

## ПОЛУЧЕНИЕ ПРЯМЫХ ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

А.А. Пастернак<sup>1</sup>

ПАО «Авдеевский КХЗ», 860066, г. Авдеевка, проезд Индустриальный, 1, Украина

Л.П. Банников<sup>2</sup>, С.В. Нестеренко<sup>3</sup>, А.В. Смирнова<sup>4</sup>

Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина

<sup>1</sup> Пастернак Александр Александрович, главный инженер, e-mail: Aleksandr.Pasternak@akhz.com.ua<sup>2</sup> Банников Леонид Петрович, канд. техн. наук, зав. хим. отделом, e-mail: ukhinbannikov@gmail.com<sup>3</sup> Нестеренко Сергей Викторович, канд. техн. наук, ведущ. научный сотрудник, e-mail: nester.hnamg@mail.ru<sup>4</sup> Смирнова Анна Владимировна, научный сотрудник, e-mail: pokhylko.anna.v@gmail.com

*Прямые эмульсии, в отличие от обратных, имеют свои особенности: низкая вязкость, способность разбавляться водой в широких интервалах и др. Целенаправленное формирование прямых эмульсий позволяет получить ряд продуктов на основе каменноугольной смолы. Выполнен анализ составов и способов формирования прямых эмульсий, приготовленных с участием продуктов и полупродуктов коксохимического производства. Установлены пределы соотношения органической и водной фаз, типы эмульгаторов, температура нагрева компонентов, порядок смешивания компонентов.*

Ключевые слова: прямая эмульсия, каменноугольная смола, эмульгатор, гомогенизация.

\*\*\*\*\*

Коксохимическое производство имеет высокий потенциал расширения ассортимента продукции химического крыла, который может быть реализован при наличии соответствующего спроса и при условии соблюдения существующих санитарных и экологических требований к продукту и технологическому процессу его получения. В данном направлении могут быть использованы самые различные технологии, как ранее разработанные, так и требующие новых подходов. Прямые эмульсии типа «масло в воде» могут найти широкое распространение в качестве технологических сред, полупродуктов и продуктов.

Имеются разработки по использованию прямых эмульсий в процессах абсорбции, которые могут быть применены в отдельных случаях для извлечения из газового потока органических веществ [1]. По нашему мнению, прямая эмульсия может удовлетворить требованиям к абсорбентам, которые способны растворять абсорбат меньшим объемом растворителя. Так, в фармацевтике прямые эмульсии часто применяют при необходимости «замаскировать» или ослабить неприятный запах или вкус (рыбьего жира, касторового масла и др.).

В технологических процессах коксохимического производства чаще всего приходится сталкиваться с эмульсиями «вода в смоле» (обратные эмульсии), которые самопроизвольно образуются в процессах конденсации смолы и водяных паров и целенаправленно разрушаются при отстаивании под воздействием температуры, деэмульгаторов и центробежного поля.

Низкоконцентрированная прямая эмульсия как система исследовалась в процессах очистки сточных вод [2, 3]. Отмечается ее высокая устойчивость. Этому способствует малый размер частиц (2-15 мкм), который авторы объясняют спецификой ароматических углеводов, а также образование сольватных оболочек из молекул воды вокруг дисперсных частиц, препятствующее слианию последних.

Прямые эмульсии в период производства широкого ассортимента коксохимической продукции использовались для получения дорожных вяжущих материалов и препаратов для сельского хозяйства, при производстве пропиточных масел для древесины и гидроизолирующих строительных материалов [4].

Целью настоящего исследования является обобщение опыта производства прямых эмульсий с использованием преимущественно продуктов и полупродуктов коксохимического производства, а также формулирование принципов получения прямых эмульсий с учетом свойств исходного сырья.

### Защита штабелей угля от пыления и самовозгорания

При воздействии ветра во время транспортирования в открытых железнодорожных полувагонах теряется значительная часть угля. Например, при такой транспортировке по территории США потери от пыления угля составляют 2-5 % по массе [5]. Кроме того, при хранении в штабелях имеет место химическое взаимодействие кислорода воздуха с макромолекулами угля, приводящее к нагреванию, тлению и самовозгоранию, а также к взрывам. В последние годы в качестве изолирующего покрытия поверхности штабеля на складах топлива применяются нефтебитумные и нефтебитумно-глинистые пасты, защищающие штабеля от проникновения влаги и воздуха [6]. Также запатентованы решения о применении в данных целях эмульсий на водной основе каменноугольного пека [5, 7] и каменноугольной смолы [8].

Прямая эмульсия на водной основе с использованием тяжелых нефтяных остатков и гудрона образуется при помощи катионоактивного эмульгатора АМДОР-ЭМ (ТУ 0257-007-35475563-98) по следующей рецептуре: нефтесодержащее сырье – 57 %, вода – 40 %, эмульгатор – 2 %; показатель pH водной фазы составляет 2,29 ед., температура нефтяных остатков – 142-147 °С, воды – 45-48 °С. Углеводородное связующее, разогретое до температуры свободного течения, усредняется с предварительно разогретой до температуры 45-47 °С смесью воды, подкисленной соляной кислотой, с эмульгатором (продолжительность перемешивания 5 мин, pH смеси – 2,0-2,4) [6].

Для приготовления водной эмульсии каменноугольного пека (температура перехода в текучее состояние – 88-127 °С) используется анионный эмульгатор и добавление щелочи. Последняя в т.ч. нейтрализует естественную кислотность пека, что может привести к образованию нового компонента-эмульгатора. Иногда такая эмульсия стабилизируется добавкой бентонитовой глины, например по следующей рецептуре: водная фаза и органическая фаза в равных долях; состав водной фазы, % по массе: вода 93,7-95,1; древесная смола – 3,0; – бентонитовая глина 1,4-1,6; талловое масло – 0,10; каустическая сода – 0,4-1,6. Процесс приготовления осуществляется при помощи коллоидной мельницы: каменноугольный пек при температуре не выше 300 F (149 °С) поступает сначала в смеситель (соотношение фаз пек : водная фаза – 1:1) а затем в коллоидную мельницу (5000 об/мин), работающую примерно наполовину от полной производительности, что приводит к существенному увеличению стабильности эмульсии [7].

В качестве эмульгатора пека (каменноугольного, таллового или нефтяного) в воде используется также анионный эмульгатор на основе жирных кислот, частично нейтрализованных щелочью. Например, состав эмульсии для таллового пека, % по массе: воды – 59, раствора щелочи – 3, таллового пека – 36, талловой смолы – 11; соотношение водная фаза : органическая фаза составляет (60-50) : (40-50). Вначале подготавливается щелочная водная фаза, затем она смешивается с расплавленным пеком, после чего к смеси добавляется талловая смола (основа эмульгатора) [5].

Прямая эмульсия с применением каменноугольной смолы может быть приготовлена также с помощью катионного эмульгатора (длинноцепочного алифатического четвертичного диаммина). Состав эмульсии, % по массе: вода – 50 %, смола – 50 %, эмульгатор – 1,7 %. Приготовление эмульсии осуществляют в гомогенизаторе, куда подают отдельно воду с растворенным катионным эмульгатором и отдельно смолу [8].

Таким образом, приготовление прямых эмульсий для защиты штабелей угля может производиться на основе каменноугольной смолы и пека, находящихся в текучем подвижном состоянии при соотношении фаз углеводороды : вода близком к 1:1. В качестве эмульгаторов могут использоваться все типы реагентов: гидрофильные твердые эмульгаторы, такие как высокодисперсные глины; катионные, анионные эмульгаторы на основе жирных кислот, талловых масел и смол. Нейтрализация кислых компонентов пека щелочью должна также способствовать образованию эмульгатора.

### Прямые эмульсии для пропитки древесины

Для предотвращения древесины от гниения уже больше 150 лет за рубежом применяют фракцию каменноугольной смолы, называемую креозотом, которая состоит из ароматических углеводородов и выкипает в интервале 200-400 °С. Каменноугольный креозот имеет удельный вес 1106 кг/м<sup>3</sup>; отгон до 270 °С составляет 5,4 %, до 355 °С – 63 % [9].

В отечественной практике для пропитки шпал и др. деревянных изделий (гл. обр. подземных частей столбов, свай и т.п.) применяют антраценовое масло плотностью не менее 1080 кг/м<sup>3</sup> с содержанием воды не выше 1,5 %.

Импregnирование древесины маслами имеет определенный недостаток: после процесса пропитки, особенно в жаркую погоду, пропиточное масло выступает на поверхности древесины в виде капель. Это вызывает неудобства при транспортировании и использовании древесины, выделения имеют неприятный запах, раздражают кожу и слизистую оболочку глаз. Для устранения этого недостатка разработана технология получения пигмент-стабилизированной эмульсии, в которой частицы пигмента блокируют диффузию масла [10].

Рецептура эмульсии креозота в воде предусматривает содержание последней вплоть до 95 %, а также включает различные ПАВ и добавки (например фосфорную кислоту для коррекции pH среды). Пример одного из патентованных составов, массовые доли: вода – 200; креозот – 600; амфотерное ПАВ – 6; пигмент – 20; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – 2. Эмульсия получена при 65 °С с применением аппарата-гомогенизатора с высокой скоростью сдвига, pH среды (6,18 при 22 °С) скорректирована фосфорной кислотой, эмульсия стабильна и гомогенна, размер дисперсной фазы 5-20 мкм [10].

Эмульсия креозота для пропитки древесины может быть двух типов: «масло в воде» и «вода в масле», при этом содержание в ней воды может составлять от 5 до 95 %. Анализ упоминаемых в литературе рецептов показывает, что разработанные составы как правило содержат воду в количестве 70 % для прямой эмульсии и 30 % для обратной, причем состав и



количество добавок одинаковы. Например, состав композиции для пропитки древесины может включать, % по массе: креозот; вода 5-95; загуститель – до 2,5; мыло на основе древесных смол – 0,25-10; ПАВ – 0,1-5; антиокислительная добавка или синтетический пигмент для модификации резины – 0,25-2; лигносульфонат – 0,25-5 [11]. Эмульсия производится в гомогенизаторе при ультравысоком значении скорости сдвига. Было замечено, что эмульсия имеет буферные свойства: разрушается при добавлении 10 % уксусной кислоты, но при увеличении pH восстанавливает химические и дисперсные свойства. Обычная щелочная эмульсия, напротив, при подкислении разрушается и не может быть ре-эмульгирована в первоначальное состояние.

Для пропитки древесины также применяются эмульсии с катионным эмульгатором, например: вода – 10-90 %; каменноугольное масло – 5-90 %; четвертично-аммониевое ПАВ – 2-20%. Порядок смешивания компонентов эмульсии следующий: сначала нагретое до 50 °С масло смешивают с катионным эмульгатором до полной гомогенности смеси. Затем добавляется стабилизатор эмульсии, например, производное гликолей в количестве 0-20 %, а также 0-20 % солюбилизатора. Смесь перемешивается для достижения гомогенности, после охлаждения добавляется вода. Полученная эмульсия обладает молочным цветом, прозрачностью и применяется для пропитки древесины без подогрева [12].

Эмульгированный креозот может быть стабилизирован в воде с использованием глины, при этом в водную среду добавляется соль. Коллоидную глину при добавлении воды (соотношение приблизительно 1 : 5 по массе) гомогенизируют в пасту. К этой пасте постепенно добавляется приблизительно равное по объему количество креозотового масла, а по достижении однородности смеси – такой же объем 5 %-ного раствора хлористого цинка. Перемешивание продолжается, пока смесь не станет полностью однородной [13].

Таким образом, фракция каменноугольной смолы (креозот), как и каменноугольная смола, может быть эмульгирована и стабилизирована гидрофильными твердыми частицами.

#### Прямые эмульсии для дорожного строительства

За рубежом смесевые продукты на основе нефти и каменноугольных смол широко применяются в дорожном строительстве. Так, по ASTM D-490 классифицировано 12 марок каменноугольных смол, используемых для дорожного строительства: RT1-RT12 с возрастающей плотностью с увеличением номера марки от 1,08 до 1,16 г/см<sup>3</sup>. Марка самой плотной и самой вязкой смолы RT-12 много лет использовалась для смешивания с асфальтом. В отличие от нефтепродуктов, молекулярная структура ароматических компонентов смолы придает ей стойкость к ультрафиолетовому излучению, химическим реагентам, маслам, смазкам на основе нефтепродуктов. Также каменноугольная смола является водонепроницаемым дорожным материалом с хорошими вяжущими свойствами. Для удобства пользования в дорожном строительстве каменноугольная смола диспергируется в воде с помощью глин, эмульгаторов и химических реагентов.

В начальный период развития дорожного строительства каменноугольные эмульсии включали высокое содержание эмульгаторов на основе мыл жирных кислот, производных лигнина, глины, и были относительно нестабильны при длительном хранении. Затем в состав компаундов начали вводить диспергированную активную глину. Ее частицы играют роль бронирующего слоя и покрывают глобулы битума в водной фазе защитной пленкой, стабилизируя эмульсию; также глина может быть эмульгатором при условии содержания в своем составе не менее 40 % монмориллонита (бентониты).

Для производства эмульсий с широким интервалом вязкости и улучшенной стабильности разработан ряд композиций на основе карбоксильного полимера и нейтрализующего агента для поддержания pH от 5 до 8 ед. в количестве 0,06-1,5 % [14]. Полимер-эмульгатор должен быть водонабухаемым; наибольшее набухание карбоксилсодержащего полимера проявляется в диапазоне pH 5-8 ед. При этом наиболее предпочтительным методом диспергирования смолы в дисперсионную среду является медленное добавление смолы в водную фазу, скорость подачи смолы должна быть не выше скорости диспергации.

При эмульгировании более вязких смол (RT9-RT12) необходимо их температуру поддерживать в диапазоне 55-130 °С, а температуру воды – 55-70 °С. Когда эмульсия приготовлена, следует резко охлаждать смесь без последующего перемешивания. Менее вязкие смолы (RT1-RT8) и водная фаза могут приготавливаться при обычной температуре. Пример композиции эмульсии: 300 весовых частей воды; 4,5 части 10 %-ного раствора NaOH; 0,75 частей додецил амина и 1,5 части водонабухаемого полимера, отношение фаз смолы : вода составляет 1 : 1.

Порядок приготовления такой эмульсии следующий: водную фазу слегка перемешивают при 90 °С до загустения. Каменноугольную смолу марки RT12 нагревают до 130 °С и медленно добавляют в водный гель. Перемешивание останавливают сразу после прекращения внесения смолы, плохая стабильность эмульсии наблюдается в случае высокой скорости вращения мешалки и в случае перемешивания после окончания подачи компонентов [14].

В качестве эмульгирующего агента каменноугольной смолы в воде применяется лигнин, содержащий загуститель, например, щелочную соль карбоксиметилцеллюлозы – для обеспечения диспергируемости и снижения размеров капель. Загустители подразделяют на реагенты средней вязкости – 400-600 сПз (предпочтительный вариант), низкой (25-50 сПз) и высокой (до 2000 сПз). Пример приготовления подобной эмульсии: в 19,6 массовых частей воды диспергируется 0,4 части щелочной соли карбоксиметилцеллюлозы и 3 части лигнина. Полученная смесь усредняется с 1,08 части воды и 0,12 части каустика до получения пасты. К пасте при температуре 27-49 °С при перемешивании добавляется 50 частей смолы, нагретой до 88-99 °С. После эмульсификации происходит разбавление водой при температуре 38-49 °С с перемешиванием, количество воды составляет 25,8 частей.

При использовании коллоидной мельницы смола подается вместе с водой [15].

Если эмульсия включает добавки различного целевого назначения, то в зависимости от природы последних разработаны специальные приемы по их диспергированию. Так, водонерастворимый амин придает эмульсии каменноугольной смолы водоотталкивающие свойства. Каменноугольная смола марки RT12 нагревается до 127 °С в сосуде с мешалкой, куда добавляется смесь аминов жирных кислот таллового масла (0,6 % от массы смолы). Отдельно приготавливается глиняная суспензия: 30,7 массовых частей глины и 69 частей воды. Суспензия глины нагревается до 95 °С на водяной бане, а смесь каменноугольной смолы и амина при температуре 127 °С медленно добавляется в горячую суспензию при механическом перемешивании с частотой 2000 об/мин в течение 5 мин. Массовое соотношение между смолой и суспензией составляет 1 : 2. При перемешивании вода испаряется, поэтому порция горячей воды подается на пополнение. В результате образуется эмульсия с содержанием смолы и твердых наполнителей 53 % по массе, вязкость которой при 25 °С составляет 25000 сПз [16].

Широкое распространение получили способы эмульгирования нефтяного битума, принципы приготовления прямых эмульсий на его основе могут быть приняты во внимание при диспергировании каменноугольных смол в воде.

Для улучшения стабильности и ряда других свойств эмульсий битума в воде, полученных при эмульсификации мылами жирных кислот, разработаны различные добавки: стабилизаторы, антифризы, диспергаторы и антикоагулянты капель эмульсии и пр. Такие добавки могут включать фенолы, спирты, сахара и углеводы.

Для приготовления эмульсии битума в воде, в частности, применяют добавки диспергирующего агента (мыло) и загустителя (метилцеллюлоза). Метилцеллюлоза может быть добавлена в количестве, менее 1 % от массы всей эмульсии. Известно, что сгущение происходит при добавке метилцеллюлозы в битумные эмульсии за счет увеличения вязкости водной фазы увеличивается. Однако, при одновременном использовании омыленной смолы качестве диспергирующего агента, эмульсия характеризуется особенно высокими значениями вязкости. Это может происходить из-за осаждения метилцеллюлозы омыленными смолами. Эмульсия асфальта, характеризующаяся повышенной вязкостью и высокой стабильностью имеет следующий состав, % по массе: – асфальт 10-70; вода – 30-90; омыленная смола сосны – 0,2-2,0; метилцеллюлоза 0,01-0,10 [17].

Интересен принцип эмульгирования битумов, который применяется для получения эмульсий с уменьшенным размером капель. Для данной цели в процессе эмульсификации объемное фазовое отношение постоянно поддерживается в области максимума вязкости (при заданной температуре). Например, для нефтяных битумов такое значение вязкости составляет  $\leq 50000$  сПз (25 °С) или 3000-10000 сПз (82-88 °С). Органическая и водная фазы могут подаваться на перемешивание одновременно либо раздельно и

с увеличивающейся дозировкой [18]. При непрерывном дозировании фаз в перемешивающее устройство для повышения вязкости эмульсии увеличивают расход органической фазы. Как только вязкость эмульсии начинает уменьшаться, фиксируют расход органической фазы, а затем снижают его до величины максимальной вязкости.

Скорректировать точку максимальной вязкости в какой-то степени можно увеличением вязкости водной фазы (добавкой производных целлюлозы, протеиновых соединений, природных смол); вязкость органической фазы снижается повышением температуры или добавкой растворителя.

Наименьшее количество эмульгатора составляет не менее 0,5 % от массы эмульсии; его дозировка зависит в том числе и от его природы. Если при этом вязкость смеси максимальна, то средний размер частиц эмульсии превысит 2 мкм. При содержании эмульгатора не ниже 3 % средний размер капель эмульсии не превышает 1 мкм. В рецептурах эмульсий с применением мыл жирных кислот или органических сульфонатов количество эмульгатора может быть увеличено до 20 %. Природа эмульгатора должна обеспечивать соответствующий баланс между гидрофильной и гидрофобной группой. Если такой баланс подобран плохо, то в точке, соответствующей максимальной вязкости эмульсии, очень тяжело подобрать требуемые расходы водной и органической фаз. Напротив, при правильно выбранном балансе гидрофильной и гидрофобной групп в молекуле эмульгатора, в точке максимальной вязкости эмульсии соотношение фаз может колебаться в широких пределах. Пример состава эмульсии, % по массе: нефтяная смола – 42,9; растворитель – 21,4; очищенное талловое масло – 3,2; каустическая сода – 0,3; вода – 32,2.

Порядок приготовления эмульсии такого состава следующий: щелочь растворяется в воде и добавляется в талловое масло при перемешивании, тепло реакции разогревает смесь до 71-82 °С, через 30 мин реакция полностью заканчивается с получением нейтрального содового мыла таллового масла. Нефтяная смола нагревается до 204 °С и в нее медленно при перемешивании подается растворитель нефтяного типа (пределы кипения 149-204 °С). Полученная смесь имеет температуру примерно 149 °С, которая и должна поддерживаться при последующем эмульгировании. Смесь нефтяной смолы с растворителем медленно подается в мыло таллового масла при интенсивном перемешивании, перемешивающее устройство должно обеспечивать высокий крутящий момент при низкой скорости и охватывать весь реакционный объем. Первоначально вязкость смеси возрастет при добавлении смолы, но после внесения 25-33 % последней от общего объема вязкость начинает снижаться, показывая тенденцию к образованию эмульсии типа «вода в масле». После того, как смола диспергирована в эмульсии и процесс эмульсификации завершен, может быть добавлена дополнительная вода для соблюдения требований заказчика. Эффективность такого разбавления повышается с использованием ПИАВ [18].



#### Производство гидроизолирующих материалов для строительства

Эмульсия каменноугольной смолы в воде применяется для создания водозащитной пленки на плоских кровлях с малым наклоном. В большинстве случаев подобная эмульсия формируется за счет таких эмульгирующих агентов, как органические мыла, частицы глины, сополимеры акрило-нитрил-бутадиена, ПВХ, карбонат кальция. В качестве рецепта в литературе приводится, например, состав эмульсии «смола в воде», % по массе: каменноугольная смола – 20-60; вода – 30-60; порошок сополимера акрило-нитрил-бутадиена – 3-15; глина – 10-30. Данная эмульсия может быть приготовлена поэтапно следующим образом:

- получение смеси каменноугольной смолы, плотностью не ниже  $1160 \text{ кг/м}^3$ , и порошка сополимера акрило-нитрил-бутадиена с последующим нагревом смеси до температуры не ниже  $160^\circ\text{C}$ ;
- приготовление второй смеси (воды и глины) и нагрев ее до температуры около  $45^\circ\text{C}$ ;
- добавление первой смеси во вторую при перемешивании с получением эмульсии [19].

#### Придание текучести кислым смолкам

Эмульгирование высоковязких смол (отработанных кислых смол, нефтяных остатков и пр.) и осадков с получением прямых эмульсий позволяет придать им текучесть, возможность хранения и перекачки. При этом смолы приобретают свойства эмульсии «масло в воде», которая может разбавляться водой в широких пределах и иметь относительно низкую вязкость. Для этого готовится водная эмульсия из смолки вязкостью не ниже  $3\text{--}30 \text{ Па}\cdot\text{с}$ , воды и ПАВ, с числом гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ)  $\geq 10\text{--}12$ . Иногда в водную фазу вводят загуститель: водно-растворимый полимер (ВРП) с молекулярной массой не менее  $10000\text{--}100000$ . Для создания эмульсии необходимо, чтобы вязкость смеси (вода + ПАВ + ВРП) составила не менее  $0,1$  вязкости смолы, а в наиболее предпочтительном варианте – не менее вязкости смолы.

Пример композиции эмульсии, % по массе: органическая часть – 16; неорганические соединения – 34; вода – 50. Эмульсия содержит следующие эмульгаторы: водорастворимый полимер – 1,5 %; неионногенный ПАВ (ГЛБ – 12,5) – 2 %; анион-активный ПАВ (ГЛБ – 16) – 2 %.

Приготовление эмульсии проводится следующим образом. ВРП добавляется в воду при интенсивном перемешивании, затем в смесь добавляют ПАВ при умеренном перемешивании во избежание вспенивания. Время перемешивания составляет один час. Полученная смесь помещается в миксер с лопастной мешалкой (число оборотов –  $500 \text{ мин}^{-1}$ ), такое же массовое количество смолки добавляется семью порциями при перемешивании. Средний размер частиц эмульсии составляет  $4,0 \text{ мкм}$ , эмульсия стабильна в течении 48 ч и растворяется в 60 %-ной серной кислоте. Подвижная эмульсия имеет следующий состав, % по массе: органические соединения – 20,5; неорганические соединения – 7,0; вода+кислота – 72,5 [20].

#### Препараты для сельского хозяйства на основе масел

Каменноугольные масла ранее широко использовались в производстве ядохимикатов; вследствие их плохой растворимости в воде наиболее распространенной формой применения являются прямые эмульсии.

Концентрированная эмульсия антраценового масла (КЭАМ) представляет собой вязкотекучую жидкость светлосерого цвета. Содержит 50-60 % антраценового масла, 4-5 % сульфитного шелока и 36-39 % воды. Препарат КЭАМ разбавляется водой любой степени жесткости и в любых соотношениях. КЭАМ получают путем диспергирования антраценового масла в водном растворе сульфитного шелока в гомогенизаторах типа коллоидной мельницы. В препарате КЭАМ антраценовое масло находится в виде раздробленных капель диаметром  $< 1,5 \text{ мкм}$ , слипанию которых препятствует расположенный на их поверхности тонкий слой лигносульфоновых кислот. Оценка стабильности: 10 %-ная водная эмульсия не должна выделять масла при отстаивании в течение 24 ч. Допускается уплотнение и разжижение эмульсии, но после легкого встряхивания она должна оставаться однородной. Для опрыскивания применяют эмульсии с концентрацией 6-8 или 8-10 % от массы КЭАМ.

Для приготовления эмульсии 25 %-ный раствор сульфитного шелока подогревают до  $40\text{--}50^\circ\text{C}$  и подают в эмульсатор, представляющий собой аппарат объемом  $1,15 \text{ м}^3$  с мешалкой ( $180\text{--}200 \text{ об/мин}$ ), снабженный паровой рубашкой. Затем при перемешивании добавляют антраценовое масло, предварительно подогретое до  $50\text{--}60^\circ\text{C}$ . Масло следует добавлять медленно, со скоростью не выше  $30 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . Готовую смесь разбавляют водой и перемешивают 15-20 мин. Затем грубодисперсную КЭАМ, содержащую внутреннюю фазу в крупность 1-30 мкм, превращают в мелкодисперсную, с размером частиц менее  $1,5 \text{ мкм}$ , путем обработки в коллоидной мельнице [21].

Препарат «Креолин» является олеозолем, в состав которого входят легкосреднее масло (обесфеноленное или фенолсодержащее) – 55-60 %; канифольное мыло – 20-25 % и вода – 15-25 %. При разбавлении Креолина водой образуется эмульсия типа «масло в воде», которая и используется в сельском хозяйстве. Присутствие нафталина выше определенного порога вызывает разрушение эмульсии, а наличие кислот понижает ее стойкость вплоть до разрушения при содержании кислот более 15 %. Натриевые соли кислот при их содержании до 4-6 % повышают стойкость эмульсии, азотистые основания не влияют на стойкость эмульсии [22].

Препарат «Лизол» представляет собой раствор крезола (50 % по массе) в калийном мыле (50 % по массе); это красно-бурая жидкость, сильно вспенивающаяся при взбалтывании. Растворы в виде 3-10 % водных растворов применяют для дезинфекции [23].

### Анализ принципов формирования прямых эмульсий с участием каменноугольных смол и масел

Рассмотренные выше эмульсии, как правило, имеют соотношение фаз, близкое к 1:1. В качестве эмульгаторов применяются твердые дисперсные порошки, катионоактивные, анионоактивные, амфотерные ПАВ. Количество эмульгатора, вносимое для приготовления эмульсий, в большинстве случаев определяет стоимость процесса. Подбор рецептуры и способов смешивания направлен, помимо прочего, на минимизацию содержания эмульгатора, которое, однако, будет выше критической концентрации мицеллообразования для данного ПАВ. Прямые эмульсии каменноугольных продуктов могут стабилизироваться твердыми гидрофильными дисперсными частицами (глиной, пигментами), размер которых должен быть на порядок меньше диаметра капель эмульсии. К числу гидрофильных твердых эмульгаторов относятся такие вещества, как кремниевая кислота, свежесосажденный мел, различные высокодисперсные глины, гидроокись алюминия и пр. Такие эмульсии менее устойчивы, поэтому помимо твердых дисперсных частиц вносят различные эмульгаторы, соли электролитов и химические добавки. Для удешевления процесса получения прямых эмульсий применяют полупродукты или отходы различных производств. Такие менее эффективные эмульгаторы в рецептурах присутствуют в довольно высоких количествах. Использование покупных реагентов-эмульгаторов сопровождается увеличением количества их наименований в рецептурах, что связано с подбором их минимальных концентраций, а эффективность их действия усиливается синергизмом. Как правило, наименьшее количество эмульгатора может быть не менее 0,4 % от массы эмульсии. Если требуется повышение стабильности получаемой эмульсии, количество эмульгатора может быть увеличено. Число ГЛБ для эмульгаторов составляет  $\geq 10-12$ .

Анализ схем приготовления эмульсий показывает, что при смешивании вязких и высоковязких органических компонентов температуру подогрева увеличивают для снижения вязкости. Водная фаза также подогревается для предотвращения резкого охлаждения смеси при перемешивании. При этом водную фазу стремятся загустить и повысить ее вязкость добавкой водорастворимых полимеров. Вязкость водной фазы с добавками должна быть выше 0,1 вязкости смолы.

Высокая скорость перемешивания может привести к снижению стабильности получаемых эмульсий, такой же эффект дает перемешивание после окончания подачи эмульсий. Это, вероятно, связано с протеканием двух конкурирующих процессов – дробления дисперсной фазы (органической) и коалесценцией образующихся капель. Расход органической и водной фаз при одновременной их подаче может быть отрегулирован по максимуму вязкости получаемой эмульсии.

Для формирования эмульсий часто применяется следующая схема: в водную фазу с растворенным

эмульгатором подают органическую фазу. Образование прямых эмульсий часто протекает через получение «первичной эмульсии», которая затем разбавляется водой до требуемой концентрации.

### Библиографический список

1. Sang-Wook Park. *Effect of rheological properties on chemical absorption of carbon dioxide with MEA* / Sang-Wook Park, Tae-Young Kim, Byoung-Sik Choi, Jae-Wook Lee // *Korea-Australia Rheology Journal*. – 2004. – № 1. – Vol. 15. – P. 35-45.
2. Кудряшова Р.И. Исследование процесса очистки сточных вод на биохимической установке НТМК / Р.И.Кудряшова, Л.А.Небольсина, З.Т.Щитанова, В.И.Гадалина, А.Н.Степин, Г.И.Григорова // *Кокс и химия*. – 1983. – № 12. – С. 45-47.
3. Небольсина Л.А. Состояние и перспективы очистки сточных вод коксохимических предприятий от эмульгированных масел. Обзор / Л.А.Небольсина, О.Г.Передерий, Г.Д.Харламович, Е.К.Дербышева // *Кокс и химия*. – 1985. – № 10. – С. 28-30.
4. Павлович О.Н. Состав, свойства и перспективы переработки каменноугольной смолы / О.Н.Павлович – Екатеринбург: ГОУ-ВПО УГТУ-УПИ, 2006. – 41 с.
5. Пат. 8557138 В2 США, МКИ С 09 К 3/22. Pitch emulsions / Lisa M. Arthur (США); заявитель и патентообладатель Georgia-Pacific Chemicals LLC. – № 13/057,159; заявл. 31.07.09; опубл. 15.10.13 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.google.com.ua/patents/US8557138](http://www.google.com.ua/patents/US8557138).
6. Петленко С.В. Оценка условий экологической безопасности транспортирования и хранения углей в штабелях / С.В.Петленко, В.Е.Кошкарёв, М.А.Кошкарёв, А.Я.Еремин // *Технические науки в России и за рубежом (III): материалы междунар. заоч. науч. конф. (г. Москва, ноябрь 2012 г., VI)*. – Москва: Бук-Ведь, 2012. – С. 117-123.
7. Пат. 2514901 США. Bituminous emulsions for treatment of coal and methods of preparing the same / Charles R. Rosencranse (США); заявитель и патентообладатель Joe F. Klarer Jr. – № 60634; заявл. 17.11.48; опубл. 11.07.50 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.google.com.ua/patents/US2514901](http://www.google.com.ua/patents/US2514901).
8. Пат. 4264333 США, МКИ С 10L 5/32. Coal coating method / Alexander J. Shaw (Канада); заявитель и патентообладатель Kaiser Resources, LTD. – № 51614; заявл. 25.06.79; опубл. 28.04.79 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.google.com.ua/patents/US4264333](http://www.google.com.ua/patents/US4264333).
9. Пат. 3973971 США, МКИ C07C 37/36. Method for preparing an improved creosote wood preservative from a coal tar creosote / Nicholas P. Grego (США); заявитель и патентообладатель Koppers Company. – № 547859; заявл. 07.02.75; опубл. 10.08.76 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.google.com.ua/patents/US3973971](http://www.google.com.ua/patents/US3973971).
10. Пат. 6503306 В1 США, МКИ В2К 3/34. Composition for impregnating porous materials, preparation and use thereof / John Bernard Watkins (Australia); заявитель и патентообла-



датель Monash University Act 1958. – № 09/646585; заявл. 22.03.99; опубл. 07.01.03 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.google.com.ua/patents/US6503306](http://www.google.com.ua/patents/US6503306).

11. Пат. 5098472 C11A, МКИ C09D 5/14. Preservative composition / John B. Watkins (Australia); заявитель и патентообладатель Commonwealth Scientific & Industrial Research Organization, Koppers Australia Pty. Limited. – № 585279; заявл. 13.09.90; опубл. 24.03.92 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.google.com.ua/patents/US5098472](http://www.google.com.ua/patents/US5098472).

12. Пат. 6348089 B1 C11A, МКИ B27K 3/44. Composition and process for the protective treatment of wood / Hans-Norbert Marx (Германия); заявитель и патентообладатель Lonza AG, Impragnier Wulknitz GmbH. – № 09/680862; заявл. 06.10.00; опубл. 19.02.02 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.google.com.ua/patents/US6348089](http://www.google.com.ua/patents/US6348089).

13. Пат. 1836530 C11A. Emulsion suitable for wood preservation and process of wood preservation and product thereof / Alfred Fisher (США); заявитель и патентообладатель William G. Atwood. – № 271981; заявл. 21.04.28; опубл. 15.12.31 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.google.com.ua/patents/US1836530](http://www.google.com.ua/patents/US1836530).

14. Пат. 2972588 C11A. Stable tar in water dispersions and method for preparing same / Louis Cohen (США); заявитель и патентообладатель The B.F. Goodrich Company. – № 797880; заявл. 09.03.59; опубл. 21.02.61 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.google.com.ua/patents/US2972588](http://www.google.com.ua/patents/US2972588).

15. Пат. 2670332 C11A. Oil in water coal tar emulsion and process of making it / Paul E. McCoy (США); заявитель и патентообладатель American Bitumuls & Asphalt Company. – № 242988; заявл. 21.08.51; опубл. 23.02.54 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.google.com.ua/patents/US2670332](http://www.google.com.ua/patents/US2670332).

16. Пат. 3497371 C11A, МКИ C08H 13/00. Water insoluble amine containing bitumen emulsion / Irving B. Chang (США); заявитель и патентообладатель Allied Chemical Corporation.

– № 468912; заявл. 01.07.65; опубл. 24.02.70 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.google.com.ua/patents/US4457371](http://www.google.com.ua/patents/US4457371).

17. Пат. 2374766 C11A. Bitumen emulsion / Evert E. Mayfield (США); заявитель и патентообладатель Hercules Powder Company. – № 385134; заявл. 25.03.41; опубл. 01.05.45 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.google.com.ua/patents/US2374766](http://www.google.com.ua/patents/US2374766).

18. Пат. 3036015 C11A. Bitumen in water emulsions / Eugene E. Woodward (США); заявитель и патентообладатель Kerr McGee Oil Industries Incorporated. – № 541026; заявл. 17.10.55; опубл. 22.05.62 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.google.com.ua/patents/US3036015](http://www.google.com.ua/patents/US3036015).

19. Пат. 6979705 B2 C11A, МКИ C 09D 195/00. Water based coal tar emulsions / Donald L. McDowell (США); заявитель и патентообладатель W.P. Hickman Systems Inc. – № 10/796,258; заявл. 09.03.04; опубл. 27.12.05, / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.google.com.ua/patents/US6979705](http://www.google.com.ua/patents/US6979705).

20. Пат. 6245216 B1 C11A, МКИ C10G 17/00. Method for fluidizing tars / Philip Dean Hill (США); заявитель и патентообладатель Rhodia Inc. – № 08/802742; заявл. 20.02.97; опубл. 12.06.01 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.google.com.ua/patents/US6245216](http://www.google.com.ua/patents/US6245216).

21. Берим Н.З. Практикум по химической защите растений / Н.З.Берим, Р.Е.Соколовская. – Л.: Колос, 1965 – 192 с.

22. Пац Б.М. Эмульгирование каменноугольных масел / Б.М.Пац // Кокс и химия. – 1964. – №3. – С.19-22.

23. Шерешевский А.И. Химические товары. Справочник. Ч.1 / А.И.Шерешевский, Т.П.Унаниян, Г.Я.Бахаровский / [под общ. ред. И.Г.Молоткова]. – М.: Госхимиздат, 1961. – 647 с.

Рукопись поступила в редакцию 19.01.2016

## THE FORMATION OF DIRECT EMULSIONS ON THE BASE OF COAL TAR

© Pasternak A.A. (PJSC “AVDIIVKA COKE”), Bannikov L.P., PhD in technical sciences, Nesterenko S.V., PhD in technical sciences, Smirnova A.V. (SE “UKHIN”)

*Direct emulsions as opposed to reverse ones, have specific characteristics, such as low viscosity, ability to be diluted with water in broad ranges and others. Aimed formation of direct emulsions allows obtaining a series of products based on coal tar. The analysis of the compositions and methods of preparation of direct emulsions prepared with the participation of products and intermediate product was made. The limits of the ratio of the organic and aqueous phases, types of emulsifiers, temperature of heating components, the order of mixing the components were established.*

Keywords: direct emulsion, coal tar, emulsifier, homogenization.

