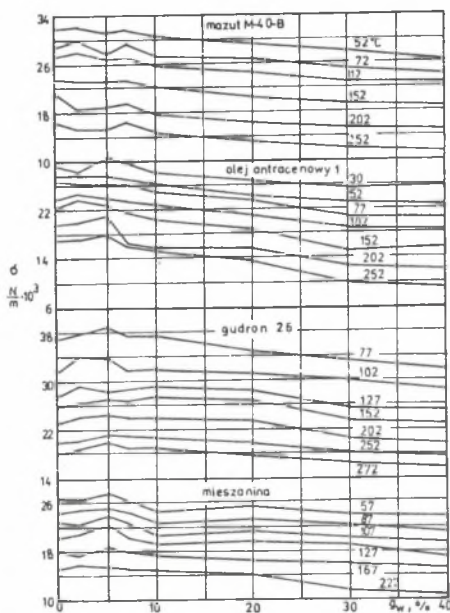
Lp.	Rodzaj paliwa	Gęstość $t=20^{\circ}\text{C}$ kg/m^3	α , $1/^{\circ}\text{C}$	Zakres temperatur Δt , $^{\circ}\text{C}$	Przedział ufności na poziomie 95%
1	Gudron 26, MZR Płock	998,8	$7,63 \cdot 10^{-4}$	50÷385	$\pm 0,47 \cdot 10^{-4}$
2	Gudron 33, MZR Płock	1007,4	$5,42 \cdot 10^{-4}$	115÷380	$\pm 0,68 \cdot 10^{-4}$
3	Ekstrakt furfu- rolowy	1017,7	$7,85 \cdot 10^{-4}$	70÷385	$\pm 0,80 \cdot 10^{-4}$
4	Mazut M-40-B	895	$7,30 \cdot 10^{-4}$	50÷210	$\pm 0,76 \cdot 10^{-4}$
5	Olej antracenyowy 1	1120	$6,97 \cdot 10^{-4}$	50÷260	$\pm 0,04 \cdot 10^{-4}$
6	Mieszanina mazutu M-40-B i oleju an- tracenyowego 1 w stosunku wagowym 2 : 1	959	$7,25 \cdot 10^{-4}$	50÷260	$\pm 0,70 \cdot 10^{-4}$

4. Pomiary współczynnika napięcia powierzchniowego



Rys. 4. Współczynnik napięcia powierzchniowego ciężkich paliw w zależności od temperatury oleczy

Współczynnik napięcia powierzchniowego wyliczono wg wzoru (2). W badaniach stosowano dwie kapilary o wewnętrznym promieniu $r = 0,22$ mm i $0,35$ mm. W pierwszym przypadku głębokość zanurzenia była $h = 10$ mm, zaś w drugim przypadku $h = 6$ mm. Wyniki tych pomiarów przedstawiono na rysunkach 4 i 5. W pomiarach zmieniono temperaturę t_0 oleczy oraz udział ξ_w pyłu węglowego w mieszaninie.



Rys. 5. Współczynnik napięcia powierzchniowego dla mieszanin olejowo-węglowych

5. Analiza wyników i wnioski

Analiza błędów wykazała, że maksymalny błąd pomiaru gęstości cieczy oszacowany dla wzoru (3) metodą różniczki zupełnej wynosi 2,5%, zaś maksymalny błąd pomiaru współczynnika σ oszacowany dla wzoru (2) wynosi 13%. Z faktu, że kształt pęcherzyka wdmuchiwanego gazu odbiega od kulistego, wynika błąd systematyczny metody. Zastosowanie w badaniach dwóch kapilar dało możliwość oszacowania wpływu tej wielkości na ten błąd. Dla kapilary o promieniu $r = 0,22$ mm wynosił on 0,3%, zaś dla kapilary o promieniu $r = 0,35$ mm 2,5%. Błąd ten stosunkowo szybko rośnie z promieniem kapilary [1].

Otrzymane wyniki potwierdzają ogólnie znaną prawidłowość, że współczynnik napięcia powierzchniowego zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury. Wyniki pomiarów dla jednorodnych cieczy opisano równaniem typu:

$$\sigma = a \exp(b, t) \quad (6)$$

gdzie: $a > 0$ i $b < 0$ są współczynnikami dobranymi na podstawie eksperymentów. Współczynniki te dobrano za pomocą metody najmniejszych kwadratów i przedstawiono w tabeli IV, w której zawarto również średni błąd doboru równania (6) [10].

Tabela IV

Wartości współczynników a i b równania (6)

Lp.	Rodzaj paliwa	$a, \frac{N}{m} \cdot 10^{-3}$	$b, \frac{1}{^{\circ}C}$	Zakres temperatur $\Delta t, ^{\circ}C$	Średni błąd doboru równania, %
1	Gudron 26, MZR Płock	39,5	-0,0026	50 ÷ 385	3,5
2	Gudron 33, MZR Płock	32,5	-0,0037	115 ÷ 380	6,02
3	Ekstrakt furfure- lowy	50,7	-0,0030	70 ÷ 385	6,72
4	Mazut M-40-B	35,7	-0,00275	50 ÷ 210	5,78
5	Olej antracenyowy 1	31,5	-0,00235	50 ÷ 260	4,95
6	Mieszanka mazutu M-40-B i oleju an- tracenyowego 1 w stosunku wagowym 2 : 1	33,5	-0,0035	50 ÷ 260	4,01

Wpływ dodatku pyłu węglowego na współczynnik napięcia powierzchniowego wyraźnie ujawnia się dopiero przy udziałach pyłu większych od ok. 7%. Dla udziałów mniejszych od tej wartości dodanie pyłu wywołuje niejednoznaczne zmiany współczynnika σ w zależności od rodzaju i temperatury cieczy. Taki przebieg σ jest wynikiem fluktuacji koncentracji pyłu na powierzchni cie-

ezy. Rozważając bowiem napięcie powierzchniowe mieszaniny olejowo-pyłowej należy uwzględnić to, że część ziaren pyłu utrzymuje się na powierzchni, część zaś wewnątrz cieczy. Cząstka będzie utrzymywać się na powierzchni, gdy siła przytrzymująca, wynikająca z napięcia powierzchniowego, jest większa lub równa sile grawitacji. Z warunku równowagi tych sił, przyjmując kulistość cząstki pyłu, otrzymuje się przybliżoną wartość granicznego promienia cząstki pyłu

$$r_{gr} \approx \sqrt{\frac{1}{2} \frac{\sigma}{\rho_w \cdot g}} = \sqrt{\frac{3}{2} \frac{0,02}{1360 \cdot 9,81}} \approx 1,5 \text{ mm}$$

gdzie: $\sigma = 0,02 \frac{\text{N}}{\text{m}}$ jest współczynnikiem napięcia powierzchniowego, $\rho_w = 1360 \text{ kg/m}^3$ jest gęstością masy cząstki, zaś $g = 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$ jest przyspieszeniem ziemskim. Ponieważ wszystkie ziarna użytego w niniejszych eksperymentach pyłu mają promienie mniejsze od granicznego, należałoby sądzić,

że będą one się utrzymywać na powierzchni. Dlatego w badaniach używano mieszczała ujednorodniającego skład, które na krótko przed odczytem ciśnienia w pęcherzyku wyłączono. Przy małym udziale pyłu w mieszaninie istnieje duże prawdopodobieństwo nierównomiernego rozkładu pyłu na powierzchni cieczy i dlatego występują fluktuacje na powierzchni cieczy.

Zwiększając udział pyłu węglowego powyżej 7% aż do 40% współczynnik napięcia powierzchniowego w każdym przypadku monotonicznie maleje o 3 ± 6% w odniesieniu do czystej cieczy. Pył węglowy dodany do cie-

Rys. 6. Współdziałanie cieczy, ziarna pyłu i otaczającego gazu

1 - ziarno, 2 - ciecz, 3 - styczna do powierzchni ziarna, 4 - styczna do powierzchni cieczy zwilżającej ziarno

czy stanowi wraz z otaczającym gazem układ trójfazowy, który schematycznie można przedstawić na rys. 6. Równanie sił działających równolegle do stycznej do powierzchni ziarna ma następującą postać:

$$\sigma_{1-g} \cos \theta = \sigma_{s-g} - \sigma_{s-1} \quad (7)$$

gdzie: σ_{1-g} , σ_{s-g} , σ_{s-1} są współczynnikami napięcia powierzchniowego między cieczą (1) a gazem (g), ciałem stałym (s) a gazem oraz ciałem stałym a cieczą, zaś θ jest kątem zwilżenia. Ogólnie przyjmuje się, że ciecz zwilża ciało stałe, gdy kąt θ jest mniejszy od 90° . Dokładnie ciecz jest

przyjmowana za zwilżającą wówczas gdy $\theta = 0$ [1], zaś ciecz niezwilżająca jest wówczas gdy $\theta = 180^\circ$. Dla układu węgiel-ciecz organiczna - powietrze kąt θ wynosi ok. 40° , a więc użyte w badaniach ciecze zwilżają pył węglowy. Pył węglowy jest substancją porowatą, której pory można traktować jak kapilary. Podobnie przestrzenie między cząstkami pyłów piywających po powierzchni cieczy również można traktować jak kapilary. Wnikanie cieczy w kapilarze w przypadku cieczy zwilżającej ma charakter spontaniczny. Różnica ciśnień Δp po obu stronach powierzchni cieczy w kapilarze wyrażona jest równaniem Laplace'a [1]:

$$\Delta p = \frac{2 \sigma_{1-2}}{r_k} \cos \theta \quad (8)$$

gdzie: r_k jest promieniem kapilary.

Dla cieczy zwilżających ($\cos \theta < 1$) ta różnica ciśnień jest mniejsza od różnicy ciśnień w przypadku, gdy na powierzchni cieczy nie pływa sproszkowana substancja zwilżająca ($\cos \theta = 1$). Tak więc, energia potencjalna powierzchni cieczy zawierająca rozproszoną zwilżającą substancję zmniejsza się, a więc maleje napięcie powierzchniowe takiej powierzchni.

Oddziaływanie rozproszonego zwilżającego pyłu na powierzchni cieczy jest podobne do oddziaływania czynników powierzchniowo-aktywnych w postaci sproszkowanej substancji, których celem jest obniżenie napięcia powierzchniowego cieczy względem gazu. Znane [1] jest stabilizujące oddziaływanie sproszkowanej substancji w emulsjach, których celem jest obniżenie napięcia powierzchniowego, a warunkiem skutecznego działania jest zwilżalność tej substancji przez ciecze tworzące emulsję.

LITERATURA

1. Adamson A.W.: Chemia fizyczna powierzchni. PWN, Warszawa 1969.
2. Błaszczyk J.: Badania lepkości paliw olejowo-węglowych. Praca doktorska, Instytut Techniki Ciepłej Politechniki Śląskiej, Gliwice 1981.
3. Herniczek M.: Badania napięcia powierzchniowego ciężkich węglodorów. Praca dyplomowa magisterska. Instytut Techniki Ciepłej Politechniki Śląskiej, Gliwice 1980.
4. Karnia D.: Badania niektórych własności fizykochemicznych paliw stałocielkich. Praca dyplomowa magisterska. Instytut Techniki Ciepłej Politechniki Śląskiej, Gliwice 1981.
5. Petela R., Wilk R., Zajdel A., Sikora J., Błaszczyk J.: Utilization problems of coal-oil mixtures. X-th International Conference on Industrial Energetics. Budapest October, 1981.
6. Petela R., Wilk R.: Określanie rozkładu średnic kropeł w rozpylanej cieczy na podstawie rozkładu masy opadu. Archiwum Termodynamiki i Spalania. Vol. 7 (1976), nr 4.
7. Petela R., Wilk R.: Calculating procedure for atomization of any combustible medium with microexplosions in droplets. The First International Specialists Meeting of the Combustion Institute. Bordeaux, 6s, VII, 1981.

8. Powierzchnostnyje jawlenija w rasplawach. Akademiya Nauk Ukrainskoj SSR, Naukowa Dumka, Kijew 1968.
9. Staronka A.: Chemia fizyczna dla metalurgów. PWN, Warszawa, 1977.
10. Volk W.: Statystyka stosowana dla inżynierów. WNT, Warszawa, 1965.

Recenzent: prof. dr inż. Zdzisław Orzechowski

Wpłynęło do Redakcji w styczniu 1984 r.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ И ПЛОТНОСТИ
ТЯЖЕЛЫХ ЖИДКИХ ТОПЛИВ А ТАКЖЕ ИХ СОЛЯНОК С УГОЛЬНОЙ ПЫЛЬЮ

Р е з ю м е

В работе даны результаты исследований плотности и поверхностного натяжения а также их статистическая обработка. Выявлено, что поверхностное натяжение и плотность падают с увеличением температуры. Добавление угольной пыли незначительно понижает поверхностное натяжение.

THE INVESTIGATIONS OF A SURFACE TENSION AND A DENSITY
ON THE HEAVY LIQUID FUEL AND THEIR MIXTURES WITH COAL DUST

S u m m a r y

The investigation results of a density and of a surface tension have been represented. These results have been worked out statistically and then the analysis of the dependences is made. The surface tension and the density are decreasing with the temperature increase. On the other hand the addition of the coal dust slightly reduces the surface tension.