

УДК 662.749.3

АГРЕГАТИВНА СТІЙКІСТЬ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИХ ЕМУЛЬСІЙ

Крутько І. Г., Каулін В. Ю.

ДонНТУ

Досліджено агрегативну стійкість кам'яновугільних емульсій, які утворюються при промивці кам'яновугільної смоли водним конденсатом первинних газових холодильників. Було досліджено динаміку гравітаційного розділення емульсій, утворених смолами з різним вмістом α - та α_1 -фракції, і вплив різних факторів на їх агрегативну стійкість.

Кам'яновугільна смола є унікальним сировинним джерелом. Її виробництво на коксохімічних підприємствах є багатотоннажним, оскільки вона знаходиться на третьому місці за виходом продуктів коксування після коксу та коксового газу, що складає близько 3,7% від маси сухої шихти. Кам'яновугільна смола може використовуватися для різних потреб економіки: в хімічній, енергетичній галузях промисловості, у будівництві і навіть у космічній галузі. Найважливішим фактором, що визначає сферу застосування кам'яновугільної смоли, є її якість.

Інтенсифікація коксохімічного виробництва, зміна сировинної бази коксування, запровадження процесів бездимового завантаження коксових печей, термічної підготовки вугільної шихти перед коксуванням та інші плиннули на якість отримуваної кам'яновугільної смоли, суттєво погіршивши її. Окрім того, існуюча технологія очищення смоли, завдячуючи цим факторам, не дозволяє отримати товарну смолу високої якості. Тому стало неможливим кваліфіковано використовувати кам'яновугільну смолу і виникла необхідність у проведенні наукових досліджень щодо очищення і покращення якості кам'яновугільної смоли.

Кам'яновугільна смола — гетерогенна, вільнодисперсна система. Дисперсна фаза смоли у вигляді твердих, рідких та газоподібних диспергованих часток розподілена в дисперсійному середовищі, у ролі якого виступає багатокомпонентна суміш органічних сполук та їх багато чисельних молекулярних утворень, що обумовлюють рідкий стан смоли. У кам'яновугільній смолі диспергованими частками є крапельки (глобули) води, водного розчину солей, грубодисперсні тверді частки вугілля, коксу, графіту, тонкодисперсні частки — олігомерні речовини типу α_2 -фракції та високо конденсовані утворення, що входять до α_1 -фракції первинної [1].

Найпростішим, найменш енерговитратним та достатньо ефективним методом очищення кам'яновугільної смоли є метод її

промивки водним конденсатом первинних газових холодильників (ПГХ). При промивці смоли знижуються її густина. Такий метод очищення смоли включає в себе дві основні операції: змішення кам'яновугільної смоли з водним конденсатом ПГХ при інтенсивному перемішуванні та розділення отриманої водосмоляної суміші в полі гравітаційних сил.

При перемішуванні смоли з водним конденсатом ПГХ утворюється нова емульсія, від розділення якої на водну та смоляну фази в результаті залежить ефективність очищення смоли. Тому першим етапом було дослідження агрегативної стійкості знов утворюваної кам'яновугільної емульсії.

Під стійкістю дисперсних систем розуміють постійність їх властивостей у часі (дисперсності, розподілення по об'єму часток дисперсної фази та міжчастинної взаємодії), тобто стійкість до укрупнення або агрегації часток дисперсної фази та до їх осідання [2].

За пропозицією Н. П. Пескова стійкість дисперсних систем поділяють на два види: стійкість до осідання дисперсної фази та стійкість до агрегації її часток. Перший вид стійкості, що характеризує здатність дисперсної системи зберігати рівномірне розподілення часток дисперсної фази по об'єму дисперсійного середовища, тобто стійкість до розділення фаз — седиментаційна стійкість. Другий вид стійкості, тобто здатність часток дисперсної фази зберігати свої початкові розміри — агрегативна стійкість емульсії.

Кам'яновугільна водосмоляна емульсія при промивці смоли утворюється в результаті двох конкуруючих процесів: дробіння та коалесценції крапель смоли та води. У залежності від співвідношення швидкостей цих процесів дисперсність емульсії може або зменшуватися, або збільшуватися. Дробіння крапель у турбулентному потоці, що створює мішалка, відбувається через дію на них сил, які виникають у результаті турбулентних пульсацій.

При механічній дії на систему смола–вода утворюється ліофобна кам'яновугільна емульсія. Ліофобні системи володіють надлишком поверхневої енергії, через те що на їх утворення затрачена певна робота, яка концентрується на поверхні розділення фаз у вигляді вільної поверхневої енергії. За своєю природою ліофобні емульсії термодинамічно нестійкі. Внаслідок великої поверхні розділу фаз система має великий запас вільної поверхневої енергії. Така система прагне доволно перейти до стійкого стану шляхом скорочення поверхні розділу фаз. Це призводить до того, що у стані спокою краплі смоли та води укрупнюються і емульсія поступово розшаровується. Чим швидше цей процес, тим менш стійка емульсія.

Агрегативна стійкість кам'яновугільних емульсій вимірюється часом їх існування. За Ребіндером, стійкість емульсії τ визначається за формулою:

$$\tau = \frac{H}{v},$$

де H — висота стовпа емульсії, м; v — середня лінійна швидкість довільного розділення системи, м/с.

Установлено, що агрегативна стійкість емульсії є кінетичним поняттям, тому що питома вільна міжфазна енергія системи визначається середньою кінетичною енергією теплового руху, а не мінімумом термодинамічного потенціалу. Довільні процеси в таких системах є односторонніми та стійкий стан відповідає повній коалесценції та розшаруванню системи на дві об'ємні фази з мінімальною поверхнею розділу [3].

Експериментальні дослідження агрегативної стійкості проводили на лабораторній установці за наступних умов: температура зміщення смоли з водним конденсатом ПГХ та розділення 90°C , час перемішування 30 хв, об'ємне співвідношення $\gamma = V_{\text{води}}:V_{\text{смоли}} = 0,5; 1; 2$.

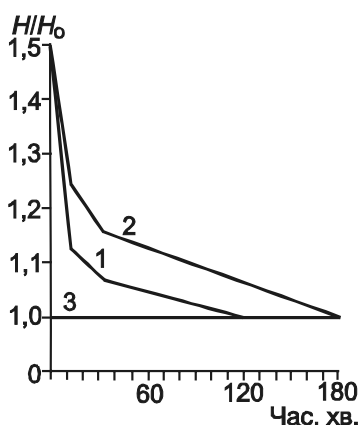


Рис. 1. Динаміка гравітаційного розділення дисперсної системи смола:вода при $\gamma=0,5$: 1 — дослід 1 (α_1 -фракція 3,2%); 2 — дослід 3 (α_1 -фракція 3,8%); 3 — лінія повного розділення

Для промивки використовували водний конденсат ПГХ складу, г/л: NH_3 летючий 5,8–6,7; NH_3 зв'язаний 1,3–2,9; роданіди 0,06–0,11; хлориди 0,87–1,48. Густина конденсату 1002–1003 кг/м^3 .

Після змішування смоли та води спостерігали за динамікою гравітаційного розділення отриманої кам'яновугільної емульсії у термостаті. Для цього через певні проміжки часу (10 хв; 0,5; 1; 2; 3 години) фіксували висоти водного та смоляного шарів по межі розділу фаз.

Результати дослідження агрегативної стійкості кам'яновугільних емульсій представлені у таблиці 1. Динаміку гравітаційного розділення дисперсної системи вода-смола показано на рис. 1–3.

Результати лабораторних опитів свідчать про те, що на стійкість кам'яновугільних емульсій впливають як фізико-хімічні властивості смол, що промиваються, так і об'ємне співвідношення води та смоли.

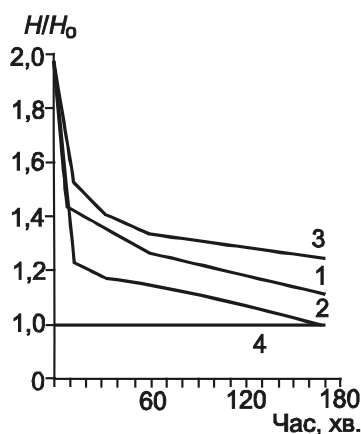


Рис. 2. Динаміка гравітаційного розділення дисперсної системи смола:вода при $\gamma=1$: 1 — дослід 2 (α_1 -фракція 3,2%); 2 — дослід 4 (α_1 -фракція 3,8%); 3 — дослід 6 (α_1 -фракція 6,9%); 4 — лінія повного розділення

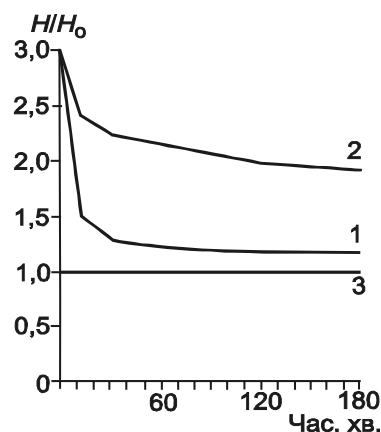


Рис. 3. Динаміка гравітаційного розділення дисперсної системи смола:вода при $\gamma=2$: 1 — дослід 5 (α_1 -фракція 3,8%); 2 — дослід 7 (α_1 -фракція 6,9%); 3 — лінія повного розділення

Емульсію, яка є нестійкою та легко руйнується, при змішенні з водним конденсатом ПГХ утворює смола дослід 1 (вміст α -фракції 6,9%, α_1 -фракції 3,2%), час її існування $\tau = 2$ години; і смола досліді 3–4 (вміст α -фракції 7,6%, α_1 -фракції — 3,8%), $\tau = 3$ години. В емульсіях йдуть довільні процеси укрупнення часток. За рахунок зменшення питомої поверхні відбувається зниження поверхневої енергії і крупні краплі емульсії утворюють суцільну фазу.

Таблиця 1. Результати дослідження стійкості кам'яновугільних емульсій при $t = 90^\circ\text{C}$

№ досліду	Характеристика смоли					Об'ємне співвідношення вода:смола, γ	Ступінь виділення води при відстоюванні, %	Час відстоювання емульсії, год
	Густина кг/м^3	Вміст, %						
		Волога	α -фракція	α_1 -фракція	зола			
1	1191	7,4	6,9	3,2	0,30	0,5	100	2
2	1191	7,4	6,9	3,2	0,30	1	89	3
3	1196	3,6	7,6	3,8	0,26	0,5	100	3
4	1196	3,6	7,6	3,8	0,26	1	100	3
5	1196	3,6	7,6	3,8	0,26	2	92	3
6	1200	5,4	9,9	6,9	0,49	1	75	3
7	1200	5,4	9,9	6,9	0,49	2	55	3

Стойка емульсія утворюється при промивці смоли з високим вмістом α_1 -фракції та зольністю (досліді 6, 7). У цьому випадку на протязі трьохгодинного відстоювання у водний шар у залежності від об'ємного співвідношення фаз (γ) переходить 55–75% води, а та її

частина, що залишилася утворює зі смолою агрегативно стійку емульсію.

Наведені результати наочно ілюструють рисунки 1–3. Чим швидше крива наближається до лінії повного розділення, тим менш стійка гетерогенна дисперсна система вода:смола.

На агрегативну стійкість впливає також об'ємне співвідношення вода:смола (γ). Експериментальні дослідження показали, що зі збільшенням об'ємного співвідношення γ зростає агрегативна стійкість кам'яновугільних емульсій (табл. 1). При чому, ця залежність спостерігається для всіх кам'яновугільних смол досліджуваного складу (рис. 1–3). Оптимальним об'ємним співвідношенням води та смоли згідно отриманих результатів є 0,5–1 для кам'яновугільних смол із вмістом α_1 -фракції до 4%.

Пояснення такій поведінці кам'яновугільних емульсій слід шукати у фізико-хімічних властивостях кам'яновугільної смоли як типової вільнодисперсної гетерогенної системи. Система Т-Ж представлена у смолі, в основному, тонкодисперсними частками (<1 мкм) [1] та деякою кількістю грубодисперсних часток. Останні є головними носіями золи. Тонкодисперсні частки представлені частками графіту, сажі, а також висококонденсованими ароматичними сполуками і складають α_1 -піролізу фракцію, що входить до α_1 -фракції. Саме тонкодисперсні частки смоли як результат поглибленого піролізу парогазової суміші в камері коксування обумовлюють високу агрегативну стійкість кам'яновугільних емульсій. Такі частки сорбуються на поверхні розділу фаз, утворюючи на краплях адсорбційні поверхневі шари. Частки α_1 -фракції є стабілізаторами емульсії, утворюючи механічно міцні оболонки, які перешкоджають коалесценції часток смоли та води.

Таким чином, як показали лабораторні дослідження, при зростанні ступеня піролізованості кам'яновугільної смоли, а отже при збільшенні вмісту у смолі α - та α_1 -фракцій агрегативна стійкість кам'яновугільних емульсій підвищується. Результати досліджень показали, що смола із вмістом α - та α_1 -фракцій відповідно до 8% та до 4%, що відповідає низькому ступеню піролізованості і задовольняє марці А (ТУ У 322-00190443-100-97) утворює агрегативно нестійкі емульсії, що дозволяє додатково покращити її якість методом промивки. Кам'яновугільна смола з підвищеним вмістом α - та α_1 -фракцій утворює агрегативно стійкі емульсії, які важко розділити.

Таким чином, агрегативна стійкість кам'яновугільних емульсій зростає з підвищенням ступеня піролізованості кам'яновугільної

смоли, вмісту α - та α_1 -фракцій та об'ємного співвідношення водної та смоляної фаз.

Література

1. Гоголева Т.Л., Шустиков В.И. Химия и технология переработки каменноугольной смолы. — М.: Металлургия, 1992. — 276 с.

2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. — М.: Химия, 1988. — 464 с.

3. Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Худякова А.Д., Николаева Н.М. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения. — М.: Химия, 1967. — 200 с.

30.04.08