

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПРЯМЫХ ЭМУЛЬСИЙ С УЧАСТИЕМ ПРОИЗВОДНЫХ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ© А.А. Пастернак¹*ПАО «Авдеевский КХЗ», 860066, г. Авдеевка, проезд Индустриальный, 1, Украина*Л.П. Банников²*Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина*Н.П. Скрипченко³, к.т.н.*ПАО «Авдеевский КХЗ», 860066, г. Авдеевка, проезд Индустриальный, 1, Украина*С.В. Нестеренко⁴, А.В. Смирнова⁵*Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина*¹ Пастернак Александр Александрович, главный инженер, e-mail: Aleksandr.Pasternak@akhz.com.ua² Банников Леонид Петрович, канд. техн. наук, зав. хим. отделом, e-mail: ukhinbannikov@gmail.com³ Скрипченко Николай Павлович, канд. техн. наук, начальник технического отдела, e-mail: nikolaj.scripchenko@akhz.com.ua⁴ Нестеренко Сергей Викторович, канд. техн. наук, ведущ. научный сотрудник, e-mail: nester.hnamg@mail.ru⁵ Смирнова Анна Владимировна, научный сотрудник, e-mail: pokhylko.anna.v@gmail.com

Применение прямых эмульсий на основе каменноугольных продуктов позволяет сохранить основные свойства органической фазы и повысить текучесть системы. Рассмотрено влияние типа и концентрации эмульгаторов, числа гидрофильно-липофильного баланса, солевого содержания, плотности и поверхностного натяжения водной фазы, вязкости и поверхностного натяжения органической фазы, температуры, факторов перемешивания, порядка внесения реагентов на приготовление прямых эмульсий на основе каменноугольной смолы и ее полупродуктов.

Ключевые слова: прямая эмульсия, водная фаза, органическая фаза, эмульгируемость, стабильность.

По вопросам образования и способов разрушения обратных эмульсий («вода в смоле») в специальной литературе имеются многочисленные исследования, посвященные проблеме отстаивания каменноугольной смолы для получения качественного продукта [1-4]. Что касается обратных эмульсий («смола в воде»), отдельные исследования посвящены очистке сточных вод и эмульгированию жидких полупродуктов с целью их утилизации [5-7].

В то же время прямые эмульсии могут найти место в качестве технологических сред в абсорбционных и промывочных процессах [8]. Так, для промывки газового пространства ПГХ применяют водосмоляные эмульсии, состав которых (30-55 % смолы, 70-45 % воды) указывает на их вероятную принадлежность к обратным эмульсиям. Однако, согласно [9], альтернативный состав промывной жидкости ПГХ (6-10 % смолы), характерен для прямых эмульсий.

Поверхностные свойства полупродуктов коксохимического производства исследовались с целью придания им подвижности для дальнейшей утилизации [7]. В них, по предположению авторов, содержатся различные ПАВ, которые и выступают эмульгаторами эмульсии типа «масло в воде». Исследования проводились в кислых и щелочных средах, устойчивые эмульсии получались с концентрацией масляной фазы 40-66 %. Агрегативная устойчивость эмульсий оценивалась дисперсионным анализом. Максимум дисперсности соответствует диаметру капель 3,5 мкм. Установлена зависимость стабилизирующего действия эмульгатора от величины pH. Наиболее стойкие эмульсии образовывались при участии пиридиновых оснований и кубовых остатков ректификации в кислой среде.

Приведенные в статье [7] данные показывают, что в каждой из 8-ми рецептур эмульсии содержалось от двух до четырех полупродуктов масляной фазы, а именно: кислой смолки сульфатного отделения, кислой смолки ректификации, масел очистных сооружений, полимеров бензольного отделения, кубовых остатков ректификации бензола, легких и тяжелых пиридиновых оснований. Данные полупродукты являются сами по себе многокомпонентными смесями, большая часть компонентов которых неидентифицирована. Водная фаза в каждом из образцов эмульсии содержала смесь сепараторной воды смолперерабатывающего цеха, щелочной воды ректификации бензола, аммиачной воды и воды, вносимой масляной фазой. В такой сложной смеси затруднительно выделить вещество, которое является эффективным эмульгатором.

Выполненный нами анализ показал, что агрегативная устойчивость эмульсий, оцениваемая по содержанию дисперсной фазы класса 0,0-3,5 мкм, повышается с содержанием нерастворимых в толуоле веществ в эмульсии. По нашему мнению, в «кислых» средах эмульгатором могут быть продукты взаимодействия кислых смол с пиридин-содержащими компонентами, а в щелочной среде эмульгатор образуется за счет нейтрализации кислых смол.

Таким образом, по нашему предположению, в полупродуктах коксохимического производства содержатся составные части эмульгаторов, а не сами эмульгаторы, как таковые. Например, если в сточной воде присутствуют органические жидкие вещества (масла, бензол и пр.) и нет компонента-эмульгатора, то стойкие эмульсии обычно не образуются, а процесс очистки сточных вод сводится к обезмасливанию, а не к разрушению эмульсий [10]

Вышеприведенные данные показывают актуальность формулирования принципов получения прямых эмульсий на основе продуктов и полупродуктов каменноугольной смолы.

Для получения эмульсии с заданными свойствами необходимо учитывать:

- характеристики водной фазы;
- характеристики органической фазы: для каменноугольной смолы и ее фракций возможно использование таких параметров, как средняя температура кипения 50-ти % отгона, плотность, вязкость, молекулярный вес и т.д.;
- характеристики эмульгатора: число гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), тип, структура.

На формирование эмульсии влияют также количественное соотношение фаз (водная/органическая), количество добавляемого эмульгатора, параметры процесса перемешивания компонентов эмульсии.

В качестве примера приведем перечень переменных при исследовании процесса получения эмульсии, приведенный в [11]:

- концентрация ПАВ;
- число ГЛБ;
- содержание стабилизатора;
- солесодержание воды;
- число оборотов мешалки;
- режим перемешивания: непрерывный или прерывистый;
- объем загрузки.

В приведенных данных отсутствуют характеристики масляной фазы, которые влияют на формирование и стабильность эмульсий.

Влияние концентрации эмульгатора. Эмульгатор имеет полярную и неполярную группу, из-за этого он не может полностью раствориться в смоляной или в водной фазе. Поэтому он находится на поверхности их раздела и способствует увеличению ее кинетической стабильности. Второй особенностью поверхности активных веществ является способность к самоассоциации, то есть образованию мицелл при так называемом критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Исходя из этого, считать эмульгаторами отдельные полупродукты коксохимического производства, например, пиридиновые основания и кубовые остатки ректификации [7] неправомерно, т.к. на самом деле эмульгаторами являются образующиеся при подкислении частично водорастворимые соли. Считается, что эмульгатор должен понижать поверхностное натяжение эмульсий, которые приготавливают перемешиванием, до 5 дин/см, и до 0,5 дин/см для эмульсий, не требующих интенсивного перемешивания [17]. Нижний предел содержания эмульгатора в рецептуре прямой эмульсии должен быть выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ), и для большинства прямых эмульсий составляет около 0,1 % по массе. Верхний предел содержания эмульгатора определяется как пределом его эффективного использования, так и стоимостью. Увеличение содержания эмульгатора выше 5 % обычно не способствует росту стабильности эмульсий; на практике используют интервал 0,2-3,0 % по массе. Часто для удешевления композиции применяют смесь нескольких эмульгаторов. Нехватка эмульгатора в композиции снижает степень дисперсности эмульсии, что приводит к снижению ее стабильности.

При введении небольшого количества эмульгатора поверхностное натяжение резко уменьшается, однако при дальнейшем росте концентрации эмульгатора этот показатель изменяется незначительно. По мере увеличения концентрации эмульгатора процесс образования эмульсии происходит более легко, возрастает ее стабильность, а размер капель уменьшается; при этом возра-

стане концентрации эмульгатора выше своей оптимальной величины уже не улучшает стабильность эмульсии и не дает мелких капель [17].

Для каждого эмульгатора, применяемого для эмульгирования конкретного масла или смолы, можно установить оптимальные соотношения. Обзор патентной литературы показывает, что в рецептурах прямых эмульсий с использованием продуктов на основе каменноугольной смолы, минимальная массовая доля эмульгатора реагента составляет порядка 0,4-2,0 %. При использовании в качестве эмульгатора полупродуктов прочих производств, содержащих ПАВ не в концентрированном виде, содержание таких полупродуктов в эмульсии может достигать 20 % и выше.

Наиболее важным свойством эмульгатора является его растворимость в обеих фазах, и, в случае твердого эмульгатора, – его смачиваемость.

Влияние числа ГЛБ эмульгатора. Для формирования прямой эмульсии средство эмульгатора к маслу или к воде должно иметь определенное значение, выражаемое числом ГЛБ. Известно, что для того чтобы получить прямую эмульсию, необходимо, чтобы эмульгатор был гидрофильным, т.е. хорошо растворялся в воде и образовывал на капельках масла прочную структурированную оболочку. Число ГЛБ эмульгатора прямых эмульсий в общем случае составляет 8-18 единиц. Например, чтобы заэмульгировать бензол или толуол в воде, ГЛБ эмульгатора должно составлять 15 единиц.

Обзор патентной литературы показывает, что число ГЛБ для эмульгирования продуктов на основе каменноугольных смол составляет $\geq 10-12$, а для придания текучести кислым смолам – 12,5-16,0 единиц.

Характеристика водной фазы. Увеличение вязкости водной фазы уменьшает коэффициент диффузии капель, что способствует снижению частоты взаимного контакта капель и их скорости коалесценции; при этом стабильность эмульсии повышается. Скорость движения капель в эмульсии пропорциональна разности плотностей фаз и обратно пропорциональна вязкости сплошной фазы, поэтому для стабильности эмульсий необходима высокая вязкость сплошной фазы и малая разница между плотностями фаз. Для повышения вязкости водной фазы применяют ввод загустителей. Например, для получения прямых эмульсий каменноугольных смол для дорожного строительства в качестве загустителя применяют щелочную соль карбоксиметилцеллюлозы.

Снижение разности плотностей между водной и органической фазой увеличивает стабильность эмульсии. При приготовлении прямой эмульсии креозота для пропитки древесины применяют 5 %-ый раствор хлорида цинка.

Поверхностное натяжение воды газосборниковой цикла, содержащей связанные соли аммония, выше поверхностного натяжения бессолевой воды (см. табл.).

Поверхностное натяжение, 10^3 н/м

Температура, °С	20	40	60	80
газосборниковой воды [18]	79,27	76,11	72,75	69,18
воды (бессолевой) [19]	72,75	69,55	66,17	62,6

Из этого следует, что использование для создания прямой эмульсии газосборниковой воды вместо практически бессолевой холодильниковой воды сопровождается большей затратой энергии на эмульгирование. Так, для приготовления прямых эмульсий из эмульсолов применяется вода с жесткостью не выше 0,5 мг-экв/л [14].

Характеристика органической фазы. Исследования влияния природы нефтяного сырья на образование эмульсий показывают, что чем больше ароматических соединений содержится в базовом масле, тем лучше его эмульгируемость [12]. Исходя из этого, от продуктов каменноугольной смолы следует ожидать хорошей эмульгируемости.

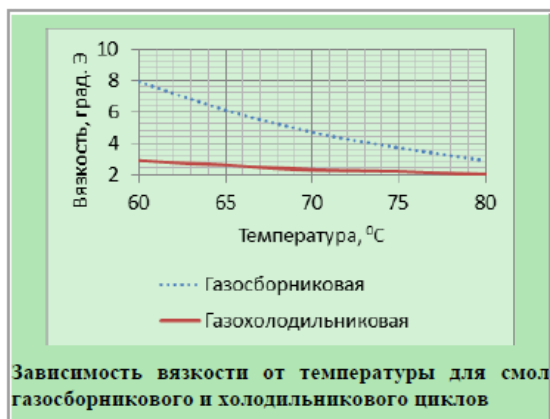
При формировании прямой эмульсии вязкость органической фазы должна быть средней: стабильность концентрированной эмульсии улучшается с применением более вязких масел (не менее 54 сСт при 38 °С).

Но при чрезмерной вязкости раздробление органической фазы в воде ухудшается [13].

Интересно, что для коррекции вязкости масляной фазы применяется смешение маловязких продуктов с высоковязкими, однако стабильность полученной прямой эмульсии невысока. Для изготовления смазочно-охлаждающей жидкости, принадлежащей к системе «масло в воде», вязкость органической фазы должна находиться в интервале 10-58 сСт (50 °С). С увеличением вязкости масел диспергируемость и стабильность ухудшаются [14].

На рис. представлена характеристика вязкости газосборниковой и газохолодильниковых смол [15].

Пользуясь данными [14], с учетом примерного соответствия требуемой вязкости органической фазы интервалу значений 2,5-9,0 мПа·с (50 °С), можно предположить, что лишь холодильниковая смола соответствует требованиям по оптимальной вязкости для образования прямой эмульсии.



Зависимость вязкости от температуры для смол газосборникового и холодильничкового циклов

Исследование влияния вязкости масляной фазы на свойства прямых эмульсий для дорожного строительства показало, что из менее вязких битумов получаются более высокодисперсные и однородные эмульсии. Фактор вязкости масла в момент приготовления корректируется температурой, например, более вязкий битум для улучшения диспергируемости необходимо подогреть до более высокой температуры. С уменьшением вязкости масляной фазы уменьшается их полидисперсность, что приводит к повышению их седиментационной устойчивости [16].

Таким образом, смолы меньшей вязкости эмульгируются легче, чем более вязкие, из менее вязких масел получаются устойчивые эмульсии, а для концентрированных эмульсий необходима немного более высокая вязкость масел. По мере увеличения молекулярной массы продуктов разгонки каменноугольной смолы их вязкость увеличивается, что должно быть принято во внимание при приготовлении прямых эмульсий [1].

Поверхностное натяжение для облегчения эмульгирования должно быть минимальным, так как оно отражает величину энергии, затрачиваемую на образование новой поверхности. Известно, что с увеличением молекулярной массы фракций смолы, поверхностное натяжение увеличивается [1]. С этой точки зрения, газосборниковая смола должна эмульгироваться с большей затратой энергии, чем холодильничковая.

Влияние температуры. Изменение температуры влияет на природу и физико-химические свойства системы: вязкость межфазной пленки, межфазное поверхностное натяжение, относительную растворимость эмульгирующего агента в фазах, давление паров, вязкость фаз, термический коэффициент диффузии.

Поэтому температура оказывает на формирование эмульсии существенное воздействие: при ее увеличении уменьшается вязкость и поверхностное натяжение, и эмульгирование происходит легче. На практике, значи-

тельное повышение или понижение температуры ведет к коагуляции частиц и ухудшению качества эмульсии. Значительные колебания температур приводят к существенным изменениям, прямая эмульсия может быть инвертирована в обратную или разрушена.

Фактор перемешивания. Размер капелек зависит также от величины энергии, которая затрачена на измельчение дисперсной фазы. Дисперсность эмульсии зависит от мощности диспергирования, ее продолжительности, а также от процессов разрушения эмульсии, когда приготовление закончено.

Размер дисперсной фазы влияет на скорость коалесценции капель: чем ниже размер капель, тем выше стабильность эмульсии. Эмульсия с узким интервалом распределения капель по крупности более стабильна, чем с широким интервалом распределения при одном и том же среднем размере капель.

Большую устойчивость эмульсии получают в результате гомогенизации, т. е. при дополнительном механическом воздействии на готовую эмульсию. При гомогенизации не только повышается дисперсность эмульсии, но и снижается ее полидисперсность, однако увеличение продолжительности перемешивания сверх оптимального не улучшает качество эмульсии.

При нормальных условиях эмульгирования средние размеры капель уменьшаются очень быстро, в течение нескольких секунд, и постепенно достигают предельного значения за 1-5 мин. В начальный период времени преобладает диспергирование, а затем превалирующим процессом становится коалесценция. После нескольких минут наступает равновесие, при котором скорость диспергирования становится равной скорости коалесценции.

Существенное влияние на свойства эмульсии оказывает интенсивность перемешивания. Как правило более быстрое перемешивание дает лучшие эмульсии. Поверхность капель возрастает при увеличении скорости вращения и соотношения диаметра мешалки к внутреннему диаметру смесителя: все это соответствует более длительному перемешиванию жидкости.

Порядок смешения реагентов. Существуют различные способы введения одной фазы в другую:

- масло и вода вводятся в смеситель одновременно;
- масло вводится в воду;
- вода вводится в масло.

Очевидно, что прямая эмульсия легче всего получается при добавлении масла в массу воды.

Различают следующие способы введения эмульгатора при получении прямой эмульсии:

1. Введение эмульгатора в воду; затем при перемешивании добавляется масло;

2. Эмульгатор растворяется в масляной фазе; затем добавляют воду. Добавление воды должно быть продолжено вплоть до обращения фаз, либо масло следует вводить малыми количествами в воду. Установлено, что для получения прямой эмульсии данный способ дает хорошие эмульсии, капли получаются достаточно малыми и одинаковыми по размеру;

3. Способ с образованием мыла на поверхности раздела фаз. Одна составная часть эмульгатора – жирная кислота – растворяется в масле, а другая часть – щелочная – в воде. Когда две фазы соединяются, на поверхности их раздела образуется мыло, создавая устойчивую эмульсию;

4. Способ прерывистого введения: воду и масло добавляют к эмульгатору периодически, малыми порциями. Этот способ получил распространение в парфюмерной и пищевой промышленности [17].

Прямую эмульсию в лаборатории часто получают с использованием стадии приготовления первичной эмульсии, которую затем разводят необходимым количеством воды до нужной концентрации. Применяются три варианта смешивания реагентов:

- (эмульгатор + масло) + вода;
- (эмульгатор + вода) + масло;
- эмульгатор + (вода + масло).

Первичную эмульсию разбавляют необходимым количеством воды осторожно, иначе наступает разрушение или обращение фаз эмульсии. Способ приготовления прямой эмульсии через первичную применяется также для каменноугольной смолы и креозота [20].

Выводы

Каменноугольные продукты могут являться дисперсной фазой прямых эмульсий, что позволяет им сохранять основные физико-химические свойства органической фазы, но с гораздо меньшей вязкостью.

Сформулированы технологические принципы получения прямых эмульсий с учетом имеющегося опыта использования как каменноугольных смол, так и продуктов нефтепереработки.

Для промывки газового пространства ПГХ прямой эмульсией энергетически выгодно использовать маловязкую холодильниковую смолу и конденсат ПГХ. Использование газосборниковой смолы предполагает ее нагрев до более высоких температур для компенсации повышенной вязкости.

Библиографический список

1. Справочник коксохимика. В 6-ти томах. Том 3. Улавливание и переработка химических продуктов коксования [Под ред. Е.Т.Ковалева]. – Харьков: Издательский Дом «ИНЖЭК», 2009. – 450 с.

2. Гоголева Т.Я. Химия и технология переработки каменноугольной смолы / Т.Я.Гоголева, В.И.Щустиков. – М.: Металлургия, 1992. – 256 с.

3. Зеленский В.В. Интенсификация процессов разделения водосмоляных эмульсий / В.В.Зеленский, В.И.Фиглинов, Л.П.Банников, В.В.Карчакова // Кокс и химия. – 2014. – № 4. – С. 38-42.

4. Банников Л.П. Формирование, физико-химические свойства, возможности использования и интенсификация разрушения эмульсий на основе каменноугольной смолы и конденсата коксового газа / Л.П.Банников, В.И.Щустиков, А.А.Пастернак, Скрипченко Н.П., Клеиня Г.Г. // Углехимический журнал. – 2015. – № 3 – С.37-43.

5. Королев Ю.Г. Очистка сточных вод от эмульгированных масел и смол / Ю.Г. Королев, Г.В. Терпугов, А.И. Осипов // Кокс и химия. – 1989. – №5. – С. 52-54.

6. Небольсина Л.А. Состояние и перспективы очистки сточных вод коксохимических предприятий от эмульгированных масел (Обзор) / Л.А. Небольсина, О.Г. Передецкий, Г.Д. Харламович, Е.К. Дербяшева // Кокс и химия. – 1985. – №10. – С. 28-30.

7. Юркина Л.П. Эмульгирующая способность смесей поверхностно-активных веществ / Л.П. Юркина, Л.А. Исаенко, А.А. Керн // Вопросы технологии улавливания и переработки продуктов коксования М.: Металлургия. Тематич. отрасл. сб. – 1977. – № 6. – С.89-93

8. 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.

9. Крячук В.М. Первичное охлаждение коксового газа. Его очистка от смолистых веществ и нафталина на электрофильтрах / В.М. Крячук, В.Г. Ольхов, Н.Н. Лутухин, В.И. Экзюс // Кокс и химия. – 2006. – №12. – С.19-21.

10. Пушкарев В.В. Физико-химические особенности очистки сточных вод от ПАВ / В.В. Пушкарев, Д.И. Трофимов // М.: Химия. – 1975. – 144с.

11. Carlos Javier Morales Henriquez W/O Emulsions: formulation, characterization and destabilization / Dissertation/ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.researchgate.net/publication/283378697_WO_Emulsions_for_mulation_characterization_and_destabilization.

12. Горбунова А.М. Влияние углеводородного состава высоковязких нефтяных масел на их деэмульгирующие свойства / А.М. Горбунова, Л.Н. Багдасаров, Б.П. Тонконогов // Технологии нефти и газа. – 2014. – № 6. – С.14-17.

13. Пат. 2765255 США. Insecticidal emulsion concentrates / Thomas Swarbrick (США); заявитель и патентообладатель Shell Development Company. – № 299725; заявл. 18.07.52; опубл. 02.10.48, режим доступа к пат. : www.google.com.ua/patents/US2765255.

14. Оуер Р.Н. Производство и применение смазочно-охлаждающей жидкостей / Р.Н. Оуер // М.: Госпоттехиздат, 1963. – 226 С.

15. Чуицев В.М. Влияние температурного режима на обезвоживание каменноугольной смолы в отстойниках / В.М. Чуицев, З.Г. Селиванова, А.В. Худокормова // Кокс и химия. – 1988. – №6. – С.35-37
16. Ляпина А.И. Зависимость дисперсности битумных эмульсий от вязкости исходных битумов / А.И. Ляпина, И.А. Плотникова // М.: СОЮЗДОРНИИ. – 1974. – Сб.2. – С.22-31.
17. Абрамзон А.А. Эмульсии / Под ред. А.А. Абрамзона. - Л.: Химия, 1972. - 447с.
18. Стерн А.Д. Физико-химические свойства многокомпонентных растворов «связанных» солей аммония / А.Д. Стерн, В.Г. Назаров, В.Г. Вишнев // Кокс и химия. – № 11. – 1990. – С.26-27.
19. Справочник химика, том первый М.: Химия. - 1966. - 1072С.
20. Пат. 1700581 C11A. Emulsification of tar, bitumen, creosote, petroleum, heavy oils, and the like / Wilfried Ernest Billingham (Англия). – № 70700; заявл. 27.11.24; опубл. 29.01.29, [Электронный ресурс] – Режим доступа: режим доступа к пат. : www.google.com.ua/patents/US1700581.

Рукопись поступила в редакцию 15.02.2016

TECHNOLOGICAL PRINCIPLES OF DIRECT EMULSIONS FORMATION WITH COAL TAR PRODUCTS

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

The application of direct emulsions on the basis of coal products preserves the basic properties of the organic phase and increase the fluidity of the system. The influence of the type and concentration of emulsifier, HLB number, salinity, density, surface tension of the aqueous phase, the viscosity and surface tension of the organic phase, temperature, mixing factors, the order of the reagents adding while the preparation of direct emulsions based on coal tar and its intermediates, were investigated.

Keywords: direct emulsion, the aqueous phase, the organic phase, emulsification, stability.
