

УДК 621.436.019

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ИНИЦИАЦИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СПОСОБОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ НЕЖЕЛАТЕЛЬНЫХ ЭМУЛЬСИЙ****к.т.н., доц. Э.Е. Стрежекуров^{*}, к.т.н., доц. В.А. Шаломов^{**},
к.с.-х.н., доц. Ю.Н. Федорченко^{**}, д.т.н., проф. А.М. Павленко^{*},
к.т.н., доц. А.В. Кошлак^{*}, студ. И.А. Послайко^{*}***^{*}Днепродзержинский государственный технический университет,**^{**}Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры*

Актуальность. Широкая распространенность объектов исследования обусловлена тем, что преобладающее большинство тел в природе и технике представляют собой именно дисперсные системы, т.е. являются микрогетерогенными телами и состоят из частиц, которые более или менее прочно связаны между собой. Частицы по своим размерам могут быть разнообразны; существенно, однако, что они велики по сравнению с отдельными молекулами и сохраняют, поэтому все основные физико-химические свойства данного вещества [1]. Однако исследования физических характеристик эмульсий позволяют сделать заключение о существенном изменении свойств эмульсий, по сравнению с составляющими их объемными жидкостями (например, коэффициенты теплоотдачи, поверхностного натяжения и др.).

В ходе развития учения о дисперсных системах в работах Клейтона В, Шермана Ф, Эглоффа Д, Ребиндера П. А., Дерягина Б. В [1..4] выдвинуто и обосновано следующее принципиальное положение. Важнейшую роль в процессах образования дисперсной структуры играют поверхностные физико-химические явления (в частности адсорбция), от которых зависит взаимодействие частиц дисперсных фаз между собой и, в конечном счете - сцепление частиц. Регулирование поверхностных явлений с помощью ПАВ позволяет широко варьировать сцепление между частицами дисперсных фаз и изменять тем самым в желательном направлении свойства эмульсионных технологических сред (ЭТС).

С этих позиций и следует рассматривать все водные технологические среды.

Цель работы. Исследовать влияние термического воздействия на устойчивость промышленных эмульсий и на эффективность разделения нежелательных составов.

Научная новизна. Впервые проанализировано в промышленных условиях влияние температуры на эффективность дезинтеграции промышленных эмульсионных составов основными способами, применяющимися в производстве. Установлены закономерности данного функционального воздействия.

Методика исследований. В исследованиях использованы теоретические и экспериментальные методы, основанные на прямом эксперименте в производственных условиях.

Одним из основных свойств ЭТС является их устойчивость к расслоению. Она определяет материальные и энергетические затраты на разрушение нежелательных дисперсий: деэмульгирование нефтесодержащих сточных вод в различных отраслях промышленности, нефтяных пищевых и фармацевтических эмульсий, ЭТС при очистке масел и т.д.

Следует отметить, что масляные глобулы ЭТС удерживаются в метастабильном равновесии, не коалесцируя под действием структурных сил электростатического отталкивания и молекулярного притяжения (Ван-дер-Ваальсовы силы). Состояние дисперсных систем характеризуется избытком свободной энергии, причем укрупнение частиц происходит самопроизвольно, обуславливая уменьшение свободной энергии. Следовательно, ЭТС термодинамически неустойчивы, их временная стабильность связана с наличием энергетического барьера, предотвращающего сближение частиц и образование кластеров.

При адсорбции ПАВ на поверхности масляных глобул образуются поверхностные пленки, в которых натяжение (α) значительно снижается с повышением свободной энергии системы. В качестве ПАВ в технологических средах могут присутствовать любые вещества. От их свойств зависит устойчивость эмульсий. Поэтому промышленные ЭТС можно разделить на стабилизированные, в которых коалесценция наступает из-за гидродинамической нестабильности, например, вследствие флуктуации плотности (нестабильность по Кельвину-Гемгольцу) и устойчивые, которые можно разрушить только специальными методами. Графики на рис.1 характеризуют устойчивость ЭТС к расслоению и свидетельствуют о том, что скорость самопроизвольного расслоения не может быть приемлема для промышленных сооружений самопроизвольного деэмульгирования.

Если частицы дисперсной фазы имеют сравнительно небольшие размеры (рис.1б), то они совершают интенсивное тепловое движение. Вероятность их флокуляции при отсутствии крупных глобул невелика. Этим обусловлена их седиментационная устойчивость. Следовательно, такие эмульсии могут быть стабильны даже без введения промышленных ПАВ, что подтверждают приведенные зависимости. Поэтому для полного разделения ЭТС необходимы специальные приемы. В зависимости от концентраций эмульсий необходимость их разделения вызвана различными причинами. В случае мало концентрированных ЭТС необходимо выделить активную фазу и вернуть в технологический цикл. В концентрированных (например, в нефтяных) - сохранить базовую основу и удалить воду. Например, при требовании ГОСТами отсутствия воды в масляных технологических средах для обработки металлов, она накапливается в течение эксплуатационного цикла до 10-15% с образованием устойчивых эмульсий. Их разделение позволило бы сократить на 25-30% материальные затраты и улучшить экологическую обстановку в регионе.

Наиболее крупным потребителем эмульсий являются машиностроительные предприятия. На их долю приходится около 10% общего водопотребления промышленности, которое связано в основном с приготовлением различных эмульсионных технологических сред. При всем качественном разнообразии ЭТС и техники их производства развитие универсальных экологически чистых технологий и устройств для разрушения нежелательных эмульсий остается актуальной задачей. Стоки предприятий в среднем по промышленности содержат 8-10 % различных ЭТС и нуждаются в локальных очистных сооружениях. Если учесть, что вода, включающая любые загрязнения представляет собой слабоустойчивые, устойчивые эмульсии или суспензии, то процентное содержание ЭТС в стоках повысится в несколько раз.

Очевидно, что наиболее экологичными являются механические способы разделения, поскольку данные процессы не предусматривают применение специальных веществ, разрушающих структуру дисперсий.

В процессе седиментационного разделения твердые минеральные частицы слипаются с частицами масла в результате чего эмульсии расслаиваются на верхний слой и нижний, выпадающий в осадок. Наличие частиц различной плотности и дисперсности обуславливает отсутствие резкой границы между всплывающим маслом.

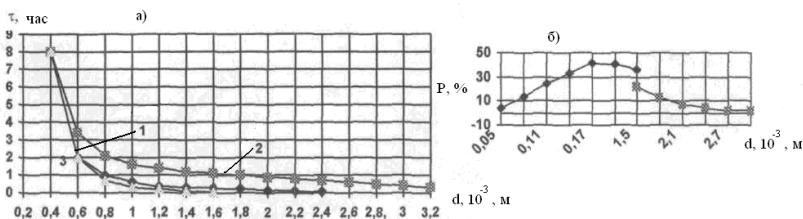


Рис.1 Зависимость времени расслаивания ЭТС (τ) от: а - размера капель (d) при: 1 - $T=20^\circ\text{C}$; 2 - $T=50^\circ\text{C}$; 3 - $T=80^\circ\text{C}$ эмульсий; б - распределение размеров масляных глобул осветленной водой и осадком.

Проектирование и эксплуатация седиментационных аппаратов сопряжены с решением противоположных задач. Для полноты массообмена необходима развитая удельная поверхность капель, т.е. высокая степень диспергирования. С другой стороны, интенсивность расслаивания повышается с увеличением размера капель. В своих работах Рион А. Д., Смит Д. В., Харланд С, Барнео Е, Дильман С. В. и др. [5...8] указывали на зависимость механизма расслаивания от размеров капель.

Установлено, что при седиментационном разделении отделяются частицы с размером более $0,2...0,5$ мм, составляющие в среднем 40% технологической среды. В ЭТС с широкой областью распространения частиц по размерам гравитационное движение и перемешивание повышает скорость ортокинетической флокуляции. При увеличении размеров капель нарушается структурная связь, поэтому крупные частицы раньше преодолевают потенциальный барьер. Изменение температуры также оказывает влияние на этот процесс.

На рис.2а представлены седиментационные функции накопления ($P_v, \% = f(i)$) - относительное накопление объема эмульгированной фазы) при различных температурах. Граничное значение размера масляной глобулы (d_r) разделяет весь объем ЭТС на две части: крупных капель и ($d_k < d_r$), неопределенных в том смысле, что составляющие ее капли находятся во взвешенном слое. Прирост их массы определяется тангенсом угла наклона касательной dP/dr :

$$q(r) = P - \tau \frac{dP}{dr}. \quad (1)$$

Функция $q(r)$ представляет собой кумулятивную кривую распределения и характеризует процентное содержание в эмульсии всех значений (d).

График (рис.2б) во всем интервале (d) имеет один максимум, абсцисса которого (d) обозначает вероятный размер каплей данной ЭТС. Ординаты $dQ/dd=f(d)$ (рис.2в) вычисляются производной по $q(r)$, а, следовательно, вероятный диаметр d , соответствующий $q(r)=\max$, отвечает точке перегиба интегральной функции распределения $d^2Q/dd^2=0$. Из представленных зависимостей следует, что интенсифицировать процесс седиментации ЭТС целесообразно повышением температуры, особенно в случае слабостабилизированных эмульсий. Кроме того, повышение рабочей температуры приводит к увеличению производительности и более глубокому выделению дисперсной фазы. При этом уменьшается время поверхностной и межкапельной коалесценции и снижается величина критического размера капли.

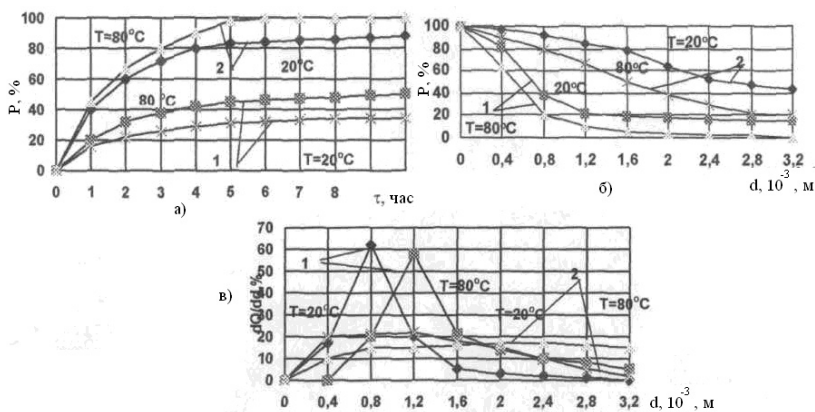


Рис.2.: а - седиментационное накопление; б - кумулятивные кривые накопления; в - интегральные кривые распределения размеров каплей: 1 - граничной и 2 - крупной фракций.

Заключение. Установлено, что разбавленные ЭТС (завершающая стадия процесса на рис.1.а с содержанием дисперсной фазы $\approx 0,1\%$ устойчивы даже при отсутствии каких-либо специальных стабилизаторов, следовательно, полное разделение седиментацией невозможно. Осветленная вода не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к технической воде. Поэтому седиментацию целесообразно использовать для обработки слабо стабилизированных или расслоенных эмульсий, а также для жидкостей, загрязненных нефтепродуктами концентрацией более 50 мг/л.

Интенсифицировать процесс выделения дисперсной фазы можно использованием центробежных сил. При центрифугировании образцы эмульсии разделялись на три слоя, которые наполняли масляная фаза, эмульсия и вода. В начальный период скорость выделения масляной фазы была максимальной и снижалась затем до нуля. Характер изменения скорости мало зависит от температуры разделения различных эмульсий, но при центрифугировании температурная

инициация существенно интенсифицирует отделение дисперсной фазы. Очевидно, изменение сферической формы капель в полиэдрическую увеличивает площадь поверхности дисперсной фазы, и эмульгатор не может в достаточном количестве адсорбироваться на границе раздела фаз.

Нагрев ЭТС также как и в случае седиментации, повышает степень извлечения дисперсной фазы.

Сложность разделения ЭТС вызвана высокой устойчивостью их структуры. Микрогетерогенные масляные глобулы стабилизированы поверхностью эмульгатора, снижающего поверхностное натяжение на границе "масло - вода" до $(0,1 \dots 0,001) 10^{-7}$ Н/м и образующего на поверхности масляных глобул двойные электрические слои и гелеобразные адсорбционные сольватно - гидратные оболочки. Это препятствует сближению соседних частиц до расстояний, где наиболее интенсивно действуют Ван-дер-Ваальсовы силы. Наложение дополнительных центробежных сил не обеспечивает достаточную эффективность процесса разделения. Повышение температуры вызывает ослабление сетки направленных водородных связей в воде и уменьшает дальное действие структурных сил, что снижает устойчивость ЭТС. Поэтому, как правило, используют более существенное воздействие на структурные связи эмульсий, например, химическое. Но эти способы приводят к полному разрушению масляной фазы, которую можно было бы использовать повторно. Поэтому изучение возможностей интенсификации выделения дисперсной фазы нехимическими способами представляет определенный интерес, а предложенные результаты могут быть полезны как для теоретических исследований в области структурной устойчивости ЭТС, так и для практического приложения при проектировании соответствующего оборудования.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. — М.: Наука, 1979. — 381 с.
2. Клейтон В. Эмульсии, их теория и технические применения. — М.: Изд-во иностранной литературы, 1950. — 430 с.
3. Дерягин Б. В., Чугаев Н. В. Овчаренко Ф. Д. Вода в дисперсных системах. — М.: Химия, 1989. — 276 с.
4. A.D. Ryon, F.L. Daley, R.S. Lowtree. Scale-up of mixer-settlers. // Chem. Eng. Tech. - 1959. - 55. - №10. — P. 628-637.
5. D.V. Smith, G.A. Davies. Coalescence in droplet dispersious. // Cand. J. Chem. Jug. Tech. - 1978. - 50. - № 9. — P. 673-682.
6. Barnea E., Mizrahl J. Separation mechanism of liquid — liquid dispersious in a deep-layer gravity settler // Traus. Just. Chem. Eng. - 1975. - 53. - №1. — P. 61-74.
7. Дильман С. В. Разделение экстракционных эмульсий в гравитационном отстойнике. — Рига: Зинатня, 1977. — 138 с.
8. Hartland S., Vohra D. K. Coalescence in vertikalen disgtgepackten. // Dispersionen Chem. Jug. Tech. - 1978. - 50. - №9 — S. 673-673.