

О ВОЗМОЖНОСТИ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ТВЕРДОЙ
ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ СМОЛ
ABOUT THE POSSIBILITY OF GRINDING OF THE
SOLID PHASE OF COAL TAR

© 2014 Чешко Ф.Ф., к.т.н. (ГП «УХИИ»),
Клешня Г.Г., к.т.н., Скрипченко Н.П., к.т.н.
(ПАО «АКХЗ»),
Прохач Э.Е., д.т.н.
(ХФ ГП МОВ «Экоцентр-43»)

Cheshko F.F., PhD in technical sciences
(SE "UKHIN"),
Kleshnya G.G., PhD in technical sciences,
Skrichenko N.P., PhD in technical sciences
(PJSC "AKHZ"),
Prokhach E.E., Doctor of Technical Sciences
(KhF SE MDU "Ecocenter-43")

Доказана принципиальная возможность диспергирования твердой дисперсной фазы каменноугольных смол различных степеней пиролиза, что может иметь практическое значение при производстве пропиточных материалов из низкопиролизованных КУС и связующих – на основе высокопиролизованных КУС.

The possibility has been proved of the grinding of solid dispersed phase of coal tars of varying pyrolysis degrees, which may have the practical importance in the production of impregnating materials from the coal tars of low pyrolysis and binders – on the basis of high pyrolyzed coal tars.

Ключевые слова: каменноугольная смола, дисперсная фаза, гранулометрический состав, диспергация, гидравлический удар, ультразвук.

Keywords: coal tar, disperse phase, particle size distribution, grinding, water hammer, ultrasound.

Предыдущими исследованиями [1-3] показано, что более перспективным, чем выделение твердой дисперсной фазы (α_1 -фракции), методом подготовки каменноугольной смолы (КУС) к производству электродных

пеков послужило бы разрушение агрегатов дисперсных частиц. Это способствовало бы сохранению ценных потребительских свойств пека (выход коксового остатка) при ликвидации негативного влияния крупности ассоциированных дисперсных частиц, а также улучшению общей однородности КУС и электродных связующих и пропиточных пеков, как дисперсной системы.

Однородность, а, следовательно, вязущие и пластические свойства дисперсной системы тем лучше, чем больше поверхность взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды. Последнее, помимо прочих факторов (физическое состояние поверхности частиц, их форма, смачиваемость элементами дисперсионной среды) зависит от величины удельной поверхности дисперсной фазы. Чем больше доля мелкодисперсной части первичной α_1 -фракции в пеке, тем больше ее удельная поверхность и тем выше ее взаимодействие с дисперсионной средой. Упомянутое взаимодействие должно также усилиться за счет «активирования» (радикализации) фрагментов поверхности частиц при их механическом разрушении.

Касаясь пропиточного электродного пека, то при его производстве воздействие на гранулометрический состав твердодисперсной фазы в сторону увеличения мелких фракций приобретает дополнительное значение. Среднестатистический диаметр, которому соответствует наибольший объем пор электродных заготовок, в различных источниках определяется по-разному и приблизительно соответствует интервалу 1-45 мкм. Известно, что уменьшение содержания в пеке частиц этого класса крупности способно повысить степень пропитки с 2 до 5 % [4-6].

Крупность значительного (если не подавляющего) количества частиц твердодисперсной фазы каменноугольных смол лежит в тех же пределах, что и среднестатистический диаметр пор электродных заготовок [5, 7, 8]. Следовательно, перевод в класс 0-1 мкм части первичной α_1 -фракции улучшит способность пропиточного пека проникать в поры импрегнируемой заготовки без ущерба для его коксообразующей способности.

Нами была оценена принципиальная возможность диспергирования частиц α -фракции посредством гидравлического удара, инициированного в каменноугольной смоле, находящейся в закрытом сосуде, по методике [1]. Гидравлический удар представляет собой резкое повышение давления, которое распространяется в виде упругой волны во все стороны от центра инициации. У стенки сосуда давление частично поглощается, и падение давления передается обратно к центру инициации [9]. В зоне гидравлического удара взвешенные частицы испытывают скачкообразное увеличение давления на свою поверхность, что приводит к их дроблению. При

этом наиболее сильным разрушениям подвергаются агрегаты и крупные частицы неправильной формы.

В качестве инициатора гидравлического удара был использован электрический разряд. Так как каменноугольная смола является диэлектриком, то электрический разряд в ней можно получить с помощью пробоя (потеря диэлектриком диэлектрических свойств при наложении электрического поля напряженностью выше определенного значения). В жидкостях, содержащих в качестве примеси воду, пробоем предшествует образование проводящего канала между электродами. Под влиянием электрического поля капли воды поляризуются и растягиваются в эллипсоиды, которые сливаются и при достаточном напряжении электрического поля образуют канал с большой проводимостью. Происходит резкое выделение тепла, вскипание жидкости и газовый разряд вдоль парового канала. Образование проводящих мостиков и вскипание части дисперсионной среды наблюдается и при наличии в диэлектриках твердых токопроводящих примесей (например, углеродистых) [10, 11]. В нашем случае в жидкости (смоле) присутствуют как твердые примеси, так и вода (1,7 %). Взрывообразное вскипание жидкости в зоне разряда в замкнутом сосуде и служит инициатором гидравлического удара в КУС.

Электрическая схема лабораторной установки включала в себя источник питания постоянного тока, конденсатор и изолированную ячейку-разрядник с двумя встречнонаправленными электродами. После проведения статического пробоя определились параметры электрического разряда, необходимого для инициации в смоле гидравлического удара: напряжение – 50 кВ, емкость конденсатора – 100 пФ, длительность разряда – 100 мкс.

Подвергнутая действию электрического разряда высокопиролизованная каменноугольная смола (плотность, кг/м^3 – 1197) анализировалась на содержание α - и α_1 -фракции. Результаты анализов исходной и обработанных смол представлены в табл. 1.

Из приведенных экспериментальных данных видно, что содержание в смоле α -фракции после действия гидравлического удара снижается, причем разница между этими показателями исходной смолы и смолы, подвергнутой действию 50^{мВ} разрядов, довольно значительна и составляет более 2 % абс.

Похожий эффект отмечен и для α_1 -фракции, причем абсолютная величина снижения содержания обеих фракций в каждом опыте позволяет прийти к выводу, что изменения массовой доли веществ, нерастворимых в толуоле, происходят почти исключительно за счет хинолин-нерастворимой составляющей.

Влияние гидравлических ударов на свойства КУС

Показатели	Количество разрядов			
	0	1	5	50
Массовая доля α -фракции, %	11,1	10,4	9,5	8,9
Уменьшение массовой доли α -фракции на один разряд, % абс.	—	0,70	0,32	0,04
Массовая доля α_1 -фракции, %	5,8	4,9	4,0	3,8
Уменьшение массовой доли α_1 -фракции на один разряд, % абс.	—	0,80	0,36	0,08

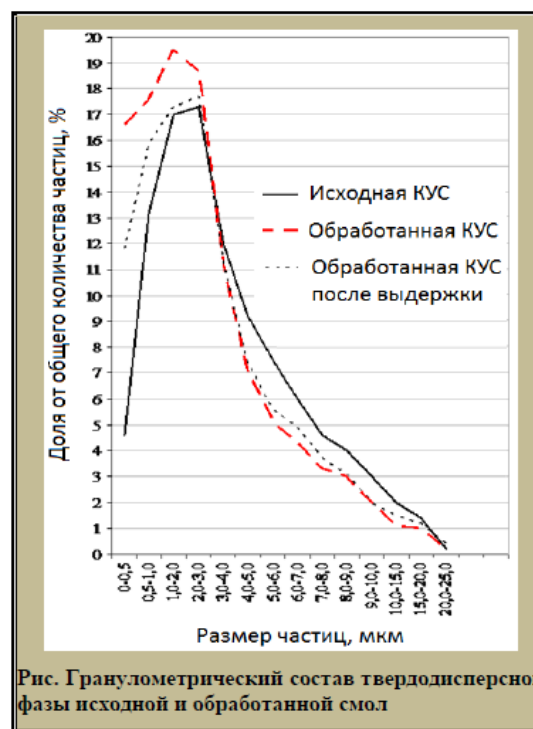
Маловероятно, что в условиях опыта компоненты твердой дисперсной фазы смолы претерпевают количественные изменения. Можно предположить, что гидравлический удар, инициированный в смоле посредством электрического разряда, вызывает разрушение нерастворимых в кинолине частиц – вероятно, в первую очередь их агрегатов. Диспергированные гидравлическим ударом частицы при аналитическом определении их количества проходят сквозь поры фильтра, что и вызывает видимость снижения содержания в смоле α - и α_1 -фракций. Результаты проводившихся нами ранее исследований свидетельствуют, что такой показатель оценки общей (среднестатистической) крупности частиц α_1 -фракции вполне правомерен [5].

Что же касается изучения гранулометрического состава, то, согласно ТУ 6-09-1678-86 «Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты)», плотность бумажного лабораторного фильтра, применяющегося, в частности, для анализа на массовую долю α_1 -фракции, определяется не фиксированным размером пор (что практически невозможно для бумажных материалов), а фильтрующей способностью, измеряемой в секундах. Методика определения последней основана на измерении продолжительности фильтрации определенного объема дистиллированной воды через испытуемый фильтр, сложенный в виде воронки (ГОСТ 7584-89 «Бумага лабораторная фильтровальная. Методы определения фильтрующей и разделительной способности»). В различных источниках можно найти самые противоречивые данные о предельной крупности частиц, удерживаемых бумажным фильтром («белая лента», либо о диаметре его пор, например: 4-12 мкм [12]; ~ 3 нм [13]; 3,5 мкм [14] и др. Поэтому для численного определения крупности твердой дисперсной фазы методом рассева бумажные фильтры однозначно не пригодны.

Был исследован гранулометрический состав α_1 -фракции исходной и подвергнутой 50^{разр} разрядам КУС по разработанной нами ранее методике [5, 7]. Результаты представлены на рисунке. Там же приведена аналогичная характеристика твердой дисперсной фазы каменноугольной смолы, выдержанной 38 ч при температуре 80 °С.

Как видно из приведенных данных, обработка КУС гидравлическими ударами действительно привела к

заметному перераспределению гранулометрического состава твердой дисперсной фазы в сторону увеличения содержания наиболее мелкодисперсных фракций. Т.о. отмеченное в табл. 1 снижение доли высокомолекулярных компонентов действительно объясняется переходом материала в тонкодисперсные фракции, которые при аналитическом определении вымываются через поры фильтра.



В то же время, длительная выдержка смолы при температуре хранения и перекачки приводит к частичному восстановлению картины, наблюдаемой для исходной КУС. Этим подтверждается сделанный нами ранее [2, 3] вывод о том, что диспергирование твердой дисперсной фазы каменноугольной смолы целесообразно осуществлять на технологической стадии, сопровож-

дающей значительным возрастанием вязкости дисперсионной среды – т.е. на стадии термического фракционирования – что предотвратит или, во всяком случае, существенно затормозит реагрегацию частиц.

Для проверки этого предположения та же смола (КУС 1), а также низкопиролизованная (КУС 2, плотность, кг/м^3 – 1164, массовые доли, %: α – 4,2; α_1 – 1,6) были подвергнуты дистилляции (температура – 330-340 °С) при свободном оттоке паров в обычных условиях и в ультразвуковом поле.

Известно, что ультразвуковые колебания способствуют дисперсации жидких и твердых взвешенных частиц в жидких средах [15]. При этом имеющиеся литературные данные [16] дают основания ожидать, что компоненты дисперсионной среды (особенно, проявляющие поверхностную активность) в ультразвуковом поле

будут адсорбироваться на поверхности твердых углеродистых частиц, тормозя их объединение, т.е. реагрегирование.

Навеска каменноугольной смолы помещалась в обогреваемую стальную емкость и нагревалась со средней скоростью 4 °С/мин до температуры 330-340 °С. Эта температура соответствует заметному протеканию деструкционных процессов, затрагивающих и α_1 -фракцию низкопиролизованной смолы [17].

Ультразвуковая обработка начиналась при 250 °С с помощью дезинтегратора УЗДН-1У4.2 (погружной излучатель; частота – 44 кГц; продолжительность воздействия – 20 с; интервал между воздействиями – 1 мин). Результаты анализов полученных невыкипающих остатков (СТП) представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика СТП, полученных обычной дистилляцией и в ультразвуковом поле

Показатели	Дистилляция			
	обычная		в у/з поле	
	КУС 1	КУС 2	КУС 1	КУС 2
Предельная температура жидкой фазы, °С	335	335	330	340
Выход невыкипающего остатка, %	68,4	75,3	65,1	71,5
Температура размягчения, °С	43,0	46,0	45,5	47,5
Выход летучих веществ, %	70,1	66,1	69,4	68,6
Массовая доля α_1 -фракции, %	2,1	7,6	1,3	7,0
Массовая доля α -фракции, %	13,2	19,9	13,7	18,6

Как видно из приведенных данных, ультразвуковая обработка приводит к осязательному снижению массовых долей α - и α_1 -фракций в невыкипающих остатках, несмотря даже на то, что выход последних в опытах с ультразвуком несколько выше (при равных значениях данного показателя отмеченная разница, вероятно, была бы еще заметнее – по крайней мере, для α_1 -фракции).

Таким образом, доказана принципиальная возможность диспергирования твердой дисперсной фазы каменноугольных смол различных степеней пиролиза, что может иметь практическое значение при производстве пропиточных материалов из низкопиролизованных КУС и связующих – на основе высокопиролизованных КУС.

Конечно, ни один из опробованных способов такого диспергирования не может быть рекомендован для промышленного использования. Однако полученные данные позволяют сделать однозначный вывод о целесообразности проведения более глубоких специальных исследований в затронутой области.

Библиографический список

1. Чешко Ф.Ф. О возможности улучшения качества каменноугольного пека путем дисперсации α -фракции каменноугольной смолы / Ф.Ф.Чешко, И.В.Вайнблат, И.Т.Селянко // Совершенствование технологии переработки химических продуктов коксования: Тематич. сб. научн. тр. УХИН, ВУХИН. – М.: Металлургия, 1988. – С. 15-18.
2. Cheshko F. Microscopic Study of the Coal Tar Carbonaceous Dispersed Phase / Fedir Cheshko // Chemistry & Chemical Technology. – 2011. – № 5 (3). – P. 355-362.
3. Чешко Ф.Ф. Комплексная микроскопия первичной составляющей веществ, нерастворимых в хиолине / Федор Федорович Чешко // Углехимический журнал. – 2013. – № 4. – С. 59-69.
4. Чалых Е.Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий / Евгений Федорович Чалых. – М.: Металлургия, 1972. – 432 с.

5. **Чешко Ф.Ф.** Дослідження та розробка способів спрямованого формування властивостей кам'яновугільних пеків різного призначення: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.07 «Хімічна технологія палива, горючих та змащувальних матеріалів» / Федір Федорович Чешко. – Харків, 1997. – 24 с.
6. **Фиалков А.С.** Углеграфитовые материалы / А.С. Фиалков. – М.: Энергия, 1979. – 320 с.
7. **Чешко Ф.Ф.** Методика оценки granulометрического состава α_1 -фракции каменноугольной смолы / Ф.Ф.Чешко, И.Н.Питюлин, А.И.Пырин [и др.] // УглеХимический журнал. – 1995. – № 1-2. – С. 53-56.
8. **Питюлин И.Н.** Гранулометрический состав α_1 -фракции каменноугольных смол / И.Н.Питюлин, А.И.Вирозуб, А.И.Пырин, Ф.Ф.Чешко, П.Э.Черняк, Т.Т.Смирнова, А.Я.Курохта // УглеХимический журнал. – 1995. – № 3-4. – С. 40-44.
9. **Физический энциклопедический словарь. Т. 1.** – М.: Советская энциклопедия, 1960. – 664 с.
10. **Франц В.** Пробой диэлектриков // В.Франц. – М.: Иностранная литература, 1961. – 132 с.
11. **Ушаков В.Я.** Физика пробоя жидких диэлектриков / В.Я.Ушаков // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 2. – С. 80-87.
12. **Wiegand International.** Каталоги. Беззольные бумажные фильтры для количественного анализа / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.wiegand.ru/catalogs/albet_hahmemuhle/catalog_albet_hahmemuhle_0006.html.
13. **Фильтрующие материалы** / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.himikatus.ru/art/tecnik_lab/0427.php.
14. **Лапина С.Ф.** Гравиметрический (весовой) анализ / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: brstu.ru/images/stories/section/facultets/enf/kaf_himii/8.doc
15. **Марсулис М.А.** Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях / М.А.Марсулис – М.: Высшая школа, 1984. – 272 с.
16. **Рябенко А.Г.** Механизмы образования и взаимодействия углеродных нанокластеров: автореф. дис. на соискание научн. степени докт. физ.-мат. наук : спец. 01.04.17 «Химическая физика, в т. ч. физика горения и взрыва» / Александр Георгиевич Рябенко. – Черноголовка, 2008. – 50 с.
17. **Чешко Ф.Ф.** О некоторых особенностях низкотермализованных каменноугольных смол / Ф.Ф.Чешко, Н.П.Скрипченко, Л.П.Банников, В.В.Карчакова, Э.Е.Прохач // Кокс и химия. – 2014. – № 6. – С. 34-39.

Рукопись поступила в редакцию 20.06.2014