

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Л. П. Банніков, Д. В. Мірошніченко, О. Л. Борисенко

**ОСНОВИ РЕАГЕНТНОГО ЗНЕВОДНЕННЯ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ
СМОЛИ**

Монографія

*Рекомендовано Вченою радою
Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут»*

Харків –2025

УДК 662.7

Б 12

Рецензенти:

Гринишин О. Б., доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів.

Бойченко С. В., доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри автоматизації електротехнічних та мехатронних комплексів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ.

Старовойт А. Г., доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри металургійного палива та вогнетривів, Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро.

*Публікується за рішенням Вченої ради НТУ «ХПІ»
(протокол № 13 від 25 грудня 2025 року)*

Банніков Л. П.

Б 12 Основи реагентного зневоднення кам'яновугільної смоли : монографія / Л. П. Банніков, Д. В. Мірошніченко, О. Л. Борисенко. – Харків : НТУ «ХПІ», 2025. – 323 с.

ISBN 978-617-05-0583-5

У монографії викладено наукові основи впливу на чинники обводнення кам'яновугільної смоли, а також способи підвищення плинності смоли з високим ступенем піролізу та розроблено фізико-хімічні засади застосування реагентів для інтенсифікації процесу зневоднення в умовах традиційного коксохімічного виробництва України.

УДК 662.7

© Банніков Л. П., Мірошніченко Д. В.,
Борисенко О. Л., 2025

© НТУ «ХПІ», 2025

ISBN 978-617-05-0583-5

ЗМІСТ

	Стор.
Передмова	7
РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ СУЧАСНИХ УЯВЛЕНЬ ЩОДО ОСОБЛИВОСТЕЙ УТВОРЕННЯ ТА РЕАГЕНТНОГО РУЙНУВАННЯ ЕМУЛЬСІЙ НА ОСНОВІ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ	9
1.1 Особливості формування кам'яновугільної смоли у аспекті впливу на її подальше обводнення	9
1.2 Труднощі, особливості і розвиток процесів відстоювання смоли кам'яновугільної у виробничих умовах	16
1.3 Аналіз теорії та практики реагентного руйнування емульсій «вода у маслі»	24
1.3.1 Вибір реагентів для руйнування емульсій	24
1.3.2 Порівняння особливостей реагентного зневоднення важких нафт і високопіролізованих смол	26
1.3.3 Використання композиційних деемульгаторів	29
1.4 Вплив полярності та стабілізаторів на стійкість і руйнування емульсій	33
1.4.1 Вплив мінерального складу води на стійкість емульсій	37
1.5 Утворення агрегатів асфальтенів у нафтовому середовищу	39
ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 1	41
РОЗДІЛ 2 ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПЕРВИННИХ МАТЕРІАЛІВ	45
2.1. Методи визначення характеристик конденсатів летких продуктів коксування	45
2.2 Матеріали, що використовувалися для досліджень	51
РОЗДІЛ 3 ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ЕМУЛЬСІЙ НА ОСНОВІ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИХ СМОЛ	54
3.1 Причини формування смол різного ступеню піролізованості з огляду на стійкість утворених емульсій	54
3.1.1 Максимальне виробництво смоли	56
3.1.2 Зниження виробництва смоли	61
3.1.3 Період падіння виробництва смоли	65
3.2 Оцінка гідрофільності смол різного ступеня піролізованості	75
3.3 Оцінка полярності складових емульсій на основі кам'яновугільної смоли	81

3.4 Стабілізація емульсій дисперсними частинками	96
3.5 Вплив мінерального складу частинок вугілля на стабілізацію емульсій	103
3.6 Вплив солевмісту барильєтної води на стабілізацію емульсії	111
3.7 Формування прямих емульсій	120
ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 3	126
РОЗДІЛ 4 ОСОБЛИВОСТІ РЕОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК СМОЛИ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ У АСПЕКТІ ЇЇ ЗНЕВОДНЕННЯ	130
4.1. Узгодження та інтерпретація коефіцієнтів температурної залежності в'язкості кам'яновугільної смоли	130
4.2 Прогноз значення в'язкості при змішуванні та розбавленні смол, що здійснюється для поліпшення відстоювання	145
4.2.1 Реологічна поведінка смоли при змішуванні з холодильною смолою для поліпшення відстоювання	145
4.2.2 Розбавлення кам'яновугільної смоли антраценовою фракцією	156
4.3 В'язкість малопіролізованих кам'яновугільних смол та відхилення від прогнозних величин	161
4.4 В'язкість смоли середнього ступеня піролізованості залежно від компонентного складу	167
4.5 В'язкість важких кам'яновугільних смол з точки зору гранулометричного складу нерозчинних у хіноліні частинок	175
ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 4	191
РОЗДІЛ 5 НАУКОВІ ОСНОВИ РЕАГЕНТНОГО РУЙНУВАННЯ ЕМУЛЬСІЙ ТИПУ «ВОДА У КАМ'ЯНОВУГІЛЬНІЙ СМОЛІ»	196
5.1. Вибір та особливості використання деемульгатора “ПМ” для зневоднення емульсій кам'яновугільної смоли	196
5.1.1 Характеристика поверхневої активності	196
5.1.2 Обґрунтування вибору деемульгатора “ПМ” та порівняння його з аналогами	205
5.2. Поліпшення реагентного зневоднення важкої кам'яновугільної смоли запровадженням добавки до основного деемульгатора	210
5.3 Поліпшення реагентного зневоднення кам'яновугільної смоли за допомогою композиційних реагентів–зневоднювачів важких нафт	223
5.3.1 Емульсія важких смол	228
5.3.2 Емульсія легких смол	233

5.3.3	Полярність стабілізаторів емульсій	235
5.3.4	Роль мінеральної частини вугільних частинок	237
5.3.5	Ефективність деемульгуючих композицій	239
5.4	Оцінка ефективності деемульгаторів для зневоднення кам'яновугільної смоли за величиною зниження її в'язкості	242
	ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 5	252
РОЗДІЛ 6	ПРАКТИЧНЕ ВПРОВАДЖЕННЯ МЕТОДУ РЕАГЕНТНОГО ЗНЕВОДНЕННЯ СМОЛИ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЇЇ ЯКОСТІ НА КОКСОХІМІЧНИХ ПІДПРИЄМСТВАХ УКРАЇНИ	256
6.1	Методичні рекомендації щодо встановлення причин погіршення відстоювання смоли у відділенні конденсації коксохімічного підприємства	256
6.2	Застосування деемульгатора «ПМ 1441» для відстоювання кам'яновугільної смоли у відділенні конденсації та складі смоли ПАТ "Алчевськкокс"	258
6.3	Застосування деемульгатора «ПМ 1441» і «ОС–25» для відстоювання кам'яновугільної смоли у відділенні конденсації і складі смоли на ПРАТ "Запоріжкокс"	260
6.4	Застосування деемульгатора «ПМ 1441» для відстоювання кам'яновугільної смоли на складі смоли ПАТ "Євраз ДМЗ ІМ. ПЕТРОВСЬКОГО	265
6.5	Застосування деемульгатора «ПМ 1441» для відстоювання кам'яновугільної смоли у відділенні конденсації та складі смоли на ПРАТ "Южкокс"	269
6.6	Застосування деемульгатора «ПМ 1441» для відстоювання кам'яновугільної смоли у відділенні конденсації ЦУ–2 на ПРАТ "АКХЗ"	272
6.7	Дослідно–промислові випробування з реагентного зневоднення з подачею антраценової фракції у відділенні конденсації цеху уловлювання №2 ПРАТ "АКХЗ"	276
6.8	Розрахунок економічного ефекту від застосування деемульгатора для часткового зневоднення важкої смоли	279
	ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 6	281
	ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	284
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	289

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

НДР – наукова дослідна робота;

ЦУ – цех уловлювання хімічних продуктів коксування;

ПРАТ – приватне акціонерне товариство;

КХП – коксохімічне підприємство (виробництво);

КБ – коксова батарея;

ПГХ – первинний газовий холодильник коксового газу;

СПЦ – смолопереробний цех;

АФ – антраценова фракція кам'яновугільної смоли;

ГЛБ – гідрофільно ліпофільний баланс;

RSN – індекс відносної розчинності;

AARD – середнє абсолютне відносне відхилення;

DIPPR – проектний інститут фізичних властивостей;

ТІ (або α -фракція) – компоненти групового складу кам'яновугільних смол і пеків, речовини, нерозчинні у толуолі;

QI (або α_1 -фракція) – речовини, нерозчинні у хіноліні;

β -фракція – речовини, нерозчинні в ізооктані (петролейному ефірі);

γ -фракція – речовини, розчинні в ізооктані (петролейному ефірі);

ІЧ (IR) – інфрачервона зона спектру;

R^2 – коефіцієнт детермінації;

K – коефіцієнт кореляції;

ККМ – критична концентрація міцелоутворення;

ПАР – поверхнево активна речовина;

ПАВ – поліциклічні ароматичні вуглеводні;

ОЖК – оксигетильована жирна кислота;

ЕО/ПО – етиленоксид/пропіленоксид;

Еа – енергія активації.

ПЕРЕДМОВА

Кам'яновугільна смола є одним із основних побічних продуктів високотемпературного коксування і за обсягом утворення посідає третє місце серед продуктів переробки вуглецевої сировини. Вона становить важливу складову економічного потенціалу коксохімічних підприємств і в переважній більшості випадків спрямовується на подальшу переробку різної глибини. Рациональне та кваліфіковане використання смоли можливе лише за умови дотримання встановлених фізико-хімічних і технологічних нормативів, які регламентують її якість.

Вихід і властивості кам'яновугільної смоли визначаються як характеристиками вихідної вугільної шихти, так і параметрами ведення процесу коксування. За своєю природою смола являє собою в'язку багатокомпонентну поліевтектичну дисперсну систему, у якій присутні колоїдні та субмікронні частинки речовин, нерозчинних у хіноліні, найтонші включення коксу, мінеральні частинки та краплі води.

Склад і структура кам'яновугільної смоли значною мірою залежать від властивостей вугільної шихти та режимів коксування, які, своєю чергою, визначаються вимогами до якості основного продукту — металургійного коксу, а також поточним технічним станом коксових печей. За цих умов цілеспрямоване регулювання характеристик смоли шляхом варіювання сировинних або температурно-часових параметрів процесу є практично обмеженим. Водночас економічні чинники та необхідність адаптації до змін у сировинній базі зумовлюють постійну оптимізацію марочного складу вугілля та режимних параметрів, що неминуче супроводжується коливаннями виходу і якості хімічних продуктів коксування, насамперед кам'яновугільної смоли.

Однією з найбільш гострих проблем, з якою нині стикаються цехи уловлювання та перероблення продуктів коксування, є зростання ступеня піролізованості кам'яновугільної смоли. Це проявляється підвищенням її густини, збільшенням вмісту твердої дисперсної фази, погіршенням відстоюваності та

формуванням стійких водосмоляних емульсій. У таких умовах суттєва частина цінних компонентів втрачається для подальшої кваліфікованої переробки та отримання високоліквідної продукції — сировини для виробництва електродних пеків, технічного вуглецю, поглинальних олив, фенольних і нафталіновмісних концентратів.

Кардинальне усунення зазначених негативних явищ можливе шляхом глибокої реконструкції відділень конденсації з упровадженням установок інтенсивного зневоднення та знезолування смоли у відцентровому полі. Проте альтернативним, значно більш гнучким і економічно обґрунтованим напрямом є розроблення методів керування процесами оброблення смоли в рамках наявної технологічної схеми. Такий підхід передбачає формування наукових принципів та технічних рішень, спрямованих на оперативну корекцію властивостей смоляної фази при зміні складу сировини і глибини термохімічних перетворень її компонентів.

Додатковим ускладнюючим фактором стало виведення з експлуатації ряду допоміжних установок, що забезпечували тривале касадне гравітаційне відстоювання смоли. Скорочення часу її спокійного розділення призвело до зростання залишкового вмісту води в товарному продукті. За умов нестабільного режиму коксування та варіабельності якості вугільної шихти це сприяє утворенню стійких емульсій, що зумовлює необхідність застосування додаткової реагентної обробки.

У зв'язку з цим розроблення теоретичних і практичних основ підвищення ефективності процесів зневоднення кам'яновугільної смоли із застосуванням реагентів набуває особливої наукової та прикладної актуальності, що й визначило основний напрям цієї монографії.

Монографія може становити практичний і науковий інтерес для фахівців коксохімічної галузі, співробітників науково-дослідних і проєктних організацій, а також для викладачів, аспірантів і студентів, що навчаються за спеціалізацією «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СУЧАСНИХ УЯВЛЕНЬ ЩОДО ОСОБЛИВОСТЕЙ УТВОРЕННЯ ТА РЕАГЕНТНОГО РУЙНУВАННЯ ЕМУЛЬСІЙ НА ОСНОВІ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ

1.1 Особливості формування кам'яновугільної смоли у аспекті впливу на її подальше обводнення

Деемульсифікація та зневоднення нафтових середовищ є важливою технологічною стадією підготовки нафти до переробки і тому широко висвітлена в науковій літературі [1–3]. Масштаб застосування цієї технологічної стадії величезний і його не можна зіставити з обсягами зневоднення кам'яновугільних смол. Це положення, ймовірно, є головною причиною відсутності порівнянної кількості робіт із гравітаційного відстоювання реагентним методом для кам'яновугільної смоли. Менше висвітлення реагентного відстоювання кам'яновугільної смоли до того ж пов'язане з поступовим впровадженням відцентрового зневоднення на коксохімічних підприємствах. Але з іншого боку, особливості зневоднення кам'яновугільних смол і фракцій настільки специфічні й відрізняються від нафтових систем, що не розглядаються сумісно у численних дослідженнях з деемульсації сирової нафти.

У зв'язку з суттєво меншим попитом на реагенти зневоднення специфічних кам'яновугільних смол в порівнянні з нафтою, на ринку відсутні спеціально розроблені деемульгатори для коксохімічної промисловості. Висока густина і в'язкість вугільної сировини та наявність високо конденсованих ароматичних дисперсних включень ускладнюють завдання розділення емульсії.

Кам'яновугільна смола суттєво відрізняється від сирової нафти за походженням, перша є продуктом піролізу первинної смоли, що утворюються під час високотемпературного коксування кам'яного вугілля. Такий кілька стадійний процес перетворення вугільного органічного матеріалу приводить до одержання надзвичайно складної рідини, яка налічує понад 10 000 компонентів, з яких

ідентифіковано понад 400 видів органічних сполук. Серед них ідентифіковано кислотні компоненти (63 види фенольних сполук), 113 видів основних сполук, 174 компоненти нейтральних сполук [4]. Нині вважають, що до складу високотемпературної смоли входить 90 % поліароматичних вуглеводнів (до 8 ядерних), 5 % неароматичних або частково гідрогенізованих компонентів, 3 % фенольних речовин, 1,5–2,0 основ і менша кількість гетероциклів. Ароматичні компоненти смоли містять моноароматичні (бензольні похідні); поліароматичні вуглеводні: заміщені та голоядерні; гетероциклічні ароматичні вуглеводні, що містять бенз– похідні піридину, піролу, фурану і тіофену; високомолекулярні сполуки з різними функціональними групами (нітро–, аміно–, кето–, ціано–); неконденсовані ароматичні вуглеводні, такі як дифеніл, у яких бензольні кільця з'єднані містками; частково насичені поліароматичні вуглеводні (тетралін); невеликі кількості неароматичних, які мають деякі ароматичні властивості, але не містять бензольних кілець (азулен, аннулен). У смолі високотемпературного коксування домінують ароматичні серії нафталіну C_nH_{2n-12} і фенантрени C_nH_{2n-18} [5]. Елементний склад кам'яновугільної смоли наступний: С 90–93%; Н 5–6%; N 0,6–1,2%; О 1,5–2,0%; S – 0,6–1,0% [6]. У порівнянні з нафтою кам'яновугільна смола має високу в'язкість, густину, термічну нестабільність, високий вміст фенолів та поліциклічних ароматичних вуглеводнів, корозійну агресивність [7].

Нафта складається переважно з насичених аліфатичних та аліциклічних вуглеводнів (алкани, циклоалкани, ароматичні та нафтенароматичні сполуки). Поліароматичні вуглеводні складають від 0 до 60 % складу сирової нафти, що відображається в елементному складі С 83–87 %; Н 10–14 %; N 0,05–6,0 %; О 0,05–1,5 %; S – 0,1–2 % [8].

Оскільки кам'яновугільна смола являє собою складну систему, привабливо співставити її поведінку з важкими високосірчистими смолистими нафтовими емульсіями. Цікаво, що нафтові емульсії, отримані з вугільних пластів, найважче піддаються розшаруванню [9–10], що може бути пов'язано з ідентичністю природи стабілізаторів емульсій для нафтового та кам'яновугільного середовищ. Тому випробування нових деемульгаторів, призначених для зневоднення важкої

нафти для розділення кам'яновугільної емульсії, мають значний практичний і науковий інтерес.

Як уже вище зазначалося, корінною відмінністю кам'яновугільної смоли є її піролітичний спосіб отримання. У роботі [5] названо прямі та непрямі чинники формування властивостей кам'яновугільної смоли; прямі: тип вугілля і ступінь метаморфізму, підготовка вугілля (вміст води і гранулометрія), умови коксування (температура стінки гріючої камери, температура підсклепіння коксової камери, час коксування, швидкість коксування); непрямі: режим газозбірника і відстоювання смоли.

Вихід і якість смоли та інших продуктів коксування є однією з найбільш затребуваних тем публікацій і монографій [11–15]. Напрямки перетворення вугільної речовини в процесі коксування визначаються кінетичними моделями піролізу. Під час піролізу вугілля різного ступеня метаморфізму і петрографічного складу вихід твердої, рідкої та газоподібної фаз мають дуже складну залежність від часу [16].

На стадії деструкції макромолекулярної структури вугільної речовини виділяється первинна смола [17]. У первинних смолах міститься до 1/3 компонентів органічних компонентів вугілля, включно з до 40% кисню вугілля, 40–50% сірки вугілля [18]. Склад первинної смоли є віддзеркаленням структури материнського вугілля, відхилення в схожості складів поліциклічних вуглеводнів смол і вугілля пов'язані з температурними змінами речовин [19]. Зі збільшенням ступеня метаморфізму вугілля кількість аліфатичних і полярних речовин у первинній смолі знижується, а вміст ароматичних сполук зростає, як наслідок підвищення ароматичності материнського вугілля [20].

Далі, під час піролізу, первинні смоли мимовільно виділяють гетероатоми з утворенням азот- і сірковмісних газів, та здійснюється розпад мономерів смоли на джерела водню більш легких речовин ("масел") і додаткові неконденсовані гази [18]. Встановлено кореляцію між температурою початку виділення метану і температурою максимуму виділення смоли, що може бути підтвердженням факту, що смола і метан виділяються за рахунок одних і тих самих реакцій [21]. Для

протікання реакцій перетворення смоли з утворенням "масел" необхідно, щоб мономерні смоли розукрупнювалися, якщо вони все ще містять периферійні функціональні групи, що є основним маршрутом для виділення кисню і водню з первинної смоли [22]. Тому при підвищенні інтенсивності піролізу первинної смоли вихід високотемпературної смоли знижується [23].

З наведених вище даних, що обґрунтовані розробленими кінетичними моделями піролізу вугільної речовини, можна виокремити такі положення, що стосуються формування властивостей кам'яновугільної смоли:

- якість вугілля впливає на полярність первинної смоли, за умови низької інтенсивності вторинного піролізу в підсклеповому просторі тип вугільної речовини може впливати на ступінь полярності смоли, що впливає на її обводнення та впливає на процес її відстоювання;

- оскільки місткові гетероатоми є високореакційними центрами під час вторинного піролізу, можна припустити, що елементний склад вугілля впливає на інтенсивність піролізу первинної смоли;

- чим нижча інтенсивність подальшого піролізу первинної смоли, тим більш полярна кам'яновугільна смола, тим більше вона гідрофільна, що може впливати на її відстоювання.

Щодо ролі гетероатомних сполук в утворенні первинної смоли та подальших її перетвореннях, цікаво зазначити, що водяна пара є інгібітором коксування гетероатомних сполук. Крім того, використання водяної пари дає змогу збільшити вихід смоли порівняно зі звичайним піролізом. Більш того, при використанні водяної пари змінюється склад одержуваної смоли (горючих сланців), зокрема, в продуктах збільшується вміст аліфатичних вуглеводнів [24]. У [25] також зазначається, що вторинні процеси піролізу дещо менше схильні до реакцій з водяною парою. Цю обставину підтверджено промисловою практикою збільшення вологості шихти з метою зниження ступеня піролізованості продуктів коксування.

Вищезгадані кінетичні моделі піролізу вугільної речовини здебільшого розробляли для процесів згоряння твердих палив, де первинні перетворення схожі

на ті, що протікають на початковій стадії процесу коксування. У розглянутому нами випадку, відмінності процесів згоряння твердих палив від процесів високотемпературного коксування з'являються, власне, на стадії парофазного перетворення первинної смоли. Але, при порушеннях герметичності обладнань коксової батареї та відхиленнях від гідравлічного режиму має місце інтенсивне протікання окислювального піролізу [26]. З урахуванням наявності в коксовому газі в невеликій кількості продуктів – індикаторів окисного піролізу від протікання газофазних реакцій (NO , SO_2), або підвищеної концентрації азоту [27], можна говорити про змішаний тип піролізу у відновлювальному середовищі, з невеликою часткою процесів окисного піролізу. Згідно з вищенаведеними джерелами, у таких випадках відбувається утворення високопіролізованих смол, що утворюють водосмоляні емульсії, які важко руйнуються.

Встановити в промислових умовах правомірність розроблених кінетичних моделей на вихід смоли складно. З одного боку, вугілля є вельми гетерогенною системою, тому процес утворення летких речовин не контролюється законами формальної кінетики, але конкуруючими фізико-хімічними явищами [28]. З іншого боку, об'єм летких продуктів коксування, що виділяється, непостійний упродовж періоду коксування, на нього впливають графіки видачі печей, коливання властивостей шихти, повнота завантаження печей, зупинки коксової батареї на технічне обслуговування устаткування (циклічні зупинки), а також можливі відхилення від графіків обслуговування камер із технічних причин.

Вихід смоли на виробництві оцінюють за певний період звітності, співвідносячи його з наявними емпіричними залежностями, або за формулою С. Г. Аронова та Р. Л. Мішуловича в залежності від виходу летких речовин з вугілля [15]. Тож, зі зростанням останнього параметру росте вихід смоли, який злегка зменшується при підвищенні температури коксування [29]. З підвищенням швидкості нагріву вугілля в смолі відбувається збільшення вмісту моноароматичних (від 26,4 до 35 %), і зниження виходу поліароматичних вуглеводнів (з 11–13 до 8 %) [30]. З петрографічних мацералів найбільший вихід смоли спостерігається з ліптиніту, а найменший з інтертиніту. Також

встановлено, що смоли, отримані з вітриніту, мають вищу концентрацію ароматичних структур, фенольних і карбонільних груп, вищий ступінь полярності, ніж смоли ліптиніту [31]. Можна припустити, що наявність високомолекулярних складових із високою полярністю може стабілізувати емульсії води в смолі та ускладнювати її відстоювання.

Встановлено різнонаправлений каталітичний вплив мінеральних компонентів вугілля (Na_2O , MgO , CaO , TiO_2 і Fe_2O_3) на вихід смоли [32]. За тоншого подрібнення шихти масовий вихід смоли менший [33]. Але ці фактори не дають змогу цілеспрямовано впливати на якість смоли без урахування умов формування основного продукту – доменного коксу.

З перерахованих вище чинників, що впливають на якість смоли, що визначають її обводненість, слід зупинитися на впливі температури як основного фактору піролізу парів первинної смоли, що протікає за ходом руху летких продуктів коксування в коксовій камері. Максимум летких речовин, що виділяються, – поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ) – припадає на 800 °C, за температури вище 800 °C переважають реакції поліконденсації, що веде до збільшення частки багатоядерних ПАВ [34]. Наведені дані підтверджують встановлені практикою і зафіксовані в правилах технічної експлуатації коксохімічних підприємств [35]: обмеження температури підсводового простору камер коксування на рівні 820 °C (для 2/3 періоду коксування). Дотримання цього обмеження дає змогу знижувати вміст багатоядерних ПАВ, що зумовлюють отримання важких і в'язких смол, які важко розшаровуються у відділенні конденсації.

При температурі вище 800–900 °C протікає друга стадія піролізу первинної смоли, чим більше в ній кисню, тим раніше відбувається її деструкція, для перебігу якої не потрібно будь-яких газоподібних реагентів або каталізаторів [36].

За участю поліциклічних ароматичних вуглеводнів, масел і газоподібних вуглеводнів, що залишилися, утворюється сажа. Утворення сажі скорочує вихід смоли і вміст у ній цінних фракцій, у разі подовження цієї стадії вихід смоли може бути усунутий повністю. Присутність водню, мабуть, знижує швидкість

розкладання смоли, оскільки вихід смоли збільшується в присутності компонентів коксового газу, порівняно з атмосферою азоту [37]. Сажа та її агломерати термохімічно стійкі, мають розмір менше одного мікрона, не містять мінеральних елементів і не здатні каталізувати термохімічну конверсію [36].

Аналіз властивостей високопіролізованої смоли відділень конденсації підтверджує вищенаведені погляди щодо утворення сажі, або – якщо аналізувати в термінах групового складу кам'яновугільної смоли – щодо утворення речовин, нерозчинних у хіноліні (α_1 -фракція). Високопіролізованій смолі властивий знижений вихід фракцій і збільшений вихід пеку, розмір речовин, нерозчинних у хіноліні, відповідає розмірам частинок сажі, і вони також схильні до агломерації [38–39].

Якщо розглядати простір над коксовим пирогом як реактор протікання піролізу первинної смоли, то для зниження інтенсивності процесу, який ми розглядаємо, необхідно зменшити об'єм цього реактора і знизити рівень температури. Зменшення об'єму реактора досягається повним завантаженням камери коксування і зменшенням усадки, чого можна домогтися в певних межах шляхом підвищення насипної маси шихти і укрупнення її помелу [40]. Відомо, що зниження ступеня дроблення шихти на 1% підвищує її насипну масу на 3,9–4,8 кг/м³ [41].

Збільшення усадки на спричиняє підвищення температури підсклепового простору, на кожен відсоток збільшення вологості температура підводного простору знижується [42]. Рівень температур у підсводовому просторі визначається конструкцією коксової батареї і температурою в каналах обігріву, яку встановлюють з огляду на вимоги до якості виробленого коксу і стану батареї. Тому основні фактори впливу на піролізованість і стійкість емульсій смоли лежать у площині зниження об'єму умовного реактора вторинного піролізу і, якоюсь мірою, зміни складу газоподібного середовища в реакторі.

1.2 Труднощі, особливості і розвиток процесів відстоювання смоли кам'яновугільної у виробничих умовах

Летючі продукти коксування, що виходять з коксової камери, піддаються різкому охолодженню в газозбірнику за рахунок випаровування води, де і відбувається перша стадія конденсації смоли з отриманням так званої газозбірникової смоли. Цей важливий технологічний вузол необхідний також для підтримання гідравлічного режиму коксової камери, кількість води, що випаровується, визначає співвідношення виходу конденсатів смол газозбірникового і холодильного циклів [43]. Процеси, що протікають у газозбірнику, є складними, з багатьма змінними, інертними, із затримкою в часі, частими збуреннями, сильними взаємозв'язками між факторами. Наприклад, тиск у газозбірнику змінюється залежно від якості одержуваного коксу, тривалості коксування, ступеня рівномірності обігріву, газопроникності кладки, основні збурювальні фактори реалізуються під час завантаження камери [44–45]. Виникнення розрідження в газозбірнику призводить до аспірації повітря через нещільності устаткування і в підсклеповому просторі, як уже зазначалося вище, інтенсифікуються процеси піролізу пароподібної смоли, оскільки окислювальний піроліз енергетично вигідніший за піроліз у відновлювальному середовищі.

Режим роботи газозбірника є найважливішою складовою технології відведення й утилізації коксового газу, який впливає на життєздатність коксової батареї та режим роботи газового тракту [46–47].

На режим експлуатації газозбірника впливає вологовміст гарячого коксового газу, а також зміна температури летких продуктів коксування в підсклеповому просторі. Аналіз теплового балансу газозбірника показує, що вирішальний вплив має волога шихти, менший – пірогенетична вода [48–49].

Кількість смоли, що конденсується в газозбірнику, не чинить помітного впливу на тепловий баланс і становить 3–10% від загального приходу тепла [29]. Однак зниження виходу смоли призводить до забивання газового тракту нафталіном і ускладнює обслуговування газозбірника. Встановлено, що

підвищення температури газозбірника з 80 до 90 °С збільшує в'язкість смоли в 3–4 рази, густину смоли з 1180 до 1200 кг/м³ [47]. Але за схеми зі спільним відстоюванням газозбірникової та холодильникової смоли в'язкість і густина товарної смоли практично не залежатимуть від температури газозбірника.

Раніше під час проектування приймали такі основні параметри режиму охолодження газу в газозбірнику: температура газу на вході 600–700 °С, на виході 80 °С, точка роси після газозбірника 80 °С, температура води, що надходить на зрошення газозбірника 75 °С, що стікає з газозбірника 77 °С, тиск газу в газозбірнику (за роботи з одним газозбірником) – 5–8 мм вод. ст. (49,1–78,5 Па) [48–50]. Відомі спроби зміни температурного режиму газозбірника. Розроблявся спосіб зниження температури води, що надходить на зрошення, з метою зниження кількості води, що випаровується, і зниження температури коксового газу в газозбірнику за рахунок нагрівання зрошувальної води [47]. Реалізація такого способу дала б змогу скоротити кількість апаратів первинного газового охолодження (ПГХ). На нашу думку, підвищення різниці температур між холодною водою і газовим середовищем, а також контакт холодної води та нагрітої смоли може викликати підвищення емульгування, а різниця температур води, що впорскується, та гарячої пари спричинити посилення утворення туману. Застосування холодної води для зрошення газозбірника може призводити до утворення емульсії типу "вода в смолі", при цьому в'язкість такої рідини підвищується. Таким чином, модернізація вузлу охолодження газозбірника має запобігати емульгуванню, а не підсилювати його та утворювати аерозолі смоли.

В спеціальній літературі механізм формування емульсій "вода в смолі" в циклі газозбірника майже не розглядався. У газозбірнику відбувається випаровування води, вірніше її малої частини від тієї, що надходить на зрошення. При цьому смола конденсується з гарячих летких продуктів коксування і далі самопливом, без турбулізації потоку, надходить у механізований освітлювач. Виникає питання, як відбувається диспергування крапель води в суцільному середовищі смоли з утворенням емульсії, чи відбувається часткова конденсація парів води. Відомо, що емульсії "вода в смолі (маслі)" можуть утворюватися під

час конденсації парів води на поверхню смоли, яка містить поверхнево – активну речовину (ПАР), при цьому ПАР стабілізує краплини води в суцільному середовищі смоли та забезпечує розтікання смоли з утворенням поверхні розділу фаз і подальше інкапсулювання крапель води [51].

У газозбірнику відбувається інтенсивне випаровування води в коксовий газ до стану насичення, хоча процес ускладнюється одночасною конденсацією парів смоли. Далі насичений водяними парами газ рухається газопроводом спільно з водно–смоляною рідиною до сепаратора, у міру руху і наявності плівки смоли на межі розділу фаз є вірогідність утворення емульсії «вода в смолі» за конденсаційним механізмом.

Існують різні варіанти зрошення газозбірника в аналогічних технологіях, як–от охолодження газів і виділення смоли під час роботи сланцевих газогенераторів. Приклад наближеного до коксохімічного варіанту зрошення газозбірника наведений на рис. 1.1.

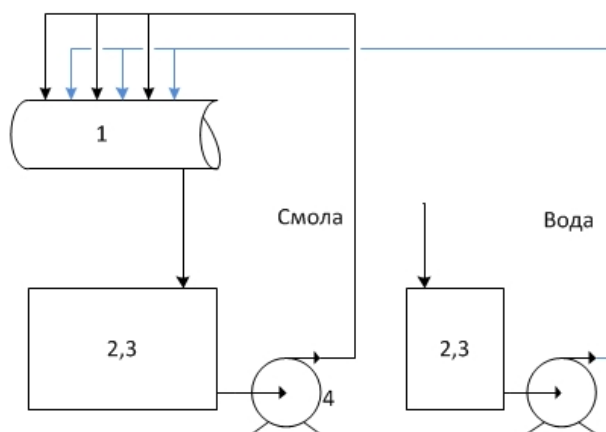


Рисунок 1.1 – Схема роздільного зрошення парогазової суміші сланцевих генераторів смолою і водою: 1 – початкова ділянка (трубопровід) конденсаційної системи; 2, 3 – ємності [52]

У цій схемі, щоб уникнути емульгування смоли, застосовано метод з роздільною подачею води і смоли на зрошення. Важка смола окремим трубопроводом безперервно циркулює в системі «барильєт–декантер», надлишок

смоли відводиться періодично. Вода, необхідна для зниження температури газу, подається безперервно через окремі форсунки на газозлив або барильєт іншим трубопроводом. При цьому температура парогазової суміші на ділянці виділення важкої смоли підтримується шляхом автоматичного регулювання кількості води, що подається на зрошення. Вода повинна повністю випаруватися, і цикл зрошення смоли повинен експлуатуватися на безводній смолі. Однак, на практиці вміст води в сланцевій смолі, що виділяється за цією схемою, становить 5–15 %, а в фусах – до 30 %, за температури смоли, що циркулює, 85–90 °С. Вважається, що для отримання безводної смоли необхідно підвищити температуру циркуляції смоли до 100–130 °С з одночасним вжиттям заходів, що перешкоджають потраплянню в неї конденсату води [52]. Як впливає з наведеного досвіду охолодження сланцевого газу, небажана конденсація водяної пари в барильєті (газозбірнику) коксової батареї за температури 80–85 °С цілком можлива. Утворення стійких емульсій у сланцевій смолі також може бути пояснено використанням насосного обладнання для циркуляції смоли.

Специфікою емульсій «вода у смолі», що утворюються при летючій конденсації продуктів коксування, є стабілізація дрібними частинками, що виносяться з коксових камер, і дисперсними твердими частинками, нерозчинними в толуолі і хіноліні, що утворюються при піролізі. Штучне додавання вугільного та коксового пилу у суміш води та смоли сприяє утворенню вельми стійких емульсій [53]. З підвищенням вмісту дисперсних частинок, нерозчинних у толуолі вище, стійкість утворених емульсій «вода у смолі» підсилюється [54]. Але для утворення емульсій також має значення і співвідношення фаз: змішення досить низькопіролізованої смоли (вміст нерозчинних у толуолі та хіноліні становить відповідно 5,1 і 2,2 %) з аміачною водою у співвідношенні 1:1 утворює транспортабельну емульсію [55].

Після отримання суміші водного і смоляного конденсатів, у переважній більшості технологій проводять гравітаційне відстоювання з підтриманням температури в межах 70–90 °С. Для механізованих освітлювачів приймають тривалість відстоювання для надсмольної води у 20 хв. Проміжний збірник смоли

повинен мати запас на 20 годин накопичення смоли, а на підприємствах, що переробляють власну смолу, встановлюють відстійники для смоли місткістю 400–600 т.

Слід зазначити, що під час відстоювання кам'яновугільних смол від різних виробників можливі випадки підвищення стійкості змішуваних смол, оскільки змішування нафт різних нафтоносних горизонтів призводить до утворення стійких вторинних емульсій [56].

Значний час відстоювання смоли каскадним методом та її водне промивання мало місце в установках з вилучення германію. У зв'язку з виведенням цих установок з експлуатації, нині тривалість відстоювання смоли істотно скоротилася. Окрім того, нестабільність виробництва коксу і якості коксової шихти створює також передумови для утворення стійких водосмоляних емульсій, що робить необхідним застосування додаткового реагентного оброблення смоли у поточний контроль технологічного процесу [57].

Ефективність гравітаційного відстоювання насамперед залежить від тривалості перебування емульсії в спокійному стані без взаємного переміщення шарів рідини при належній температурі відстоювання. З підвищенням температури знижується в'язкість дисперсійного середовища (смоли), що полегшує коалесценцію крапель дисперсної фази. Для малих крапель необхідно підняти температуру до межі, що дозволяє їм випаруватися. Для поліпшення поділу використовують відведення продуктів з різних горизонтальних шарів, встановлюють виносні парові підігрівачі на лінії зовнішньої циркуляції, вдосконалюють теплоізоляцію тощо [29, 47, 54].

Достатній рівень в'язкості емульсії для відстоювання води є привабливим індикатором процесу, що розглядається. Для кам'яновугільних смол такий показник не розповсюджений, але дослідники процесів зневоднення нафтових емульсій встановили, що стабільною емульсією є така, що має в'язкість, яка в 10 разів перевищує в'язкість вихідної неводної нафти. Таким чином, для руйнування емульсії, в'язкість її повинна знижуватися приблизно на один порядок від в'язкості стабільної емульсії. [58].

Більш складними операціями є зневоднення кам'яновугільної смоли під тиском [59], або при її фракціонуванні з нагріванням у першому ступені трубчастої печі та частковим видаленням фракції, що кипить до 180 °С [60]. Досягнуто майже повного зневоднення смоли у лабораторних умовах під тиском власних парів (150 °С), але ці здобутки одержано для смоли низького ступеня піролізованості (2–3,1% речовин, нерозчинних у хіноліні) [61]. Реалізація цих способів зневоднення потребує значних капітальних витрат, але наймасштабніших капітальних витрат вимагає спосіб осадження у відцентровому полі. Встановлення після діючих механізованих освітлювачів відстійних центрифуг кам'яновугільної смоли, покликане вирішувати три основні завдання: зневоднення кам'яновугільної смоли до рівня вмісту води $\leq 4\%$; видалення твердих грубодисперсних шламів (фусів); зниження зольності кам'яновугільної смоли.

На коксохімічних підприємствах України функціонують трикантери, що дають змогу ефективно зневоднювати кам'яновугільну смолу. Діаметр глобул емульгованої води в смолі після первинного зневоднення (у механізованих освітлювачах) становить від 2–3 до 500 мкм, а масова частка іноді досягає 10–55 % [62]. Після механізованих освітлювачів обводнена смола надходить на установку дешламації, де під впливом відцентрового поля масова частка води знижується до 1–4 %. Якщо розглядати глобулу води в смолі як дисперсну частинку, то ефективність зневоднення смоли в центрифугі залежить від таких чинників [62]:

- продуктивність центрифуги за смолою (чим вона вища, тим менша ефективність розділення);
- кутова швидкість або частота обертання ротора (з підвищенням цього параметра збільшується ефективність виділення дрібніших дисперсних частинок);
- в'язкість дисперсійного середовища (чим вища в'язкість, тим більший гідралічний опір руху частинки);

– різниця густин дисперсної фази і дисперсійного середовища (за інших рівних умов ефективність розділення перебуває в прямій залежності від значення цього показника);

– товщина шару смоли в роторі центрифуги (що тонший шар, то менший шлях має пройти дисперсна частинка, що виділяється, і тим вища ефективність виділення).

Досвід експлуатації подібних установок показує, що при налагодженому режимі усереднення смоли перед трикантером, труднощі виникають тільки при зневодненні смоли високого ступеня піролізованості. На практиці, для ефективного зневоднення в такому разі доводиться знижувати продуктивність установки на 30–40 %. Розрахунки показують, що під час центрифугування високопіролізованої кам'яновугільної смоли з використанням трикантерних шнекових центрифуг безперервної дії типу Z5E–4/441 параметри устаткування не дають змоги здійснити виділення дисперсних часток розміром менше 9–13 мкм [62]. Можна припустити, що в таких в'язких середовищах краплі води такого розміру залишаються в емульсії після обробки відцентровим полем.

Ефективним і найменш витратним є реагентний спосіб руйнування кам'яновугільних емульсій. Перевірено вплив на кам'яновугільну смолу таких деемульгаторів: «ВП–10», «ОЖК», «проксанол–305», «проксанол–146», «дипроксамін–385», «дипроксамін–157», деемульгатор «ОС», «проксамін–204», «КАУФЕ–14», «КАУФЕ–30», «АУФЕ», «ВНИИНП–58». Дослідженнями встановлено, що ефективність зневоднення кам'яновугільної смоли із застосуванням вищезазначених реагентів підвищується до 32–77 % при дозуванні у кількості до 0,05 % за масою [57, 63].

На коксохімічних підприємствах недостатньо широко застосовують реагентні способи зневоднення кам'яновугільної смоли та не вдосконалюють технологічні способи введення і дозування деемульгаторів. Нині для зневоднення нафти застосовуються деемульгатори нового покоління зі зниженим дозуванням, що дає змогу поширити досвід деемульгування на розділення емульсій на основі кам'яновугільної смоли.

Але проблема зневоднення кам'яновугільної смоли специфічна, наприклад, поєднання хімічного деемульгатору та ультразвукового поля можуть прискорити деемульгування та зневоднення емульсій, але високовольтне електричне поле не може бути використане [53]. Внаслідок специфічних властивостей кам'яновугільної смоли, необхідна для її зневоднення напруга часто лежить вище порога діелектричної проникності дисперсійного середовища. Це призводить до так званого пробою, тобто до втрати дисперсійним середовищем діелектричних властивостей під час накладення електричного поля напруженістю вище певного значення [64].

Теоретичне обґрунтування способів руйнування емульсій на основі кам'яновугільної смоли розвинене явно недостатньо. До того ж обводнена кам'яновугільна смола є складною системою: методи ЯМР та ІЧ–спектроскопії дозволили ідентифікувати воду в кам'яновугільній смолі у трьох різних станах – розчинена вода; вільнофазна вода; вода, слабо зв'язана з компонентами кам'яновугільної смоли [65]. Можна відзначити лише окремі публікації про розроблення деемульгаторів для цієї мети. Так, синтезовано ряд нових фторованих кремнійвмісних кополімерів для зневоднення смоли, отриманої від середньо температурного коксування, яка суттєво відрізняється від складу високотемпературної коксової смоли [66]. Також відрізняються за своєю дією і поліефірні деемульгатори для зневоднення середньо – і низькотемпературних смол, призначені для знесірчення їх сірчаноокисотною мийкою [67].

Отже, спеціально розроблених реагентів для зневоднення кам'яновугільних смол не випускається, але й постійне використання якоїсь однієї деемульгуючої композиції навряд чи можливе, оскільки характер стабілізації емульсії кам'яновугільної смоли мінливий і залежить від умов коксування, класу і типу вугілля і твердої фази коксу, мінералізації води та інших умов емульсоутворення. На сьогоднішній день єдиним способом вибору відповідного реагенту для зневоднення кам'яновугільної смоли є тестування широкого спектру доступних нафтових деемульгаторів.

1.3 Аналіз теорії та практики реагентного руйнування емульсій «вода у маслі»

1.3.1 Вибір реагентів для руйнування емульсій

Існування різних типів емульсій за походженням, розміром дисперсної фази, стабільністю обумовлює різні тлумачення механізмів їхнього термічного і реагентного руйнування. У загальному випадку принцип руйнування емульсій оснований на адсорбційному заміщенню емульгатора іншою речовиною, яка має більшу поверхневу активність, але не здатна утворювати міцні плівки на міжфазній поверхні [68].

Існують численні підходи до вибору деемульгаторів для різних нафтових середовищ, що базуються на основних принципах реагентного руйнування емульсій. В деяких випадках застосовність деемульгаторів можна оцінити за молекулярною масою, яка прямо пропорційна ефективності деемульгування [69]. Подібні характеристики деемульгаторів також корелюють з природою основного реагенту, кількістю блоків «етиленоксид–пропіленоксид» (ЕО/ПО), та індексом відносної розчинності RSN [70]. Підвищення ефективності розділення кам'яновугільних емульсій, мабуть, пов'язано зі специфікою конкретної емульсії, а наведені вище характеристики, хоча і є корисними, але можуть служити лише відправною точкою при виборі реагенту в конкретному випадку. Врахування специфіки конкретної емульсії може базуватися на основних особливостях її руйнування. Як зазначено в роботі [71], присутність поверхнево – активного деемульгатора може впливати на емульсію двома способами – змінювати реологію дисперсійного середовища та індукувати флокуляцію крапель за рахунок встановлення містків між краплями.

Вибір відповідного деемульгатора для руйнування нафтових емульсій найчастіше базується на визначенні поверхневого натягу маслорозчинного деемульгатора в нафті, або водорозчинного у воді [72]. Найбільш ефективними є ті реагенти, які значно знижують міжфазний натяг при низьких концентраціях

ПАР. Зниження поверхневого натягу на межі поділу фаз є однією з основних вимог до деемульгаторів. Однак зниження міжфазного поверхневого натягу не завжди є ознакою вищої деемульгуючої активності деемульгаторів, вплив має також природа деемульгаторів (структура і чистота поверхнево – активної речовини) [71]. Наприклад, збільшення зневоднення відбувається при використанні більш розгалужених молекул деемульгатора [74]. Деемульгатор повинен адсорбуватися на міжфазній поверхні і витіснити стабілізатори, які блокують коалесценцію крапель, а також знижувати поверхневий натяг між вуглеводневою і водною фазами і сприяти коалесценції крапель [75]. При цьому найбільшу поверхневу активність мають ті реагенти, які мають обмежену розчинність на межі розділу фаз, в нашому випадку в дисперсійній фазі – кам'яновугільна смола, а в дисперсійній – вода [76]. Переважна спорідненість деемульгатора до водної або органічної фази є основою для класифікації реагентів за відносним індексом розчинності (RSN), що є практичною альтернативою методу гідрофільно ліпофільного балансу (ГЛБ) [74, 77].

Не менш важливою вимогою до деемульгатора є здатність проникати через межу поділу фаз «смола–вода», що також використовується при виборі відповідного реагенту. Відомо, що залежність в'язкості від дози деемульгатора має екстремальний характер і мінімум динамічної в'язкості нафти відповідає оптимальній дозі деемульгатора [78]. Різні ПАР знижують в'язкість емульсії в різному ступені [79]. Неіоногенні ПАР успішно використовуються для зневоднення кам'яновугільних смол [80, 81] та нафти [76], що узгоджується з дослідженнями реологічної поведінки нафти при додаванні різних класів деемульгаторів. Виявляється, що зниження в'язкості нафти при додаванні неіоногенних ПАР відбувається глибше, ніж при додаванні аніонних та амфотерних ПАР [82–83]. Зниження в'язкості безперервної фази особливо необхідно для важких смол з високим ступенем піролізованості, які мають більш високу молекулярну масу. Такі смоли мають знижену плинність і погану водовіддачу, оскільки висока в'язкість дисперсійного середовища перешкоджає коалесценції крапель води. Збільшення в'язкості нафти підвищує стійкість

емульсії за рахунок утворення еластичного шару смол і асфальтенів навколо межі контакту фаз [84], а в'язкість нафти значно зростає за рахунок утворення асфальтенових агрегатів за участю гетероатомів [85]. Згідно з дослідженнями [86], при штучному утворенні емульсії зі збільшенням в'язкості дисперсійної фази зменшується середній розмір крапель емульсії, а отже, підвищується стійкість таких емульсій [76]. Навпаки, при додаванні деемульгаторів в'язкість емульсії зменшується, а розмір крапель води в системі «вода–нафта» збільшується [87].

Огляд існуючих методів підбору деемульгаторів для руйнування стійких емульсій стосовно системи «вода у кам'яновугільній смолі» показує, що для оцінки придатності деемульгатора для руйнування кам'яновугільних емульсій визначення динамічної в'язкості кам'яновугільної смоли в суміші з деемульгатором може бути простим і зручним способом, що враховує особливості досліджуваної кам'яновугільної смоли. При цьому доцільно звернути увагу на вплив характеристик деемульгатора, особливо RSN-індексу, який вказується окремими виробниками деемульгаторів. Оскільки для кам'яновугільної смоли та її фракцій спостерігається лінійне, односпрямоване зростання в'язкості та поверхневого натягу зі збільшенням молекулярної маси, то можна припустити, що зниження поверхневого натягу та в'язкості при застосуванні деемульгатора у кам'яновугільній смолі буде прогнозувати комплексну ефективність дії деемульгатора.

1.3.2 Порівняння особливостей реагентного зневоднення важких нафт і високопіролізованих смол

Труднощі відстоювання високопіролізованих смол більшість дослідників пов'язують із підвищенням її в'язкості. Для поліпшення процесу зневоднення пропонується розбавлення легким маслом у співвідношенні "смола/масло" в діапазоні $0,1 \div 1$ за температури 50–70 °C до значення в'язкості менше 5 мПа*с. Смола фракціонується за звичайною технологією, а частина рефлюксу повертається на розведення смоли [88]. У даному випадку зниження в'язкості

смоли досягається за рахунок збільшення витрат на виділення легкого масла в агрегаті для фракціонування смоли, і може використовуватися на підприємствах за наявності смолорозгінного обладнання. Ці ж недоліки притаманні аналогічним пропозиціям, наприклад, розбавляти смолу сирим бензолом, поглинальним або антраценовим маслами. Вважається, що це дає змогу суттєво знизити вміст води в смолі [89]. В'язкість дисперсійного середовища в емульсії є важливим чинником, для нафтових середовищ також спостерігається підвищення стійкості емульсії зі збільшенням в'язкості [90].

Для зниження в'язкості важких високосмолистих, високосірчистих нафт використовують не тільки розведення дисперсійного середовища, а й підвищення температури. Це сприяє збільшенню різниці густин води та нафти, зменшенню в'язкості нафти та зменшенню міцності захисних шарів глобул води, підвищується розчинність емульгаторів та підсилюється дія деемульгаторів [91]. Відмічено також негативну роль пониження температури, що при транспортуванні підвищує стабільність емульсії [92].

У зв'язку зі збільшенням діапазону переробки важкої нафти актуальними є нові методи зневоднення, які особливо потребують використання хімічних реагентів [93]. Важка нафта збільшує густину, в'язкість та концентрацію природних емульгаторів, таких як асфальтени, смоли, парафін, полярні компоненти, нафтенові кислоти, порфірини, тверді мінеральні солі та глинисті частинки [94–95]. Тому останнім часом з'явилися нові реагенти–деемульгатори різного складу для підвищення ефективності зневоднення високов'язких і важких нафт. За даними Топільницького П.І. [96] широко використовуються різні неіоногенні деемульгатори, з поліоксіетиленовими та поліоксіпропіленовими групами, а також високомолекулярні розгалужені поліефіри на основі пропіленоксиду, етиленоксиду та багатоатомних спиртів або амінів з високою деемульгуючою активністю.

Деякі подібні до перерахованих вище реагентів також знайшли застосування для зневоднення кам'яновугільних смол. Широко відоме використання 2 % водних розчинів оксіетильованих жирних кислот та прогаліту

[57, 97] або композицій неіоногенних деемульгаторів з аніоноактивними реагентами для розділення емульсій на основі кам'яновугільних смол. Однак деякі з цих деемульгаторів більше не виробляються, а застосування окремих реагентів обмежене ринком збуту конкретних виробників та високою вартістю, особливо в області високих витрат реагентів. Змінилася специфіка кам'яновугільних смол, що вимагає проведення нових досліджень з деемульгування в частині вибору ефективних реагентів, дозування, температурного режиму, часу розділення та властивостей відокремленої води. Також слід зазначити, що запропоновані методи зневоднення нафт з 10 % вмістом води є обмеженими, відсутність таких методів також перешкоджає досягненню нормативного вмісту 4 % у кам'яновугільній смолі.

Відомо, що початкова обводненість емульсії впливає на її стабільність, причому стабільність поступово знижується зі збільшенням концентрації води [98]. Практичний досвід лабораторного і промислового зневоднення показує таку саму закономірність і для кам'яновугільної смоли. Відстоювання важких смол навіть із застосуванням деемульгаторів не дає змоги досягти встановленого нормативу, однак під час подальшого зберігання смоли іноді процес зневоднення протікає трохи глибше.

Застосування реагентів для руйнування важких нафтових емульсій, ймовірно поширюється і на зневоднення кам'яновугільних смол високого ступеня піролізу. Стверджується, що гідрофобні речовини вимагають настільки ж гідрофобних поверхнево-активних речовин для ефективного зневоднення [99]. Отже, під час використання деемульгаторів для зневоднення смол високого ступеня піролізованості, мабуть, необхідно застосовувати деемульгатори з нижчим індексом відносної розчинності.

Ще однією передбачуваною схожістю стабільності важких нафт і кам'яновугільних смол (незалежно від ступеня піролізованості) є ймовірний схожий механізм стабілізації, якщо нафту отримано з певних родовищ. Відомо, що нафтові емульсії, отримані з вугільних пластів, найважче піддаються розшаруванню [100], що може бути пов'язано з подібною природою стабілізаторів

емульсії (тобто вугільних частинок). Що стосується кам'яновугільних смол, то стабільність емульсії залежить від дозування та гранулометричного складу частинок–стабілізаторів, а також від співвідношення різнорідних частинок.

Через сильний захист дисперсної фази порошкоподібними емульгаторами для розділення емульсій необхідні комбіновані методи. Отже, було запропоновано використання методів ультразвуку та деемульгаторів або їх комбінацій [53]. Інші методи включають багатостадійні процеси з використанням нейтралізації, деемульгування, промивання та фільтрації [101]. У деяких випадках реагентні обробки на основі поліоксиетиленового ефіру жирних спиртів і розчину соди комбінують для підтримки температури емульсії кам'яновугільної смоли до 140 °C при тиску до 0,4 МПа [102]. Аналогічно використовуються більш жорсткі умови для відстоювання смол з вмістом 20–30% води і 10% нерозчинних у хіноліні речовин. Наприклад [7], повідомляють про витримування смол при температурі 180 ~ 220 °C і тиску 1,0–1,2 МПа. Недоліками таких методів є постановка періодичних процесів з більшим часом витримки, що збільшує витрати на додаткове обладнання та його обслуговування. Такі методи можуть бути раціонально використані для переробки обмеженої партії смол та при наявності відповідного резервного обладнання.

1.3.3 Використання композиційних деемульгаторів

Розширення асортименту і розробка нових деемульгаторів служать ілюстрацією відсутності універсального реагенту для зневоднення постійно мінливих систем з різних смол і стабілізаторів емульсій. У промисловій практиці зручніше мати запас базового деемульгатора і оперативно реагувати на зміну характеру емульсій введенням невеликої дози різних добавок. При цьому можна не тільки використовувати раніше придбаний дорогий реагент, а й підвищити ступінь зневоднення, знизити витрату реагенту в разі синергізму дії присадок нового складу деемульгатора. Тому представляє науковий і практичний інтерес

розробка загальних принципів складання таких композицій з метою зменшення кількості експериментів, що ставляться методом "проб і помилок" [103].

Строго кажучи, синергізм дії компонентів означає, що властивість композиції перевищує значення, розраховане за правилом адитивності [104]. Проте, навіть адитивне підвищення ефективності деемульгуючої композиції має практичну цінність, особливо якщо другий компонент доступний на ринку і знижує вартість зневоднення.

Змішування поверхнево-активних речовин є широко розповсюдженим прийомом у різних галузях їх застосування: при вилученні вуглеводнів із забруднених ґрунтів [105], очищенні стічних вод [106], розділенні емульсій мастил та олив [107], використанні миючих засобів [108], піноутворювачів, емульгаторів, косметичних засобів [109] тощо.

Складність розділення емульсій "вода в нафті" пов'язана з великою кількістю природних стабілізаторів, збільшенням видобутку важков'язких нафт, застосуванням нових хімічних реагентів для інтенсифікації видобутку нафти, що впливають на поверхневі властивості систем. Тому на сучасному етапі промислової підготовки нафти застосовують комплексні композиції деемульгаторів з високою активністю, які повинні мати універсальні властивості, а саме змочувальну, відмиваючу, пептизуючу та флокулюючу здатності [110].

Більш густі і в'язкі кам'яновугільні смоли утворюють дуже стійкі емульсії, так як вони стабілізуються молекулами з більш високим ступенем ароматичності і агрегації, ніж нафтові. Нерозчинні в толуолі дисперсні речовини, які є стабілізаторами емульсій на основі кам'яновугільних смол, мають більшу кількість карбоксильних груп, володіють більш високим ступенем ароматичності, містять більше важких компонентів [111]. Тому для розділення більш стійких емульсій на основі кам'яновугільних смол тим більш актуальною є розробка композицій реагентів-деемульгаторів, які мають універсальну дію по відношенню до змінної природи емульсійних стабілізаторів.

Для реагентного зневоднення емульсій кам'яновугільних смол також широко використовуються комплексні речовини. Наприклад, композиція, що

включає полієфіри з молекулярною масою 3000–5000, азотовмісні полієфіри та силіконовмісні полієфіри, змішані в спиртових розчинниках [112]. Можна припустити, що деемульгуючий ефект базується на спільній дії одного класу хімічних сполук, які модифіковані різними функціональними групами для надання комплексних властивостей та різного ступеня гідрофобності. Дана суміш призначена для зневоднення емульсії смол напівкоксування, які характеризуються значно меншим ступенем піролізу. Застосовність таких композицій також обмежена ринком конкретних марок реагентів.

Для руйнування емульсій кам'яновугільних смол пропонуються композиції, в якості основи якої використовується неіоногенний тип деемульгатора, а в якості добавки – високорозчинна поверхнево–активна речовина, яка, скоріш за все, сприятиме змочуванню та видаленню механічних домішок з поверхні розділу «смола–вода» [113]. Можна припустити, що і принципи підбору композиційних реагентів для руйнування нафтових емульсій можуть також бути поширені на кам'яновугільні смоли з урахуванням певних специфічних особливостей [114]. Аналіз показує, що комплексні деемульгуючі композиції в більшості випадків містять основний неіоногенний реагент – блок–кополімери етилену і пропіленоксиду, а в якості добавок поверхнево–активні речовини іонного типу – катіонні або аніонні [115–119].

За механізмом деемульгуючої дії в дисперсних системах додатково введені ПАР можна визначити як змочувачі, диспергатори, коагулянти. Їх використання не тільки зберігає властивості, притаманні окремим компонентам, але й може привнести в композицію нові якості [120]. Використання комбінацій змочувачів, миючих засобів, флокулянтів, депресантів сприяє видаленню дрібнодисперсних частинок з водно–смолистої поверхні емульсії під час розриву емульсії високов'язких нафт. Хорошу активність показав склад «деемульгатор/миючий засіб/змочувач = 1/1/1», однак це співвідношення не можна вважати універсальним і склад потребує уточнення в конкретних випадках [121].

Деемульгуючі композиції можуть бути розроблені за принципом регулювання гідрофільності, наприклад, активність етоксильованих

фенолоформальдегідних смол регулюється і модулюється змішуванням з низькомолекулярною поверхнево–активною речовиною (етоксильований нонілфенол) [122]. Аналогічний принцип складання композицій за відносною розчинністю у воді був застосований при підборі комбінації нафто– та водорозчинних реагентів. Поверхнево–активні речовини розчинялися в ксилолі або воді, вибиралися прозорі розчини, а нафто– і водорозчинні реагенти комбінувалися для отримання синергетичного ефекту [123].

Для регулювання полярності полімерних деемульгаторів на основі поліалкіленмодифікованих полідиметилсилоксанів запропоновано керуватися молекулярною масою [124]. Композиції деемульгаторів можна також формувати за принципом лінійності та розгалуженості молекулярних ланцюгів [125]. Для підсилення дії основного реагенту використовують хімічні речовини різних класів: спирти, ароматичні сполуки, карбонові кислоти, амінокарбонові кислоти, бісульфіти, гідроксиди, сульфати, фосфати, поліоли та їх суміші [126]. Додавання спирту сприяє деемульгуванню; вважається, що спирт сприяє руйнуванню стабілізуючої плівки [127]. Додавання електролітів [128] та флокулянтів [129] покращує ступінь деемульгування. Доцільно використання місцевих ресурсів поверхнево–активних речовин та джерел для їх виробництва [130], бактерій [131] та спорів грибів [132]. Це свідчить про те, що ці добавки не є універсальними і важко пояснити їх дію, або хоча б спрогнозувати їх вплив на розділення емульсій.

Іншим важливим фактором, що змінює активність деемульгатора у водному середовищі, є кислотно–лужний баланс, який можна виразити через величину рН. Вважається, що асфальтени, які перешкоджають коалесценції крапель води в емульсії, мають амфотерну структуру, вони набувають позитивного або негативного заряду в залежності від рН середовища. При високому або низькому рН середовища вони стають більш поверхнево активними і підвищують стійкість емульсії. Найкраще руйнування емульсії відбувається при рН розчину, близькому до нейтральної реакції [133]. Вважається, що дисперсні речовини, нерозчинні в толуолі, стабілізують емульсії кам'яновугільних смол, так як у нерозчинних у толуолі зосереджена більша частина азотовмісних, карбоксильних і кислотних

функціональних груп [40]. З іншого боку, кислотно–лужна рівновага також впливає на певні класи ПАР; відомий вплив лужних агентів на ефективність полімерних деемульгаторів [87]. Тому необхідно враховувати вплив рН стабілізаторів емульсії та деемульгатора одночасно.

1.4 Вплив полярності та стабілізаторів на стійкість і руйнування емульсій

В існуючих уявленнях про процеси руйнування емульсій «вода в нафті» постулюється вплив полярних компонентів на відокремлення води, бронювальна оболонка навколо дисперсних частинок води містить у собі саме полярні компоненти [134]. Істотне значення для утворення стійких емульсій «вода в нафті» має надлишкова кількість певних полярних сполук, якщо вона недостатня то навіть присутність дисперсних частинок не призведе до утворення стійких емульсій [135].

Стосовно природи та властивостей полярних сполук нафти, то доведено, що поверхнево активні речовини нафти мають полярний характер, а у поверхнево неактивних спостерігається переважно вуглеводневий склад. При цьому поверхнево активна речовина нафти знижує значення міжфазного натягу приблизно на 30 % [136]. Ці важливі положення щодо полярності стабілізаторів емульсій слід застосувати до речовин кам'яновугільної смоли, які, окрім полярності, володіють ще й істотною здатністю до поляризації.

Полярність вугільних частинок, потенціальних стабілізаторів емульсій визначається наявністю функціональних груп на поверхні вугілля, які встановлюють взаємодію з водою [137]. Інші дослідження показують, що різні реагенти встановлюють полярні зв'язки як з мінеральною частиною вугілля, так і з функціональними групами органічної частини [138]. Таким чином, поверхня вугільного зерна являє собою унікальний дрібнодисперсний гетерогенний емульгатор, що має на поверхні ділянки органічних майданчиків гідрофільного і гідрофобного характеру і мінеральні ділянки різного ступеня гідрофільності. Це

створює ймовірність утворення частинок зі збалансованим гідрофільно–гідрофобним балансом, а такі речовини, як відомо [139], сприяють стабілізації множинних емульсії змішаного типу («масло/вода» і «вода/масло»).

Отже, однією з особливостей стабілізації емульсій на основі кам'яновугільної смоли є наявність у конденсованій смолі виносу вугільних, напівкокових і коксових дрібних частинок. У фусах під мікроскопом виявляються дрібні класи шихти, що інколи пов'язують із надмірним надподрібненням вугільних компонентів. Однією з причин є неоднакова міцність вугільних зерен під час дроблення. Міцність вугільних зерен має насамперед значення для отримання кускового коксу відповідної якості, найтвердішим є вугілля марки "Г", м'якшим – "Ж" і "К" [140]. Вітриніт має легку подрібнюваність, на відміну від інертиніту, під час подрібнення вугілля до рівня помелу 80% компоненти вітриніту піддаються надмірному надмірному подрібненню, що призводить до істотного утворення пилоподібних класів [141].

Треба зазначити, що надмірне переподрібнення шихти призводить до зниження спіклівості великих часток вугілля внаслідок "видраблювання" з крихких вітринізованих інгредієнтів [140], таким чином, підвищення винесених пилоподібних класів вугілля до смоли до певної межі є супутнім явищем під час використання прийомів підвищення спіклівості.

Використання переподрібненої шихти призводить до збільшення утворення нерозчинних у хіноліні речовин у процесах карбонізації, винесення частинок і посилення інтенсивності утворення вуглецевих відкладень у верхній частині коксової камери. Наприклад, для зниження утворення вугільного пилу на 57% у шихту додавали 2–8 % кам'яновугільної смоли [142]. Впровадити на постійній основі у виробничих умовах подібне рішення дуже складно технічно, крім того, необхідно усунути емісію речовин смоли, що забруднюють повітря робочої зони обслуговування вугільного тракту і коксової батареї.

Вплив вмісту вугільного пилу в підсводовому просторі на збільшення утворення речовин, нерозчинних у хіноліні, характеризують дані, отримані в дослідній печі [143]. Встановлено експоненціальну залежність між концентрацією

вугільних частинок менше 0,1 мм у газах карбонізації від швидкості вуглецевих відкладень на вогнетривкій цеглі. Для зниження виносу пропонується відокремлювати з вугільної шихти клас менш як 0,3–0,5 мм, брикетувати і повертати в шихту для коксування. У наведених вище даних підтверджується спільність проблем у коксовому і хімічному виробництвах – захищаючи камери коксування від відкладень шляхом коригування помелу, ми тим самим покращуємо умови відстоювання смоли і знижуємо показники зольності та вмісту речовин, нерозчинних у хіноліні.

Ще одна важлива особливість виносу вугільної шихти з коксової камери стосується також проблеми руйнування стійких емульсій. Згідно з виконаними дослідженнями [144], швидкість відкладення піровуглецю в присутності вугільного пилу істотно вища за швидкість відкладень тільки з парогазової суміші. Виміряна концентрація вугільного пилу в підсводовому просторі коксової камери становила за годину після операції завантаження – 20 г/м³ і за дві години після завантаження 5 г/м³. Швидкість утворення відкладень піролітичного вуглецю зростає у квадратичній залежності від концентрації пилу в камері. Оскільки піролітичний вуглець є одним із компонентів нерозчинних у хіноліні речовин [57], то можна стверджувати, що підвищення виносу вугільного пилу не тільки стабілізує емульсію смоли, а й є причиною підвищення її ступеня піролізованості. З цієї точки зору зниження температури, збільшення вологості і зниження виходу летких речовин вугілля сприяють зниженню утворення нерозчинних у хіноліні речовин і зниженню стійкості емульсій. Це відбувається, зокрема, і за рахунок зниження надходження пилоподібних стабілізаторів у смолу та зниження інтенсивності утворення піролітичної складової нерозчинних у хіноліні речовин, що сприяють стабілізації емульсій.

Методи ІЧ–спектроскопії свідчать про наявність на поверхні вугілля полярних центрів, які надають загальною гідрофобній структурі вугільної речовини зони гідрофільності. У ділянці від 500 до 200 см⁻¹ є коливання кисневмісних поверхневих груп (карбоксильних, гідроксильних, лактонних). Ряд смуг поглинання відносять до деформаційних коливань груп (O–C=O, O–C–O). ІЧ–

спектроскопічне дослідження кам'яного вугілля показує наявність гетероатомних груп, аліфатичного С-О-С розтягування, а також пов'язаного з -ОН і -NH коливаннями розтягування [145]. Це дозволяє органічній частині молекули вугілля, навіть без урахування мінеральної складової, виступати в ролі поверхнево-активної речовини та брати участь у формуванні бронювального шару емульсій. Такого припущення також дають змогу дійти результати досліджень з ідентифікації функціональних груп вугілля В. Д. Барського, В. І. Саранчука, Л. Ф. Бутузової, Є. Л. Сорокіна та низки інших дослідників [146–150].

Крім того, мінеральна та органічна частини вугілля мають різну полярність і різний ступінь гідрофільності, і тому можуть бути стабілізаторами найрізноманітніших типів емульсії. Мінеральні речовини кам'яного вугілля більш гідрофільні, оскільки представлені силікатами $\{Al_2Si_2O_5(OH)_4\}$ каолінит, SiO_2 кварц}, карбонатами $\{CaCO_3\}$ кальцит, $FeCO_3$ сидерит, $CaMg(CO_3)_2$ доломіт}; сульфідами $\{FeS_2\}$ пірит}; сульфатами $\{CaSO_4 \times 2H_2O\}$ [151]. Мінеральна частина вугілля, маючи спорідненість до води, здатна до емульгування, ця властивість використовується для отримання емульсії прямого типу («смола у воді»). Утворенню емульсій сприяє підігрів суміші та черговість внесення компонентів. Наприклад, емульсія на основі кам'яновугільної смоли типу "смола у воді" готується з суміші: кам'яновугільна смола 20–60%; вода – 30–60%; 10–30% глина; 3–15 % акрилонітрил–бутадієн кополімер [152].

Є дані про стабілізацію емульсій аміачної води в смолі порошками не тільки вугілля, а й коксу. Стабільність емульсії залежить від дозування і гранулометрії порошку, що додається, а також пропорції коксу і вугілля в порошку. Для розділення таких емульсій пропонуються способи з використанням ультразвуку і деемульгатора, особливо з використанням їх поєднання [53]. Таким чином, порошкоподібні емульгатори настільки міцно бронюють дисперсну фазу, що для розділення емульсій потрібні комбіновані методи.

У зв'язку з викладеними вище причинами утворення стійких емульсій, що викликані природою вугільної речовини, видається раціональним реагувати на погіршення відстоювання за допомогою підбору специфічного реагента–

деемульгатора. Різноманітність різних способів стабілізації емульсій може свідчити про таку саму множину різних методів розділення, що вказує на складність вирішення завдання деемульгування смоли.

1.4.1 Вплив мінерального складу води на стійкість емульсій

Солевміст нафтових емульсій розглядають як фактор впливу на утворення і стабільність емульсій, а також під час впливу деемульгаторів. Однак, солі нафти представлені у вигляді хлоридів натрію, кальцію і магнію, які гідролізуються лише під впливом високих температур (частково під час дистиляції). Солевміст емульсій кам'яновугільної смоли практично повністю представлений хлоридом амонію, який гідролізується "на холоді". Ще більш важливим фактором є рівень солевмісту, для нафтових вод – $0,8\text{--}2,5 \text{ г/дм}^3$ [153], а для надсмольних вод від відстоювання кам'яновугільної смоли до 38 г/дм^3 [154]. Навіть у нафтових середовищах під час випаровування води трапляється утворення кристалічних солей, які оточені нафтовою плівкою стабілізують емульсії. Утворення кристалів хлоридів амонію, таким чином, з надсмольної води кам'яновугільної смоли, що відстоялася, також досить імовірне. Також вплив солевмісту розглядається і для деяких інших емульсійних середовищ.

Відзначається вплив солей на обертання фаз емульсій [153], з цієї причини можна припустити, що підвищений солевміст барильєтного циклу також сприяє підвищенню концентрації смолистих у барильєтній воді. Ба більше, підвищений солевміст через обертання фаз сприяє утворенню множинних емульсій, які виникають за одночасної присутності двох емульгаторів, протилежних за своєю дією [153].

Стійкість емульсій з прісною водою вища ніж з пластовою [153], таким чином, що не узгоджується з твердженням для надсмольної води кам'яновугільної смоли. Так у [155] вказується, що з підвищенням солевмісту стійкість емульсії підвищується, тому що підвищується полярність надсмольної води та посилюється електростатична взаємодія розчинених солей з ароматичними

вуглеводнями з утворенням комплексів. Стосовно прямих емульсій «смола у воді», то під впливом солей, що гідролізуються з кислою реакцією, емульсії руйнуються [153].

Дослідження останніх років показують складність неоднозначність і різний механізм впливу солевмісту на стійкість емульсій. На підтвердження даних [153] повідомляється, що мала іонна сила розчину є кращою для утворення стабільних емульсій типу "вода в сирій нафті" [156]. Ці дані підкріплюються результатами кількісного підрахунку розподілу крапель за розмірами в емульсії "вода в нафті", які доводять, що низькосольові емульсії показують більш високу стабільність [157]. Такі ж самі висновки наводяться в [158], при збільшенні концентрації солей краплі емульсії "вода в маслі" стають крупнішими, через високу швидкість агрегації і коалесценції, і стабільність емульсії знижується. Добавки солі згідно з [159], сприяє коагуляції крапель емульсії, а її стабільність забезпечується поєднанням електростатичної та стеричної стабілізації з домінуванням останньої. Стерична стабільність, здається, серйозно порушується при незначній зміні зарядів на смолі – ймовірно, через її сильний гідрофобний характер – що впливає на: самоагрегацію і адсорбційну поведінку. У роботі [160] наведено інше трактування механізму зменшення міцності міжфазної плівки за високого солевмісту: екранування функціональних груп, що є відповідальними за сили тяжіння між молекулами або агрегатами.

Однак, зустрічаються і прямо протилежні точки зору: пластова мінералізована вода утворює з нафтою більш стійкі та швидко старіючі емульсії, ніж прісна вода [161]; один відсоток розчину хлориду натрію збільшує вміст води в нафті, а присутність 5 % розчину NaCl істотно підвищує стабільність емульсії води в сирій нафті [162]. Згідно з [163], зі збільшенням мінералізації води, незалежно від властивостей нафти, стабільність емульсії послідовно зростала за рахунок збільшення поверхневого накопичення стабілізуючих поверхнево – активних речовин, спричинене підвищенням солоності. Удаване протиріччя щодо впливу солевмісту на стійкість емульсій, на наш погляд, добре пояснює твердження, що загальна стабільність емульсій визначається витонченим

балансом структурних, термодинамічних і реологічних чинників [164]. Солевміст, скоріш за все, може впливати як на стабілізатори емульсій, так і на речовини (деемульгатори), що сприяють руйнуванню міжфазної оболонки.

1.5 Утворення агрегатів асфальтенів у нафтовому середовищі

Асфальтени нафти виділяють з нафти як осад, нерозчинний в н-алканах, і розчинний у толуолі, фазовий стан котрих у нафтах не встановлено. Вміст асфальтенів у нафтах коливається від 0 до 20 % [147]. Розгляд цього класу вуглеводнів необхідний для зіставлення механізмів стабілізації емульсій на основі нафт і кам'яновугільних смол. Дійсно, кількість речовин нерозчинних у толуолі та хіноліні в смолі приблизно така сама, як і асфальтенів у нафті. Речовини, нерозчинні в толуолі, аналогічні асфальтенам тому, що і перші, і другі є високомолекулярною частиною дисперсійного середовища, які стабілізують емульсії і кам'яновугільної смоли [54] і нафти [165].

Дослідження показують, що асфальтени мають сильну полярність і складну ароматичну структуру, тому вплив групових компонентів сирої нафти на формування та стабільність емульсії типу «вода у нафті» відповідний: асфальтени > смоли > ароматичні вуглеводні > насичені вуглеводні. Час деемульгування емульсії, стабілізованої асфальтенами, подовжувався приблизно в 1,5–8 разів у порівнянні з емульсією, стабілізованою насиченими та ароматичними вуглеводнями [166]. За цією класифікацією, слід очікувати найвищу стійкість емульсій на основі кам'яновугільної смоли, що стабілізовані підвищеним вмістом саме речовин, нерозчинних у хіноліні.

Згідно уявлень [167] у сирій нафті є два різних типи поверхнево – активних речовин, що є стабілізаторами емульсій. Молекули, що належали до деасфальтизованої нафти спочатку дифундують до межі розділу «вода – нафта» і поступово заміщуються молекулами, що належали до асфальтенової фракції і не були присутні в їх деасфальтизованій нафті. Таким чином невелика частка асфальтенів відповідає за довгострокову стабільність поверхні розділу «вода –

нафта», але з'являється на поверхні розділу повільніше, ніж інші природні молекули.

Важливу роль відіграють смоли, якщо концентрація смол підвищується, то на початковому етапі стабільність емульсії росте. При надмірної кількості смол стабільність емульсії зменшується [168], але все ж домінуюча позиція у визначенні стабільності емульсій залишається за вмістом асфальтенів. Це положення також підкреслює вирішальний вплив речовин кам'яновугільної смоли, нерозчинних у хіноліні на стабільність емульсій.

Завданням деемульгатора є ослаблення стабілізуючого впливу асфальтенів, усунення їхньої міжфазної активності. Вважається, що молекули іонних деемульгаторів видаються привабливими реагентами, з погляду їхньої здатності встановлювати взаємодію з водою та витіснити їх, у такий спосіб дезактивуючи їхній стабілізуючий ефект [169]. Але з урахуванням підвищеного вмісту солей у смолі порівняно з нафтою, вплив іонних деемульгаторів може бути зменшений іонною силою розчину барильєтного циклу.

Асфальтени, у свою чергу, поділяють на підфракції за полярністю, зі збільшенням котрої стабільність емульсій підвищується. Підфракції з меншою полярністю та з більшим вмістом аліфатичних груп більш сумісні з нафтою, вони мають слабшу тенденцію до утворення агрегатів [170]. Нерозчинні у хіноліні речовини смоли, маючи найвищу полярність серед компонентів групового складу, також мають потенційну можливість агрегатоутворення.

Як зазначається у [171], природа агрегації асфальтенів і роль розчинників є найменш вивченою галуззю в науці про асфальтени. За допомогою молекулярно – динамічного моделювання встановлено зв'язок між агрегаційними властивостями асфальтенів та їх молекулярною структурою. Формування наноагрегатів залежить, від можливої наявності полярних груп, здатних утворювати водневі зв'язки. Утворення макроагрегатів залежить від довжини бічних ланцюгів асфальтенів, а також від наявності полярних груп на її кінці. Крім того, н-гептан і вода можуть вибірково взаємодіяти з асфальтенами в залежності від їх молекулярної будови [171]. Таким чином, можна прослідкувати відповідні

аналогії з речовинами, нерозчинними у хіноліні та толуолі кам'яновугільної смоли, що теж мають вищу полярність, ніж решта речовин групового складу.

Але, виявляється, що тверді частинки, що стабілізують емульсії, також приймають участь у взаємодії з молекулами асфальтенів. Міжфазний шар має композитну структуру, в якій тверді частинки є каркасом, а асфальтени – наповнювачем, так як асфальтени адсорбуються на частинках. Це змінює змочуваність стабілізаторов емульсії, при чому зміна концентрації асфальтенів призведе до різної модифікації змочуваності внаслідок адсорбції асфальтенів на частинках. Утворення такого композиту твердих частинок і асфальтенів приводить до різних бар'єрних ефектів модифікованих частинок на межі розділу фаз [172]. Наведені результати дослідження можуть пояснити відмінність властивостей міжфазного шару емульсій з підвищенням вмісту речовин, нерозчинних у толуолі та хіноліні, що спостерігається для кам'яновугільної смоли високого ступеню піролізу.

Отже, наведені дані дають змогу передбачити найвищу міцність міжфазного шару, утвореного виносом вугільних частинок з коксової камери у смолі, з підвищеним вмістом речовин, нерозчинних у хіноліні. При цьому, змочуваність такого шару змінюється порівняно з смолою низького ступеню піролізу, де вірогідність утворення агрегатів менше, так як вміст нерозчинних у хіноліні суттєво нижче.

Висновки за розділом 1

Подальший розвиток реагентного способу зневоднення нафти відкриває великі можливості для поліпшення відстоювання кам'яновугільної смоли, але з урахуванням особливостей смоли і природи стабілізації емульсій, що утворилися.

Огляд стану наукового знання про руйнування емульсій на нафтовій основі за останні два десятиліття показує, що накопичено певний потенціал у трактуванні механізму впливу стабілізаторів емульсій і руйнування важких високосірчистих нафт. Виникає необхідність опрацювання накопиченого

теоретичного і практичного матеріалу стосовно системи "надсмольна вода–кам'яновугільна смола". Такі спроби у вітчизняній коксохімічній науці не робили з часів оновленого на основі праць Сюняєва З. І. трактування смоли як дисперсної системи, виконаного Красулею М. А., Преждо В. В. і Шустиковим В. Г. Їхнє трактування смоли було застосовано, в остаточному підсумку, на розукрупнення надмолекулярних структур із метою підвищення чіткості ректифікації та виходу цінних сортів масел.

На сьогоднішній час необхідно врахувати результати нових досліджень групових складових кам'яновугільної смоли та нафти, зокрема структури асфальтенів та їхньої ролі в стабілізації емульсій зворотного типу, дослідити застосування деемульгуючих композицій, застосовність деемульгаторів для руйнування важких нафтових середовищ до дестабілізації емульсій на основі кам'яновугільних смол високого ступеня піролізованості.

Якщо сконцентрувати основні вимоги до процесу реагентного руйнування емульсій до двох постулатів, то для ініціювання деемульгування необхідно знизити в'язкість середовища при введенні реагенту до 5 мПа*с і нижче, а деемульгатор повинен знизити міжфазний поверхневий натяг на 30 %. Такий підхід дає змогу пояснити багато спроб реагентного руйнування смоли в практиці коксохімічного виробництва і пошуки деемульгатора, що "працює".

Критичний огляд способів реагентного зневоднення нафтових і кам'яновугільних середовищ з урахуванням особливостей формування і відстоювання кам'яновугільної смоли дав змогу припустити як гіпотези таке:

- вибраний реагент для зневоднення смоли повинен також знижувати міжфазний натяг на границі поділу кам'яновугільна «смола–вода» приблизно на 30 % від початкового значення;

- зі збільшенням полярності підфракцій асфальтенів стабільність емульсій підвищується, доцільно перевірити це положення до кам'яновугільної смоли, якщо розглядати речовини, нерозчинні в хіноліні як підфракцію речовин, нерозчинних у толуолі;

– для зневоднення смол високого ступеня піролізованості, мабуть, необхідно застосовувати деемульгатори з нижчим індексом відносної розчинності, бо гідрофобні речовини вимагають настільки ж гідрофобних поверхнево – активних речовин для ефективного зневоднення.

– розроблені реагенти для зневоднення важких нафт мають підходити для зневоднення смол високого ступеня піролізованості, перспективними в цьому напрямі виглядають способи зневоднення із застосуванням деемульгуючих композицій з добавкою змочувачів і мийних речовин.

Таким чином, беручи до уваги усе викладене вище, метою роботи є розробка фізико–хімічних засад технології зневоднення кам'яновугільної смоли з опційним використанням реагентів, що дозволяють оперативно впливати на зміну природи стабілізації смоли в залежності від умов її отримання, які насамперед характеризуються ступенем піролізованості.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

– оцінити вплив чинників процесу отримання смоли на утворення в'язких високопіролізованих смол, що утворюють стійкі емульсії;

– розвинути уявлення про особливості стабілізації емульсій "вода в кам'яновугільній смолі", що утворюються у виробничих умовах коксохімпідприємств;

– деталізувати вплив частинок виносу вугільної шихти на стійкість утворених емульсій;

– обґрунтувати вміст мінеральних солей надсмольної води на зневоднення смоли;

– уточнити в'язкісно–температурні залежності для найвідоміших формул в'язкості нафтових рідин стосовно кам'яновугільних смол і встановити особливості течії смол високого ступеня піролізованості;

– порівняти особливості течії кам'яновугільної смоли з її індивідуальними компонентами та встановити фізичний сенс коефіцієнтів залежності в'язкості від температури;

- встановити вплив гранулометричного складу речовин, що нерозчинні у хіноліні, на в'язкість кам'яновугільної смоли;
- експериментальним шляхом здійснити вибір деемульгатора для руйнування емульсій і оцінити величину зниження міжфазного поверхневого натягу на межі "кам'яновугільна смола–вода";
- встановити причину зниження ефективності реагентного зневоднення важких смол, використати комплексну деемульгуючу композицію, оптимізувати її склад;
- експериментально дослідити застосування деемульгаторів для зневоднення важких нафт до руйнування емульсій кам'яновугільної смоли;
- вивчити вплив деемульгатора на в'язкість кам'яновугільної смоли;
- розробити технологію оперативного реагування на зміну стійкості емульсій на основі кам'яновугільної смоли та природи її стабілізації.

РОЗДІЛ 2 ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПЕРВИННИХ МАТЕРІАЛІВ

2.1 Методи визначення характеристик конденсатів летких продуктів коксування

Визначення показників якості кам'яновугільної смоли здійснювали стандартизованими методами аналізу властивостей кам'яновугільної смоли відповідно до ТУ У 19.1-00190443-100: 2016, а саме:

- масова частка речовин, нерозчинних у толуолі згідно ГОСТ 7847;
- масова частка речовин, нерозчинних у хіноліні згідно ГОСТ 10200;
- зольність згідно ГОСТ 7846;
- масова частка сірки згідно ДСТУ 3528;
- ISO 625–96 Паливо тверде мінеральне. Методи визначення вуглецю і водню;
- ISO 1994–76 Паливо тверде мінеральне. Методи визначення кисню;
- масова частка відгону до 360 °C згідно ASTM 2569;
- pH водних розчинів (витяжок) вуглеводневих матеріалів згідно ТУ У322–00190443–131.

Компонентний склад смол визначали хроматографічним методом (методика MBV УХІН 06.07; АЦП Мета–Хром; хроматограф ЦВЕТ–500М, робочий детектор – ПД).

Визначення характеристик водних конденсатів летких продуктів коксування (pH, питома електропровідність, солевміст) виконували за допомогою мультипараметрового приладу МР 551 (pH–метр/оксиметр/ОВП–метр/кондуктометр) згідно методики [173].

Обрані методи досліджень використовуються у поточному контролі технологічних процесів коксохімічного виробництва, найбільш повно характеризують ступінь піролізованості кам'яновугільної смоли, дають змогу порівнювати одержану інформацію з існуючою базою даних. Тож стандартизовані

методи аналізу властивостей кам'яновугільної смоли забезпечують достовірність одержаних даних.

Визначення показників якості емульсії і процедури досліджень базувалися на стандартизованих методиках, що використовуються у нафтових галузях з використанням деемульгаторів. Основні принципи порівняльного тестування ефективності деемульгаторів за допомогою “bottle test” сформульовані в [174], а саме репрезентативний відбір зразків, тестування тільки свіжих зразків, однакові умови змішування та повна ідентичність тестування. Модельні емульсії готували шляхом ефективного змішування свіжого зразка смоли та води у необхідному співвідношенні перед витримуванням суміші протягом 1 години при обраній температурі випробування. Отриману емульсію стабілізували протягом 96 годин. Попередньо було встановлено, що для отримання порівняльних характеристик вміст води в штучно приготовленій емульсії не повинен бути нижче $\approx 25\text{--}30\%$. В якості лабораторних відстійників використовували пластикові пляшки місткістю $0,5 \text{ дм}^3$. Реагенти спочатку додавалися в пляшку у вигляді 5% розчинів (або дисперсій), при цьому дозування становило 200 ppm (у перерахунку на емульсію). У холосту пробу замість емульгуючої композиції додавали еквівалентну кількість відповідного розчинника деемульгатору. Пляшки перемішували вручну або на лабораторному пристрої з однаковою інтенсивністю. Серію пляшок одночасно поміщали в термостат, налаштований на задану температуру. Зразки емульсії візуально перевіряли на стабільність протягом декількох годин (12–24 години). Після відстоювання воду, що виділилася, обережно зціджували у всіх зразках протягом 15 хв. і зважували з точністю до 0,01 г. Оцінювали чистоту зливної води і наявність проміжного шару. Кількість залишкової води в смолі визначали методом Діна–Старка після закінчення експерименту. Ефективність деемульгуючих композицій оцінювали за абсолютною величиною зниження вмісту води в емульсії (%):

$$E = W_1 - W_2, \quad (2.1)$$

де: W_1 – початковий вміст води в штучно обводненій емульсії;

W_2 – залишковий вміст води в емульсії після проведення дослідів;

або за відносною величиною зниження вмісту води в емульсії (%):

$$E = (W_1 - W_2) \times 100 / W_1. \quad (2.2)$$

Типи отриманих емульсій та розмір дисперсної фази оцінювали за допомогою мікроскопа NEOPHOT. Гранулометричний склад речовин, нерозчинних у хіноліні також визначався на високоточному скануючому оптичному мікроскопі Jeol JSM 840. Цифрові фотографії зразків емульсій та дисперсної фази були отримані та оброблені за допомогою пристрою TourTech з програмним забезпеченням TourView.

Відмінності у функціональних групах потенційних стабілізаторів легкої та важкої кам'яновугільних смол встановлювали методом ІЧ–спектроскопії некиплячого твердого залишку (пеку), який отримували перегонкою фракцій вище 360 °С. ІЧ–спектри зразків вимірювали від 4000 см⁻¹ до 400 см⁻¹ (з кроком 2 см⁻¹) на ІЧ–спектрометрі Shimadzu FTIR–8400S, а обробку спектрів проводили за допомогою програмного забезпечення IR Solutions.

Мінеральну частину стабілізаторів емульсій та тверді дисперсні домішки після озолення аналізували методом рентгенофлуоресцентної спектрометрії (SPECTRO XEPOS C Vacuum, Німеччина).

Характеристику поверхневої активності речовин визначали виміром поверхневого натягу на межі розділу середовищ «кам'яновугільна смола–розчин ПАР». Для вимірювання поверхневого натягу скористалися оптичним методом «висячої краплі» [175]. Краплі отримували на стандартному сталагмометрі СТ–2. Для спостереження і фіксування геометричних розмірів висячої краплі використовували цифрову камеру з зовнішнім джерелом світла. Графічне зображення краплі оброблялося за допомогою програмного забезпечення TourView. На краплю вимірюваної рідини, що утворюється зі шприца з каліброваним діаметром, діє сила гравітації. Крапля ж за відсутності сили гравітації була б ідеальною сферою, оскільки поверхневий натяг прагне звести до

мінімуму площу поверхні рідини. Радіус кривизни краплі визначає тиск, що діє на краплю, що дає можливість визначити величину поверхневого натягу. За геометричними параметрами краплі, визначеними в пікселях, розраховувалося значення поверхневого натягу (γ , Н/м) за формулою:

$$\gamma = \frac{\Delta\rho g d_e^2}{H}, \quad (2.3)$$

де: $\Delta\rho$ – різниця густин між фазами, кг/м³;

d_e – екваторіальний діаметр краплі, м;

g – прискорення вільного падіння, м/с²;

$1/H$ – параметр краплі, що залежить від її форми.

Параметр $1/H$ визначається за спеціальними таблицями, виходячи з розрахунку величини $S = d_s/d_e$, у свою чергу, параметр d_s дорівнює діаметру краплі, вимірюваному на відстані d_e від основи краплі [175].

Методики для порівняння змочувальної та мийної здатності різних ПАР щодо органічних речовин, які беруть участь у стабілізації зворотних емульсій, наведено в [121]. Змочувальну здатність розчинів оцінювали щодо твердої поверхні нафталіну, як основного модельного компонента кам'яновугільної смоли, і щодо передбачуваних механічних стабілізаторів емульсій, тобто вугілля і коксу. Розчини ПАР готували на водній основі з концентрацією 1 – 10 % мас. Оцінку змочувальної здатності проводили вимірюванням крайового кута методом "лежачої краплі". Краплю розчину ПАР об'ємом 7 мкдм³ поміщали на досліджувану тверду поверхню стабілізаторів емульсій. За допомогою мікроскопа визначали динамічні діаметри кіл крапель, що утворюються протягом часу. Знімки виконували із застосуванням пристрою з програмним забезпеченням для обробки зображень TourTech, TourView. Графічне визначення крайового кута проводили за отриманими зображеннями круговим методом за базовою лінією та дотичною. Мийну активність ПАР щодо модельних речовин оцінювали фотометричним визначенням оптичної густини розчинів різних ПАР до і після обробки дисперсних частинок передбачуваних твердих стабілізаторів емульсій.

Як розчинник застосовували водні розчини ПАР. Для досліджень брали вугілля марки "К" і товарний кокс марки "КДМ-1", подрібненими до крупності <0,05 мм, і нафталін марки "ХЧ". Однакову наважку твердих речовин масою 3,00 г поміщали в колбу з 25 мл розчину ПАР. Після інтенсивного струшування колбу витримували за кімнатної температури (25 °С) протягом доби. Далі заміряли оптичну густину відфільтрованого розчину на фотометрі фотоелектричному КФК-3, укомплектованим кюветами з довжиною оптичного шляху 10 мм за довжини хвилі 490 нм. Розрахунок відносної мийної здатності виконували за формулою:

$$MЗ_{\text{відн.}} = \frac{D_2 - D_1}{D_3} \times 100\%, \quad (2.4)$$

де: D_1 – оптична густина водного розчину ПАР із концентрацією 1–10 %;

D_2 – оптична густина водного розчину ПАР після контакту з дисперсною твердою речовиною;

D_3 – максимальна оптична густина водного розчину ПАР у даній серії дослідів.

Відносну мийну активність водних розчинів поверхнево-активних речовин до модельних стабілізаторів емульсій встановили відносно максимального розчинення одного з досліджуваних ПАР. Для цього визначили оптичну густину розчинів ПАР у присутності та відсутності розчинних речовин, за різницею величин яких судили про солубілізацію модельних стабілізаторів емульсій.

Реологічні характеристики досліджуваних рідин визначали ротаційним віскозиметром Brookfield LV DV2T (low viscosity digital viscometer) з термоячейкою при змінних швидкостях зсуву. Діапазон температур при вимірах відповідав умовам зберігання і використання кам'яновугільних смол в відділенні конденсації чинного коксохімічного підприємства. Реологічні вимірювання проводилися в діапазоні швидкостей зсуву 1,2–250 с⁻¹ з використанням геометрії Серла. Суть методу полягає в реєстрації моменту опору внутрішнього циліндра з досліджуваною рідиною при різних градієнтах швидкості зсуву і розрахунку напруження зсуву і динамічної в'язкості. Щонайменше п'ять повторень кожного

випробування проводили на свіжому зразку. Для перевірки залежності отриманих значень в'язкості від температури використовували наявні емпіричні залежності [176], що дозволяють прогнозувати в'язкість сумішей нафтопродуктів.

Поверхневі властивості розчинів оцінювали також на підставі вимірювання піноутворювальної здатності [177]. Методи визначення дисперсного складу та її стійкості для емульсій на основі кам'яновугільної смоли наведено в [57].

Планування експерименту та обробку масиву даних проводили за допомогою програми STATGRAPHICS і практикуму [178], а також за допомогою методів математичної статистики із залученням програмних пакетів Microsoft Office Excel.

Для визначення взаємозв'язку між емпіричними і отриманими експериментально масивами даних використовували коефіцієнт кореляції (функція «КОРРЕЛ» в форматі Excel).

Коефіцієнти для залежності «в'язкість–температура» підбиралися методом проб і помилок до найбільшого ступеня збігу розрахункової та експериментальної кривої на графіку. Кількісним критерієм підбору було мінімальне значення абсолютного відхилення експериментальних і підібраних значень коефіцієнтів. Середнє абсолютне відносне відхилення ($AARD$, %) розраховували за формулою:

$$AARD = \left(\frac{100}{N} \right) \sum_{i=1}^N \left| \frac{\mu_{ci} - \mu_{ei}}{\mu_{ci}} \right|, \quad (2.5)$$

де: μ_{ci} – розрахункові дані в'язкості, μ_{ei} – експериментальні дані в'язкості, N – кількість точок даних «в'язкість/температура».

Коефіцієнт кореляції експериментальних і розрахункових даних K відображає тип функціональної залежності, а збіжність результатів визначається середнім абсолютним відхиленням ($AARD$). Тому брали двояку оцінку відповідності розрахункових і експериментальних даних. Отримані залежності в'язкості від температури при різному складі смол можна вважати адекватними при значеннях коефіцієнтів кореляції експериментальних і розрахункових даних вище 0,95.

Результати підбору оцінювали шляхом порівняння отриманих значень коефіцієнтів з наявними даними про температурну залежність в'язкості кам'яновугільних смол та індивідуальних ароматичних речовин. Для залежності DIPPR 101 були проаналізовані дані для 62 ароматичних сполук різних класів [179].

2.2 Матеріали, що використовувалися для досліджень

Деемульгатор ПМ – неіоногенний деемульгатор, розчин блок–сополімеру етиленоксиду та пропіленоксиду, був виготовлений на ЗАТ "Завод тонкого органічного синтезу "Барва" і ТОВ «Підприємство ДЕОЛ» Україна. Характеристика деемульгатора наведена в літературних джерелах [96, 180].

Для дослідження в якості добавок к базовому деемульгатору були взяті реагенти фірми–виробника "Clariant" DISSOLVAN, деемульгуючі композиції готували шляхом змішування відповідних концентратів з розчинниками. Основними активними компонентами, що використовуються для приготування деемульгаторів, є наступні: Dissolvan 3245 – зшитий окипропіленовий полімер ПО/ЕО-блоку $(C_{15}H_{16}O_2-C_3H_6O-C_3H_5ClO-C_2H_4O)_x$, фенол, 4,4'-(1-метилетиліден) біс–; полімер з 2– (хлорметил)оксираном; 2–метилоксиран; оксиран; Dissolvan 5022 – аміноалкоксилат (оксипропілований поліамін); Dissolvan 3879 – поліефір; Dissolvan 3966 – оксалкілована (оксиетильована) смола; Dissolvan 4006 – оксалкілована (оксиетильована) смола; Dissolvan 5252 – оксиетильований полімер ПО/ЕО-блоку $(C_4H_{11}NO_3-C_3H_6O-C_2H_4O)_x$, 1,3–пропандіол, 2–аміно–2–(гідроксиметил) –; полімер з 2–метилоксираном; оксиран; Dissolvan 3279 – оксалкілована (оксиетильована) смола у висококиплячому вуглеводневому розчиннику; Dissolvan 4411 – етилен/пропіленоксид, розчинений у метанолі. Деемульгатори вводили як у вигляді водної дисперсії, так і в ароматичному розчиннику: серія А – у воді; серія В – у ксилолі; серія С – у етанолі; серія D – тосолі (моно етиленгліколі). Характеристика поверхнево–активних речовин, що використовувалися у якості добавок наведена в табл. 2.1

Таблиця 2.1 – Характеристика використаних поверхнево-активних речовин

Торговельне найменування ПАР	Клас ПАР	Сфера застосування	Молекулярна маса	Число оксіетиленових груп
Твін 80	Поліетиленгліколеві ефіри складних ефірів жирних кислот і багатоатомних спиртів	солюбілізуєчий агент	1308	20
Синтанол ДС–10	Оксиетильовані жирні спирти	мийний засіб і змочувач	609	9
Синтанол АЛМ–2	Те саме	мийний засіб у косметичній продукції	273	2
ПЕГ–200	Поліоксиетиленгліколеві ефіри етиленгліколю	детергент у текстильній промисловості	200	3
ОС–25	Оксиетильовані жирні спирти	змочувач, антистатик і мийний засіб	1369	25
Стеарокс–6	Оксиетильовані жирні кислоти	антистатик у виробництві хімічних волокон	464	6
Проксанол 268	Блоксополімери окисів етилену та пропілену	гідрофільна основа у виробництві косметики	14068	260
ОС–20	Оксиетильовані жирні спирти	антистатик	1149	20
Проксанол ЦЛ 3	Блоксополімери окисів етилену та пропілену	змочувач для целюлозно-паперового виробництва	3604	38
Рипокс–6	Оксиетильовані жирні кислоти	антивспінювач, піногасник	462	6

Вибір поверхнево активної добавки для базового реагенту (деемульгатора «ПМ») здійснювали підбором із доступних товарних реагентів серед мийних та

змочувальних засобів. У загальному випадку, змочувачі мають індекс ГЛБ 7–8, а мийні засоби 12–15 одиниць, крім того, призначення реагентів вказано на сайтах виробника.

Для проведення реагентного зневоднення емульсії типу «вода в смолі», що утворилася з смол високого, середнього та низького ступеню піролізу, відбирали проби з лінії перекачування або перетікання емульсії після первинної стадії відстоювання у механізованому освітлювачеві, таким чином, щоб зразки не містили деемульгатору або сторонніх домішок. Проби газозбірникової смоли відбирали шляхом відстоювання барильєтної води після сепаратора під час тривалого відстоювання у спеціально підготовленій ємності безпосередньо на виробничій ділянці. Проби холодильникової смоли відбирали відразу ж після відстійника типу "мікст".

Одержані результати в цілому узгоджуються з аналогічними положеннями щодо зневоднення емульсій на основі продуктів нафтопереробки. Основні висновки і положення підтверджені дослідно–промисловими випробуваннями розробленого реагентного методу обробки кам'яновугільної смоли на підприємствах України.

РОЗДІЛ 3 ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ЕМУЛЬСІЙ НА ОСНОВІ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИХ СМОЛ

3.1 Причини формування смол різного ступеню піролізованості з огляду на стійкість утворених емульсій

Раніше у дослідженнях ДП «УХІН» встановлено, що ступінь обводнення кам'яновугільної смоли та стійкість утвореної емульсії «вода у смолі» залежить передусім від ступеню її піролізованості. Для деталізації цього відомого положення необхідно відслідкувати зміни у густині та в'язкості смоли, вмісту та крупності дисперсної фази, що впливають на процеси зневоднення та ускладнюють одержання смоли з низьким вмістом води. Взагалі, на практиці пошук причин обводнення смоли починається з встановлення факторів, що привели до зміни ступеня її піролізованості [54].

Формування компонентного складу смоли пов'язане зі складним комплексом фізико – хімічних процесів, що відбуваються під час нагрівання і коксування вугільної шихти. Показники якості товарної смоли, що виробляється, залежать від конструкції печей, умов коксування і характеристики вугілля. Під час поглиблення піролізу в смолі знижується вміст фенолів і метилгомологів нафталіну і збільшується вміст нафталіну і таких висококиплячих вуглеводнів, як фенантрен, антрацен, пірен, хризен, флуорантен. Кінцевим продуктом піролізу в підсклеповому просторі слід вважати твердодисперсні вуглецеві речовини, що входять до складу нерозчинного в хіноліні компонента кам'яновугільної смоли. Така спрямованість пірогенних процесів впливає і на фізико–хімічні властивості кінцевих продуктів. Збільшення ступеня піролізованості смоли підвищує її густину і в'язкість, при цьому зростає вихід пеку, а також вміст речовин, нерозчинних у толуолі (α -фракція) та в хіноліні (α_1 -фракція). Кожен із цих показників або поєднання деяких із них могли б слугувати мірою піролізованості кам'яновугільної смоли [16, 17, 40].

Однак, як показує практика, не завжди дотримується відповідність у зміні перерахованих показників при підвищенні ступеня піролізованості смол. Навіть за однакового складу частини смоли, що хроматографується, такі показники, як густина, в'язкість, вміст речовин, нерозчинних у хіноліні, можуть відрізнятися. Це відбувається, наприклад, в тому разі, коли в смолу з тих чи інших технологічних причин потрапляє вугільний або коксовий пил, що не виділяється на технологічній стадії дешламації смоли (α_1 -винос). Наявність таких дрібнодисперсних частинок завищує показник "масова частка α_1 -фракції" (що оцінює вміст у смолі кінцевих продуктів парофазного піролізу вуглеводнів) і сприяє приросту густини та в'язкості смоли.

Більш повне завантаження печей, застосування шихт, що характеризуються меншою вертикальною усадкою, – фактори, які забезпечують зниження ступеня піролізованості кам'яновугільної смоли [181].

Вплив складу вугільної шихти на якість смоли високотемпературного коксування є досить дискусійним. Не можна заперечувати такі очевидні факти [182–184]:

- низькометаморфізоване вугілля утворює смоли з високим вмістом фенолів і парафінових вуглеводнів;
- вугілля з високим вмістом кисню утворює легші та менш піролізовані смоли з підвищеним вмістом фенолів;
- вихід кам'яновугільної смоли протягом усього процесу карбонізації залежить від ступеня метаморфізму вугілля;
- природа кам'яновугільної смоли певною мірою визначається складом вугілля за низьких температур карбонізації, за високих же температур визначальним фактором є умови коксування.

Визначення причин формування смол різного ступеню піролізованості виконували на основі аналізу роботи вугільних, коксових цехів та вловлювання підприємств України під час виконання науково–дослідних робіт щодо пошуку причин надлишкового обводнення смоли.

Найбільш показовим прикладом може служити відстоювання смоли у двох цехах уловлювання (ЦУ) ПРАТ «АКХЗ», кожний з яких отримує смолу від двох коксових цехів з практично однаковою вугільною шихтою, але з коксових печей різної виробничої потужності та різним технічним станом. Доцільно проаналізувати три різних періоди виробничої потужності з точки зору впливу технологічних факторів на ступінь піролізованості смоли та спроможності існуючого обладнання для зневоднення смоли гравітаційним відстоюванням.

3.1.1 Максимальне виробництво смоли

На ПРАТ «АКХЗ» кам'яновугільна смола виробляється на коксових батареях №1–3 і №5–9 і виділяється відповідно у цехах уловлювання (ЦУ) №1 і №2 (табл. 3.1). У показник «виробництво смоли» ми вкладаємо таку продуктивність цеху вловлювання, яка забезпечує обробку смоли відповідно ступеню завантаженості коксового цеху. Отже, стадією, що лімітує виробництво смоли, у даному випадку є технічний стан коксової батареї. У разі зменшення виробництва смоли можливо неповне завантаження відремонтованих коксових печей, або збільшення періодів коксування. У табл. 3.2 представлені усереднені показники якості смол ЦУ–1 і ЦУ–2, у табл. 3.3 наведено характеристику факторів, що впливають на умови формування кам'яновугільної смоли ЦУ–1 і ЦУ–2 у 2012 році [185]. Наведені дані характеризуються максимальним виробництвом смоли: 14,9 т/год ЦУ–1 та 10,1 т/год ЦУ–2.

Таблиця 3.1 – Параметри коксових батарей, які впливають на якість смоли

Показники	№ цеху (батареї)							
	ЦУ –1					ЦУ –2		
	КБ №1	КБ №2	КБ №3	КБ №5	КБ №6	КБ №7	КБ №8	КБ №9
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Висота камери, м	5	5	5	5,5	5,5	7	7	7
Корисна висота камери, м	4,7	4,7	4,7	5,2	5,2	6,7	6,7	6,7

Продовження табл. 3.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ширина камери, мм	450	450	450	410	410	410	410	410
Кількість печей	77	77	77	65	65	65	65	65
Кількість газозбірників	1	1	1	2	2	1	1	1
Продуктивність номінальна, тис. т/рік	417	417	417	623	623	910	910	910

Таблиця 3.2 – Характеристика виробленої смоли

Найменування визначуваного показника	Показники для цехів:	
	ЦУ–1	ЦУ–2
Густина (d_{20}), кг/м ³	1179	1214
Масова частка води, %	2,6	3,5
Масова частка речовин, нерозчинних у толуолі, %	4,9	12,2
Масова частка речовин, нерозчинних у хіноліні, %	1,4	9,2
Масова частка золи, %	0,08	0,09
Масова частка фенолів, %	2,0	1,5
Дані хроматографічного аналізу: масові частки компонентів, %		
Сума низькокиплячих ароматичних вуглеводнів	0,93	0,57
Інден	1,82	1,23
Нафталін	11,26	11,11
Тіонафтен	0,44	0,22
β -метилнафталін	1,47	1,24
α -метилнафталін	0,60	0,67
Сума диметилнафталінів	1,53	1,84
Аценафтилен	0,30	0,55
Аценафтен	2,19	2,92
Дифеніленоксид	0,77	1,95
Флуорен	1,73	1,96
Сума неідентифікованих вуглеводнів	1,38	0,86
Антрацен +фенантрен	5,13	5,49
Сума важких неідентифікованих вуглеводнів	6,43	5,64
Масова частка, %, фракцій, що википають у межах, °С		
до 210	6,61	3,68
до 235	13,41	13,21
до 300	8,26	10,12
до 360	11,56	11,13
вище за 360 (пек)	60,16	61,86

Таблиця 3.3 – Порівняльна характеристика факторів, що впливають на умови формування кам'яновугільної смоли

Фактори, що впливають на властивості товарної смоли цехів уловлювання	Показники для цехів:	
	ЦУ-1	ЦУ-2
Вихід летких речовин, % на суху масу шихти	32,3	32,0
Помел шихти, вміст, %, класу 0–3 мм	80,3	81,5
Рівень завантаження, мм	361	484
Температура підсклепового простору, °C	783	830

За вищенаведеними даними, основні характеристики смол задовільно узгоджуються між собою:

- показник «густина смоли» і «вихід пеку» вищий для смоли ЦУ-2 і характеризує підвищений вміст компонентів з високим кипінням у смолі ЦУ-2;
- через підвищену густину і в'язкість смоли ЦУ-2 утруднений нормальний відстій у механізованих освітлювачах, тому вологість і зольність смоли ЦУ-2 трохи вищі;
- вищий вміст речовин нерозчинних у толуолі та хіноліні смоли ЦУ-2 свідчить про наявність висококонденсованих сполук, утворених у результаті інтенсивних процесів піролізу матеріалу первинної смоли коксування;
- вміст нафталіну вищий для смоли ЦУ-2, оскільки за жорсткішого піролізу відбувається відщеплення метильних груп метилнафталінів з утворенням нафталіну;
- вміст фенолів нижчий для смоли ЦУ-2, оскільки за жорсткішого піролізу високореакційні феноли легко перетворюються на високомолекулярні речовини.

Наведена сукупність показників якості смоли дає змогу однозначно характеризувати смолу ЦУ-2 як високопіролізовану, і смолу ЦУ-1 як низькопіролізовану, що свідчить про високу інтенсивність процесів піролізу в коксових камерах великовантажних батарей № 7–9.

Відмінністю великовантажних батарей є зниження часу перебування в зоні піролізу парогазових продуктів – підсклеповому просторі. У принципі, це мало б призвести до зниження інтенсивності піролізу. Однак, у низці робіт [185] є дані про зростання ступеня піролізу смоли у великовантажних батареях. Вважається, що особливістю процесу коксування вугільного завантаження у великовантажних печах є більш швидке прогрівання верху завантаження з утворенням поверхневого шару коксу вже в перші години коксування, наявність якого сприяє отриманню хімічних продуктів з більш високим ступенем піролізованості. Крім того, наявність двох газозбірників на батареях КБ № 5 і КБ № 6 сприяє швидшій евакуації парогазових продуктів із зони піролізу під час отримання смоли для ЦУ–1.

З даних таблиці 3.3 випливає, що відмінності в якості вугільної шихти, що йде на виробництво смоли для ЦУ–1 і ЦУ–2 (вихід летких і помел), не мають істотного впливу на процеси піролізу. Трохи вищий вміст класу 0–3 мм (на 1,3 %), втім, призводить до збільшення значення загальної усадки пирога, що сприяє вищому ступеню піролізованості смоли ЦУ–2. Основною причиною підвищення ступеня піролізованості кам'яновугільної смоли ЦУ–2 є більш жорсткі умови процесів піролізу: об'єм підсклепового простору КБ № 7–9 вищий; середня температура підсклепового простору батарей, що виробляють смолу для ЦУ–2, перевищує на 50 °С аналогічний показник КБ, що виробляють смолу для ЦУ–1.

Ще більшу роль відіграють процеси усадки вугільного завантаження під час коксування. Згідно з даними [186], розрахункова загальна усадка (Y , мм) залежить від таких факторів:

X_1 – рівень подрібнення шихти, % (вміст класу шихти < 3 мм);

X_2 – вологість шихти;

X_3 – вихід летких речовин на суху масу, %;

X_4 – корисна висота пічних камер, м;

і описується залежністю:

$$Y = -34,99 + 0,61947 \times X_2 \times X_3 + 0,89225 \times X_1 \times X_4 . \quad (3.1)$$

У таблиці 3.4 наведено результати розрахунку загальної усадки завантаження камер коксування за формулою 3.1 для умов отримання смоли ЦУ–1 і ЦУ–2.

Таблиця 3.4 – Розрахунок усередненої загальної усадки шихт

Батарей	Вихід летких речовин, % на суху масу шихти		Помел шихти, вміст, %, класу 0–3 мм		Усадка загальна, мм	
	ЦУ–1	ЦУ–2	ЦУ–1	ЦУ–2	ЦУ–1	ЦУ–2
КБ № 1–3	33,2		79,4		457	
КБ № 5–6	31,3		81,3		491	
КБ № 7–8		31		81		600
КБ № 9		33		82		614
Середнє					474	607

Розрахунок показує, що найбільш вагомим фактором, що впливає на Y , є корисна висота камер. Розрахункова усереднена величина усадки завантаження камер, що виробляють смолу для ЦУ–2, істотно вища, ніж для камер, що виробляють смолу для ЦУ–1.

Величина завантаження шихти, загальної усадки і корисна висота камери багато в чому визначають температуру підсклепового простору, яка, як показує аналіз, чинить визначальний вплив на процеси піролізу і якість одержуваної смоли. На рисунку 3.1 наведено графік залежності усередненої середньомісячної густини одержуваної смоли від середньомісячних усереднених температур у підсклеповому просторі для обох цехів уловлювання. З графіка, зокрема, видно, що для отримання смоли марки АІ (густиною не більше 1190 кг/м^3) температура в підсклеповому просторі повинна становити не більше 800°C незалежно від конструкційних особливостей печей. Стійка відмінність піролізованості смол ЦУ–2 ПАТ «АКХЗ» пояснюється наступними конструкційними і технологічними факторами:

– істотно вищою усадкою («на кокс»), обумовленою корисною висотою камери КБ №№ 7–9;

- наявністю двох газозбірників на КБ №№ 5–6;
- низьким рівнем завантаження «на шихту» КБ № 8 і, як наслідок, підвищенням температури підсклепового простору.

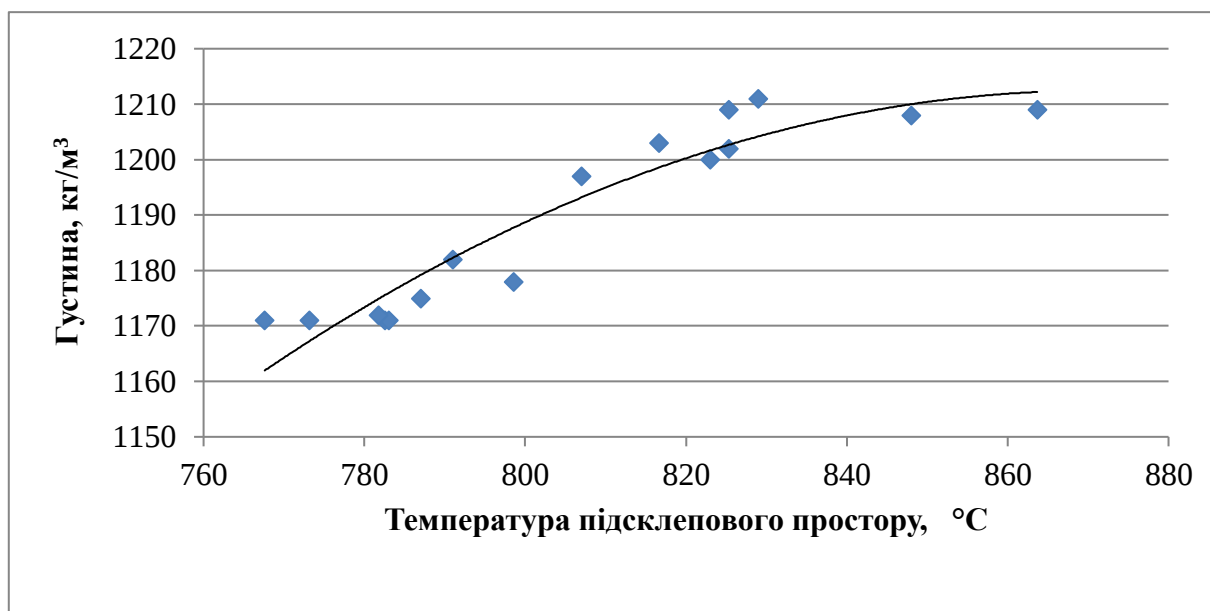


Рисунок 3.1 – Залежність густини смоли від температури підсклепового простору

Для зниження ступеня піролізованості смоли в КЦ № 3 і № 4 необхідно знизити температури підсклепового простору нижче 800 °C, зокрема й за рахунок підвищення рівня завантаження камер коксування. Зазначимо, що незважаючи на різну ступінь піролізованості смол від ЦУ–1 та ЦУ–2, відстоювання смоли у механізованих освітлювачах ємністю 650 м³ дозволяє досягати нормативних значень вмісту води у смолі. Як буде показано нижче, ступінь завантаженості камер коксування не досягла критичних значень, що впливають на стійкість одержуваних емульсій кам'яновугільної смоли.

3.1.2 Зниження виробництва смоли

У зв'язку з підвищенням ступеню піролізованості смоли виконали співставлення показових періодів роботи ЦУ–1 та ЦУ–2 ПРАТ «АКХЗ». Вплив

умов коксування добре ілюструється у період систематичного недовантаження камер, буріння печей і перегріву підсклепового простору (2018 р.). Якість смоли цеху уловлювання №1 від КБ 1–3, КБ 5–6 сприяла звичному швидкому розшаруванню доволі нестійких емульсій «вода у смолі» та відповідала вимогам для отримання електродного пеку необхідної якості. Це зумовлювалося задовільним станом батарей №1–3 у зіставленні з батареями № 5–6 і великою частковою участю КБ 1–3 у загальному виробництві смоли для цеху уловлювання №1 (табл. 3.5). Наведені дані характеризують виробництво смоли у обсязі 10,5–12,5 т/год ЦУ–1 та 8,9–9,1 т/год ЦУ–2.

Таблиця 3.5 – Фактори, які викликають коливання якості смоли на ПРАТ «АКХЗ» у цеху уловлювання №1

Параметри	Значення для менш піролізованої смоли	Значення для періодів більш піролізованої смоли		
1	2	3	4	5
Смола: густина, кг/м ³	1173–1185	1178–1179	1180	1179–1190
Виробництво смоли, т/год.	8,9–10,5	10,8–11,3	11,1	12,5–11,1
Масова частка води, %	2,60	3,0	3,0–4,2	3,0
Нерозчинні в хіноліні, %	1,1–1,5	2,8–3,0	2,6	2,5–2,7
Шихта, тис. т/міс.	171,8–190,8	221,0–232,4	225,1	240,0–241,8
Коксовий цех №1				
Період коксування, год.	27,84–33,9	21,7–25,21	24,16	22,11–22,24
Печі, що працюють, шт.	231	231	231	231
Печі, що повністю завантажуються, шт.	231	231	231	231
Печі, що завантажуються за регламентом, шт.	немає	немає	немає	немає
Температура контрольних вертикалів, °С	1242/1270	1271/1300	1256/1286	1285/1320
Температура підсклепового простору, °С	735	759	730	734
Висота підсклепового простору, мм	339	333	301	295
Разове завантаження печей, т	22,78	20,88–22,26	20,55	20,33–20,76

Продовження таблиці 3.5

1	2	3	4	5
Виробництво коксу 6% вологості, т/міс.	90549–101046	118843–129986	119350	127240–128460
Коксовий цех №2				
Період коксування, год.	29,03–35,17	27,08–28,1	25,08	22,82–22,96
Разове завантаження печей, т	20,84–21,21	21,05–21,45	20,47	19,98–20,58
Виробництво коксу 6% вологості, т/міс.	45026–50307	58496–57539	63672	67561–67726
Печі, що працюють, шт.	130	130	130	130
Печі, що повністю завантажуються, шт.	–	–	–	96
Печі, що завантажуються за особливим регламентом, шт.	–	–	–	17
Температура контрольних вертикалів, °С	1222/1242	1232/1253	1232/1262	1234/1268
Температура підсклепового простору, °С	643	585	713	724
Висота підсклепового простору, мм	376	356	340	313

Для пояснення причин коливання якості смоли для коксових батарей, що виробляють смолу для цеху уловлювання №1, виділили два періоди з отриманням менш і більш густої смоли. Деяке обважнення смоли в цеху уловлювання №1 відбувається за рахунок зниження періодів коксування на 3–8 год. з відповідним збільшенням температур в обігрівальних простінках. Крім цього, зниження разового завантаження з 22,8 до 20,3 т призводить до збільшення вільного підсклепового простору і підвищення густини смоли.

Якість смоли цеху уловлювання №2 від КБ 7–9 загалом задовольняє вимогам для виробництва електродного пеку, але вона вирізняється підвищеною густиною і збільшеним вмістом речовин, нерозчинних у хіноліні (таблиця 3.6).

Таблиця 3.6 – Фактори, які викликають коливання якості смоли на ПРАТ "АКХЗ" у цеху уловлювання №2

Параметри	Значення для менш піролізованої смоли	Значення для періодів більш піролізованої смоли	
Смола : густина, кг/м ³	1121–1144	1187	1189
Виробництво смоли, т/год.	4,3–5,1	9,1	8,9
Масова частка води, %	2,0	2,3	2,5
Нерозчинні в хіноліні, %	<2,0	5,2	5,1
Шихта, тис. т/міс.	84,9–136,8	179,3	174,7
Коксовий цех №3			
Період коксування, год..	32,02–33,77	21,36	21,11
Разове завантаження печей, т	26,78–28,97	27,22	26,25
Виробництво коксу 6% вологості, т/міс.	31885–59697	83702	83762
Печі, що працюють, шт.	консервація	130	130
Печі, що повністю завантажуються, шт.	Нема даних	Нема даних	75
Печі, що завантажуються за особливим регламентом, шт.	Нема даних	Нема даних	130
Температура контрольних вертикалів, °С	1123/1130	1226/1244	1229/1250
Температура підсклепового простору, °С	Нема даних	Нема даних	Нема даних
Висота підсклепового простору, мм	298	307	308
Коксовий цех №4			
Період коксування, год.	22,51–32,20	18,90	19,95
Разове завантаження печей, т	28,15–28,62	28,18	27,81
Виробництво коксу 6% вологості	32352–45174	55464	52194
Печі, що працюють, шт.	65	65	65
Печі, що повністю завантажуються, шт.	65	65	65
Температура контрольних вертикалів, °С	1143/1154	1258/1307	1255/1301
Температура підсклепового простору, °С	795	771	810
Висота підсклепового простору, мм	295	304	312

Більш висока ступінь піролізованості смоли ЦУ–2 пояснюється високим ступенем зношеності батареї №8 і низьким технічним станом вогнетривкої кладки порівняно з батареями №7 і №9. Аналіз періоду підвищення густини смоли показав, що введення в експлуатацію після тривалої гарячої консервації батареї № 8 з неповним завантаженням більшості печей (51 з 65) зумовлює збільшення висоти підсклепового простору. Це призводить до зростання густини смоли в цеху уловлювання № 2 на 50–70 кг/м³ і збільшує вміст речовин, нерозчинних у хіноліні, з 2,0–3,0 % до 5,1–5,2 %. Скорочення періодів коксування (від 33 до 21 години) з метою збільшення виробництва коксу, як ілюструє таблиця 3.6, призводить до підвищення густини смоли з 1144 до 1189 кг/м³. Цьому підвищенню густини смоли сприяє також зниження разового навантаження (з 28 до 26 т).

Взагалі, у період 2017–2018 р.р. на коксохімічних підприємствах України відбулося погіршення якості смоли за показниками "густина" і "вміст речовин, нерозчинних у хіноліні" також за рахунок особливостей сировинної бази, а саме появи пилоподібних класів у шихті. При зниженні вологості шихти менше за 9,0 %, шихта стала більш сипучою, що полегшує винесення пилоподібних класів вугілля з камери коксування в смолу та додатково позначається на підвищенні її густини і вмісту речовин, нерозчинних у хіноліні.

У цей період відбувається підвищення вмісту води у смолі, що відвантажується, у середньому на 1–2 %, але стійкість утворених емульсій ще не є критичною, але випадки перевищення уже мають місце, особливо у ЦУ–1.

3.1.3 Період падіння виробництва смоли

За цей період проаналізовано дані технічних звітів, що ілюструють вплив фіксованих параметрів роботи коксових цехів на показники якості смоли. Дані усереднювали за відповідними коксовими батареями, температуру обігрівальних простінок усереднювали за машинними і коксовими сторонами. Дані приведено у

таблицях 3.7–3.9, що характеризують виробництво смоли у обсязі 6,8–8,8 т/год у ЦУ–1 та 6,0–7,6 т/год у ЦУ–2 (2020–2021 р.р.).

Як показав аналіз, смола, одержувана в цеху уловлювання №1, відрізняється меншою піролізованістю, відповідно відокремлення її від води і від зважених фусів відбувається повніше. Однак, протягом 2020–2021 р.р., густина її зростає приблизно за лінійною залежністю з відповідним підвищенням вмісту води, золи та нерозчинних речовин у хіноліні та толуолі.

Смола, одержувана в цеху уловлювання №2, піролізована більшою мірою, відповідні показники якості смоли ще гірші. Більш високий ступінь піролізу продуктів коксування, що надходять в ЦУ–2, підтверджується більш низьким вмістом толуолу в сирому бензолі. Для аналізу причин високого ступеня піролізованості смол ЦУ–1 і ЦУ–2 розглянули частку завантаження камер коксування (χ) і середні температури в обігрівальних простінках (t , °C) залежно від густини смоли (d , кг/м³) методом множинної регресії. Залежність отримано у вигляді:

$$d=1781,61- 631,76\times\chi - 0,00341\times t. \quad (3.2)$$

Коефіцієнт детермінації залежності (R^2) дорівнює 0,88, що доводить наявність тісної кореляційної взаємодії між густиною смоли та факторами піролізу (χ ; t).

Аналіз залежності показує, що густина смоли двох цехів уловлювання повністю залежить від фактора завантаження, а температура в обігрівальних простінках за наступних рівнів недовантаження, а саме $\chi_{\text{середн.}} = 0,92$ (КЦ 1–2) і $\chi_{\text{середн.}} = 0,83$ (КЦ 3–4) вже не впливає на густину смоли.

Таблиця 3.7–Параметри роботи коксових цехів, що впливають на якість смоли ЦУ–1

Період	ЦУ –1 (конденсація 1)				ЦУ –1 (конденсація 2)			
	Vdaf,%	Завантаження		Температура в обігр. простінках, °С, середн.	Vdaf,%	Завантаження		Температура в обігр. простінках, °С, середн.
		фактичне, т	частка від номінального			фактичне, т	частка від номінального	
січ.20	31,10	20,48	0,93	1 281	31,52	17,13	0,78	1 221
лют.20	31,20	20,98	0,95	1 291	31,63	16,01	0,73	1 216
берез.20	31,65	20,32	0,92	1 294	32,35	17,53	0,80	1 216
квіт.20	31,61	20,30	0,92	1 293	32,17	18,42	0,84	1 210
трав.20	31,32	20,74	0,94	1 296	31,93	18,25	0,83	1 220
черв.20	31,81	20,54	0,93	1 293	32,09	17,76	0,81	1 221
лип.20	31,85	20,69	0,94	1 297	32,15	18,24	0,83	1 224
серп.20	31,97	20,25	0,92	1 297	32,29	17,50	0,80	1 218
верес.20	31,87	20,04	0,91	1 282	32,09	17,62	0,80	1 218
жовт.20	32,03	20,48	0,93	1 283	32,24	18,17	0,83	1 218
лист.20	31,93	19,98	0,91	1 284	32,45	17,15	0,78	1 213
груд.20	31,57	20,01	0,91	1 296	32,28	17,46	0,79	1 208
січ.21	31,34	19,76	0,90	1 293	32,07	16,45	0,75	1 209
лют.21	31,44	19,87	0,90	1 292	31,80	16,97	0,77	1 228
берез.21	31,64	20,02	0,91	1 300	31,76	17,03	0,77	1 199
квіт.21	31,55	20,30	0,92	1 300	31,98	18,08	0,82	1 238
трав.21	31,65	20,22	0,92	1 298	32,16	18,02	0,82	1 239
черв.21	31,79	20,33	0,92	1 296	31,77	17,85	0,81	1 240
лип.21	31,66	19,85	0,90	1 285	31,85	17,73	0,81	1 235
серп.21	31,81	20,31	0,92	1 291	32,11	18,43	0,84	1 240
верес.21	32,14	20,07	0,91	1 256	32,60	17,99	0,82	1 237
жовт.21	31,61	20,17	0,92	1 255	31,94	17,66	0,80	1 236

Таблиця 3.8 – Параметри роботи коксових цехів, що впливають на якість смоли ЦУ–2

Період	Vdaf,%	Завантаження, т		Температура в вертикалах, °С			Виробництво коксу, т
		фактичне	частка від номінального	м.с.	к.с.	середня	
січ.20	31,55	24,76	0,83	1 232,00	1 269,33	1 250,67	102 533,08
лют.20	31,71	25,33	0,85	1 235,00	1 275,33	1 255,17	90 839,48
берез.20	32,26	26,10	0,87	1 233,00	1 272,00	1 252,50	97 420,00
квіт.20	32,12	25,24	0,84	1 233,00	1 272,67	1 252,83	94 220,00
трав.20	31,99	25,60	0,86	1 233,00	1 275,33	1 254,17	97 983,00
черв.20	31,98	25,16	0,84	1 231,67	1 272,67	1 252,17	92 035,00
лип.20	32,09	24,75	0,83	1 233,67	1 273,67	1 253,67	92 585,00
серп.20	32,14	24,50	0,82	1 231,67	1 273,00	1 252,33	90 138,00
верес.20	32,14	25,27	0,84	1 230,33	1 265,00	1 247,67	85 009,00
жовт.20	32,23	25,36	0,85	1 234,33	1 275,00	1 254,67	92 731,00
лист.20	32,45	25,46	0,85	1 223,33	1 261,33	1 242,33	86 656,00
груд.20	32,31	24,99	0,84	1 245,33	1 273,67	1 259,50	92 346,00
січ.21	32,04	24,49	0,82	1 231,67	1 274,00	1 252,83	90 435,00
лют.21	32,08	24,47	0,82	1 226,67	1 262,33	1 244,50	74 830,00
берез.21	31,87	24,78	0,83	1 231,00	1 266,33	1 248,67	87 962,00
квіт.21	31,96	24,45	0,82	1 233,67	1 269,67	1 251,67	85 439,00
трав.21	32,11	24,32	0,81	1 229,00	1 268,00	1 248,50	83 411,00
черв.21	31,81	24,50	0,82	1 229,67	1 269,00	1 249,33	77 201,00
лип.21	31,82	23,32	0,78	1 229,33	1 268,67	1 249,00	75 294,00
серп.21	32,08	23,68	0,79	1 224,67	1 257,67	1 241,17	69 032,14
верес.21	32,61	23,36	0,78	1 225,67	1 255,00	1 240,33	58 074,85
жовт.21	31,93	23,80	0,80	1 227,67	1 260,67	1 244,17	61 285,39

Таблиця 3.9 – Показники ступеню піролізованості смоли та продуктів коксування ЦУ–1

Період	Смола:								Вихід з шихти, %	Сирий бензол	
	Густина, кг/м ³	Вода, %	Нерозчинні у толуолі, %	Нерозчинні у хіноліні, %	Зола, %	Вихід пеку, %	Нафталін, %	Феноли, %		Вміст бензолу, %	Вміст толуолу, %
січ.20	1180	2,60	7,40	4,70	0,09	62,36	8,69	1,80	3,25	73,3	14,01
лют.20	1181	2,40	8,10	5,10	0,09	61,55	10,90	1,80	3,32	73,8	13,27
берез.20	1189	2,80	8,80	5,50	0,10	62,27	11,42	1,50	3,30	76,5	11,35
квіт.20	1177	1,6	7,70	4,6	0,09	60,41	11,73	1,30	3,27	76,9	11,41
трав.20	1191	2,30	9,20	5,70	0,09	61,95	11,09	1,10	2,91	77,9	11,03
черв.20	1186	2,2	8,50	5,3	0,09	63,17	11,07	1,10	3,09	77,8	10,76
лип.20	1192	2,6	9,30	5,5	0,11	62,54	12,07	1,30	3,04	77,7	10,67
серп.20	1192	2,6	8,60	5,2	0,10	61,93	11,78	1,20	2,58	77,7	10,24
верес.20	1201	3,3	9,90	6,6	0,11	60,86	10,84	1,40	2,75	78,7	10,13
жовт.20	1193	3,1	9,10	5,88	0,11	56,78	12,14	1,20	3,00	76,5	11,48
лист.20	1194	3,4	9,20	6,20	0,11	56,15	11,18	1,70	2,84	76,1	11,58
груд.20	1199	3,40	10,20	6,90	0,11	56,41	11,59	1,60	3,39	77,2	10,95
січ.21	1202	4	11,4	8,8	0,12	61,65	10,78	1,8	2,82	77,5	
лют.21	1204	3,7	11,9	6,6	0,12				2,67	74,9	
берез.21	1204	3,5	11,1	8,5	0,11	61,7	11,15	1,7	3,73	72,6	12,9
квіт.21	1206	3,6	11,8	8,9	0,11	62,12	11,92	1,8	3,05	72,2	13,3
трав.21	1204	3,9	11,6	8,8	0,12	61,06	12,55	1,7	3,16	71,5	13,9
черв.21	1204	3,9	11,7	8,8	0,12	61,06	12,55	1,7	3,05	71,5	13,9
лип.21	1204	3,9	11,7	8,8	0,12	61,06	12,55	1,7	2,85	71,5	13,9
серп.21	1204	3,9	11,7	8,8	0,12	61,06	12,55	1,7	3,20	71,5	13,9
верес.21	1216	4,8	12,4	8,4	0,12	63,72	12,32	1,6	3,38	74,3	12,2
жовт.21	1207	3,2	12,8	8,5	0,12	57,13	12,32	1,5	2,96	72,7	13,3

Таблиця 3.10 – Показники ступеню піролізованості смоли та продуктів коксування ЦУ–2

Період	Смола:								Вихід з шихти, %	Сирий бензол	
	Густина, кг/м ³	Вода, %	Вміст бензолу, %	Вміст бензолу, %	Зола, %	Вихід пеку, %	Нафта лін, %	Фенол и, %		Вміст бензолу, %	Вміст толуолу, %
січ.20	1224	9,3	14,3	10,9	65,94	10,86	2,2	0,11	4,01	77,8	12,35
лют.20	1224	9,3	14,3	10,9	65,94	10,86	2,2	0,11	4,37	78,4	11,77
берез.20	1219	5,4	14,1	11	63,58	10,22	1,2	0,11	4,59	77,8	12,37
квіт.20	1222	6,3	14	9,9	63,14	10,27	1,14	0,11	3,91		
трав.20	1235	8,4	16,4	12,7	65,51	7,64	1,3	0,12	4,13	78,4	12,04
черв.20	1230	6	16,7	13	65,66	10,17	1,3	0,12	4,16		
лип.20	1237	8,5	19	16	64,56	9,4	1,6	0,13	4,02		
серп.20	1262	12	18,9	15,9	63,91	8,7	1,9	0,12	4,00		
верес.20	1254	9,8	21,9	17	63,77	9,84	2	0,17	3,94		
жовт.20	1236	6,4	16,4	12,7	62,26	12,28	1,7	0,14	4,10		
лист.20	1246	7	16,5	12,8	62,03	10,36	1,7	0,16	4,09		
груд.20	1238	9,6	20,5	17,1	62,71	11,89	2,2	0,17	3,85		
січ.21	1246	10,8	20,1	17,4	62,08	9,85	2	0,17	4,01	77,7	12,43
лют.21	1253	13,3	18,7	15,3				0,15	4,55	78,1	
берез.21	1253	12	20,1	16,5	66,59	10,55	2,20	0,17	3,81	77,6	11,9
квіт.21	1274	11,7	22,7	19	66,59	10,55	2,2	0,18	4,57	77,4	11,92
трав.21	1281	18	23,8	20	66,59	10,55	2,2	0,17	4,18	78,2	11,92
черв.21	1286	17,2	23,3	19,9	66,59	10,55	2,2	0,18	3,65	77,3	
лип.21	1306	23,4	27	23,9	66,59	10,55	2,2	0,2	4,81	79,4	
серп.21	1297	22,35	24,3	20,9	66,59	10,55	2,2	0,2	4,79	76,6	
верес.21	1285	18,3	22,8	19,1	66,59	10,55	2,2	0,18	4,57	77,6	
жовт.21	1286	19,3	23	19,3	66,59	10,55	2,2	0,19	3,31	75,5	

Стосовно тільки до цеху уловлювання №1, де завантаження камер дещо повніше, отримано регресійні залежності, що дають змогу оцінити вплив температур обігріву на густину смоли. При цьому в разі зниження рівня завантаження нижче $\chi = 0,91$, спостерігаються нелогічні відхилення впливу температури на густину (рисунок 3.2).

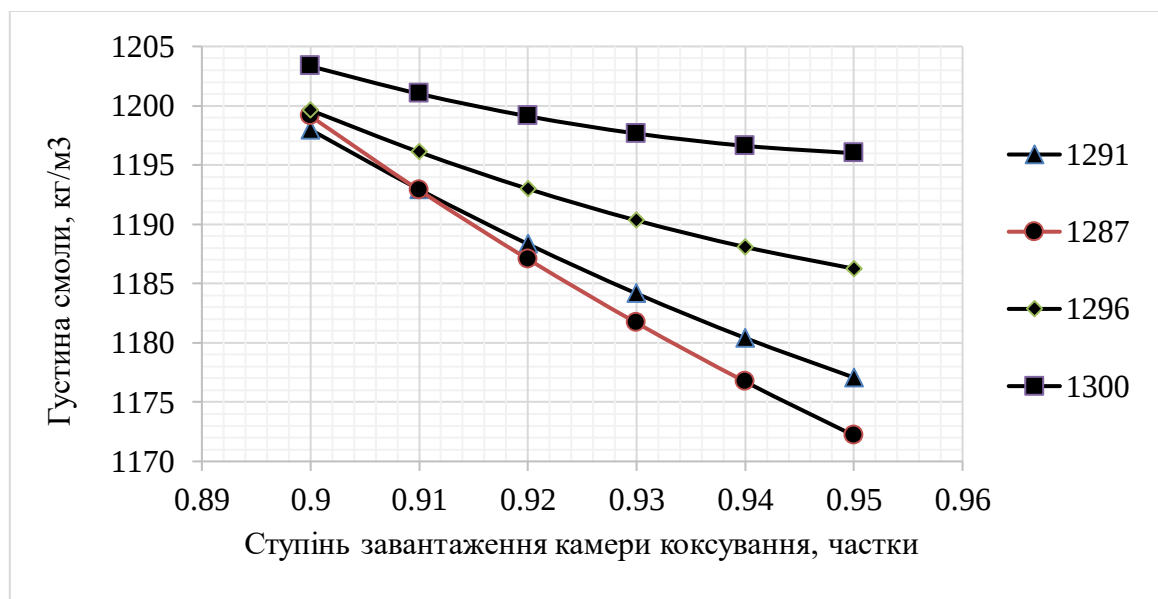


Рисунок – 3.2 Вплив ступеня завантаження камери і середньої температури обігрівальних простіноків (1291–1300 °C) на густину смоли ЦУ–1 (побудовано за регресійними залежностями вибірки даних технічних звітів)

Таким чином, можна вважати, що за зниження повноти завантаження коксової камери нижче за 91% вплив недовантажень настільки істотний, що навіть зменшення температур обігріву (наприклад, за подовження періодів коксування) не знижує густину смоли. Окрім того, цей висновок підтверджується даними, що за вищих температур обігріву у ЦУ–1 смола легша (за рахунок більш повного завантаження).

З погляду на піроліз парів смоли, простір недовантажуваної камери коксування відрізняється від об'єму підсклепового простору насамперед рівнем температур. Підсклеповий простір знаходиться вище обігрівальних простіноків, а недовантажуваний об'єм камери обігрівується факелом. Тому рівень піролізу у

недовантажуваному простору більше, так як рівень температур у ньому перебуває практично на рівні температури простінка. Тому фактор температури у контрольних вертикалах за недовантаження менш значущий порівняно з рівнем завантаженості.

Зроблені висновки можуть бути розповсюджено на вплив факторів піролізу на стійкість емульсій кам'яновугільної смоли. На рисунках 3.3–3.4 ілюструється зв'язок вмісту води у обводненої смоли з ступенем завантаженості камер коксування.

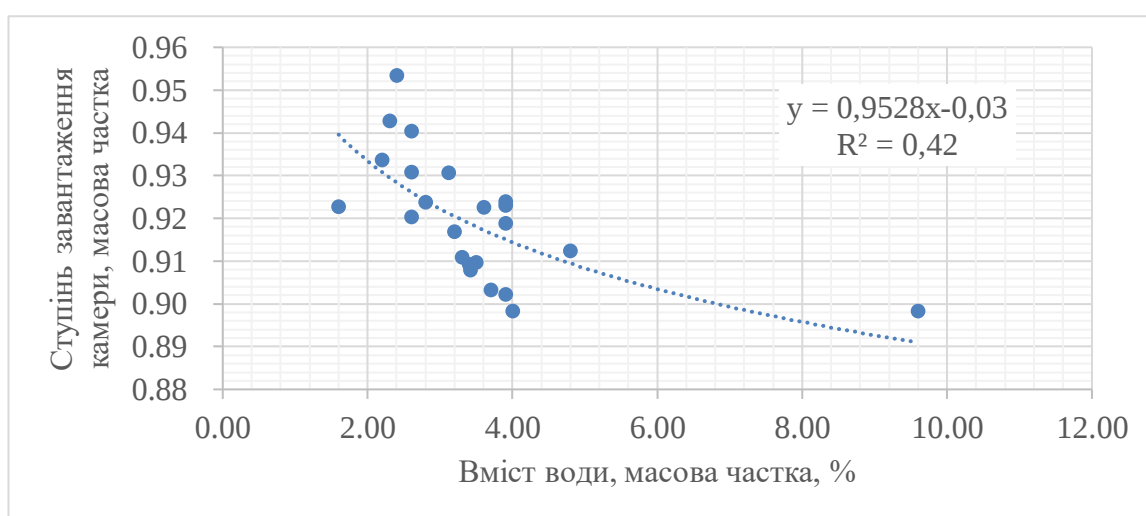


Рисунок 3.3 – Характеристика залежності вмісту води у смолі ЦУ-1 зі ступенем завантаження відповідних камер коксування

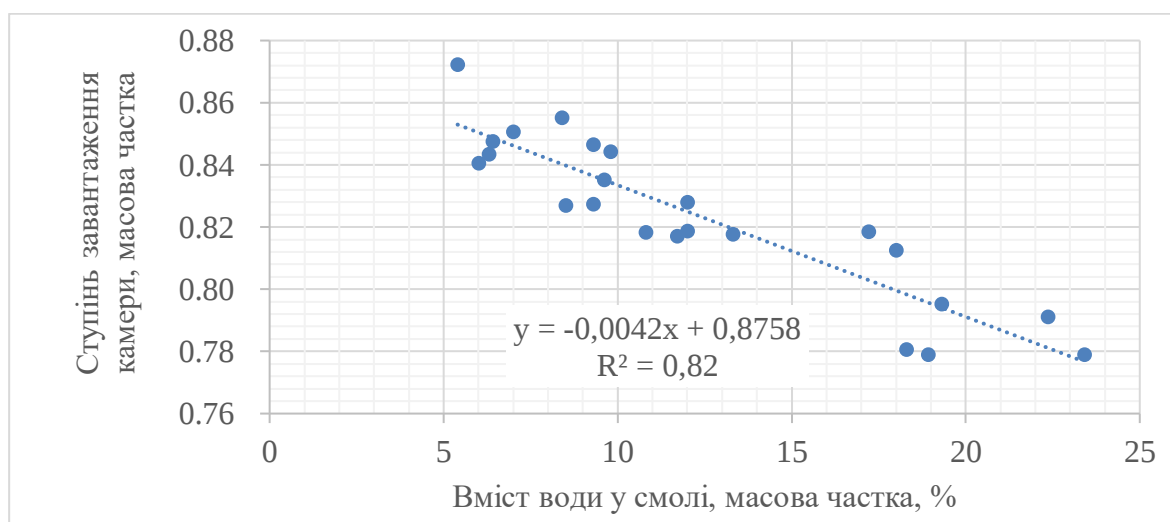


Рисунок 3.4 – Характеристика залежності вмісту води у смолі ЦУ-2 зі ступенем завантаження відповідних камер коксування

За обробки даних таблиць 3.7–3.9. методом множинної регресії отримано залежність вмісту води у емульсії кам'яновугільної смоли (W , %) від факторів піролізу: частки завантаження камер коксування (χ) і середній температури в обігрівальних простінках (t , °C):

$$W = 1344,443 \times \chi^2 + 0,0007080374 \times t^2 - 1,949029 \times \chi \times t. \quad (3.3)$$

Коефіцієнт детермінації наведеної залежності (R^2) дорівнює 0,968.

У таблиці. 3.11 наведені дані статистичної оцінки залежності.

Таблиця 3.11 – Статистична оцінка регресійного залежності 3.3

Коефіцієнти	Стандартне значення похибки	t -статистика	t -критичне
b_1	193,5032	6,9	2,0
b_2	$9,04 \times 10^{-5}$	7,8	2,0
$b_1 b_2$	0,264742	7,4	2,0
Оцінка випадковості зв'язку експериментальних і розрахункових даних за F -статистикою			
Параметр			Значення
ступені свободи v_1			3
ступені свободи v_2			41
F -статистика			408,8
F -критичне			2,8

Усі коефіцієнти залежності значущі, оскільки t -статистика більше ніж t -критичне, а значення F -статистики більше, ніж F -критичне, то це означає, що нульова гіпотеза про те, що всі коефіцієнти регресії дорівнюють нулю, може бути відкинута на рівні значущості 0,05. На рис. 3.5 наведена поверхня функції $W = f(\chi, t)$.

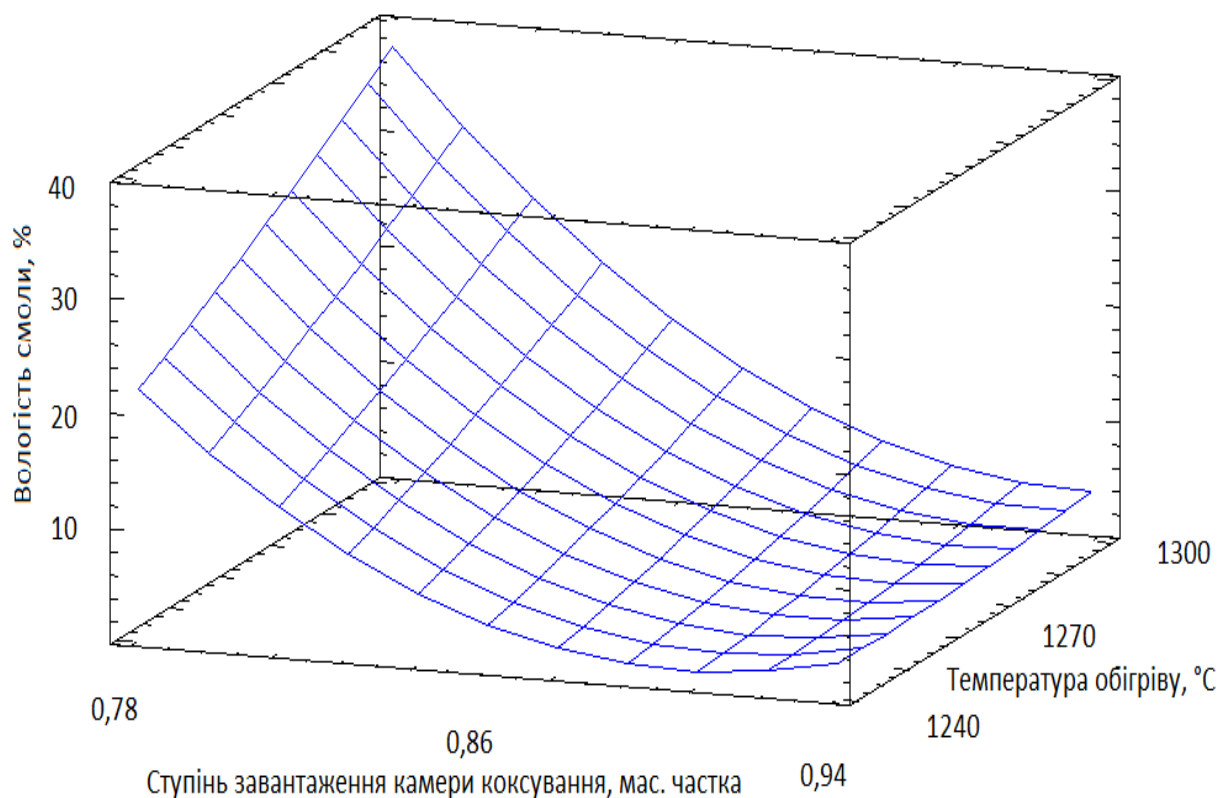


Рисунок 3.5 – Залежність ступеню обводнення смоли від основних факторів її піролізу (побудовано за регресійними залежностями на базі вибірки даних технічних звітів ЦУ–1 та ЦУ–2 ПРАТ «АКХЗ»)

Рівень стійкості емульсій, таким чином, залежить від умов піролізу парів смоли у вільній частині камери коксування та підсклеповому просторі. Зі збільшенням завантаження зменшується величина підсклепового простору, що своєю чергою, призводить до зниження температури і зменшення часу перебування парогазових продуктів у зоні вторинного піролізу. Недовантаження і коксування сильно усадкових шихт призводить до зворотних наслідків – до поглиблення процесів піролізу. При рівні завантаженості камери, близької до проектної величини, існує доволі полого залежність вологості смоли від температури обігріву. Недостатня завантаженість камери робить функцію $W=f(t)$ надзвичайно температурозалежною. Максимальна стійкість емульсій кам'яновугільної смоли притаманна умовам коксування при максимальних температурах обігріву у поєднанні з низьким рівнем завантаженості.

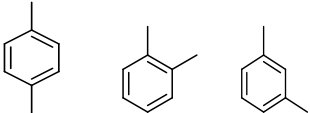
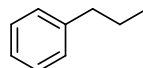
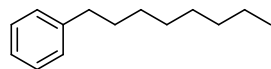
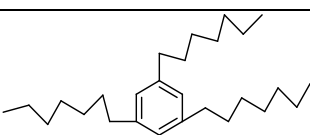
3.2 Оцінка гідрофільності смол різного ступеня піролізованості

Емульгування та відстоювання смоли як показано вище залежить від ступеню піролізованості, при цьому дисперсійне середовище в емульсії також зазнає змін і має різний ступінь гідрофобності.

Відомо, що гідрофобність речовини може бути оцінена на підставі розрахунку логарифма коефіцієнта розподілу речовини ($\log P$) у двофазній системі «*n*-октанол–вода» [187]. Негативне значення $\log P$ означає, що сполука має вищу близькість до водної фази (більш гідрофільна); коли $\log P = 0$, то сполука однаково розподілена між ліпідною та водною фазами; позитивне значення $\log P$ означає вищу концентрацію сполуки в ліпідній фазі (більш ліпофільна). Коефіцієнт розподілу "октанол–вода" визначається інструментально для різних типів органічних речовин, зокрема й ароматичних, і широко використовується під час оцінки впливу на довкілля. Використання методів комп'ютерної хімії є прийнятним для обчислення такої важливої фізико – хімічної характеристики сполуки, як коефіцієнт розподілу ($\log P$) [188]. Нами методи комп'ютерної хімії використовувалися для порівняння властивостей різних груп ароматичних сполук з метою уніфікації значень, отриманих одним методом.

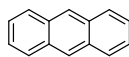
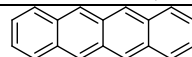
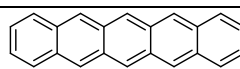
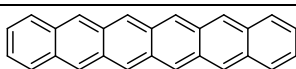
Завданням цього дослідження було оцінювання гідрофобності компонентів кам'яновугільної смоли на основі розрахунків $\log P$ у системі *n*-октанол–вода. На цьому етапі досліджень нас цікавив вплив природи ароматичних вуглеводнів, що не містять гетероатомів, які суттєво впливають на полярність молекули, та, відповідно, її коефіцієнт розподілу у водній та органічній (ліпідній) фазах. У процесі піролізу смоли відбувається вкорочення і відрив бічних вуглецевих ланцюжків ароматичних сполук і зростання числа ядер у конденсованих аренах смоли [181]. Для визначення тенденцій у зміні гідрофобності молекул ароматичних компонентів смоли розглянули зміни значення $\log P$ у кількох гомологічних рядах, наприклад, алкілпохідних бензолу (від толуолу до гіпотетично присутніх речовин з молекулярною масою, порівнянною з конденсованими аренами), таблиця 3.12.

Таблиця 3.12 – Алкілпохідні бензолу

Речовина	Молекулярна вага	Структурна формула
Толуол (C_7H_8)	92,1	
Етилбензол (C_8H_{10})	106,2	
п,о, м – ксилоли (C_8H_{10})	106,2	
Пропілбензол (C_9H_{12})	120,2	
Триметилбензол (C_9H_{12})	120,2	
Октилбензол ($C_{13}H_{21}$)	177,3	
Тригептилбензол ($C_{27}H_{48}$)	372,7	

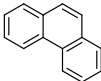
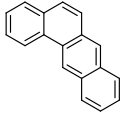
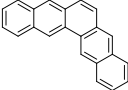
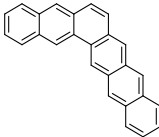
Розрахунок значення $\log P$ виконали для лінійних конденсованих ароматичних вуглеводнів, від нафталіну до гексацену, формули сполук наведено в таблиці 3.13.

Таблиця 3.13 – Лінійні конденсовані ароматичні вуглеводні

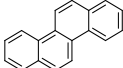
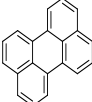
Речовина	Молекулярна вага	Структурна формула
Нафталін ($C_{10}H_8$)	128,2	
Антрацен ($C_{14}H_{10}$)	178,2	
Нафтацен ($C_{18}H_{12}$)	228,3	
Пентацен ($C_{22}H_{14}$)	278,4	
Гексацен ($C_{26}H_{16}$)	328,4	

Також розглянули зміни значення $\log P$ у ряду ангулярних конденсованих ароматичних вуглеводнів, від фенантрєну до пєнтафєну (таблиця 3.14). Представляє інтерєс розгляд низки симетричних і несиметричних конденсованих ароматичних вуглеводнів (таблиця 3.15), а також алкілованих похідних нафталіну (таблиця 3.16) та метилгомолєгів пірену (таблиця 3.17).

Таблиця 3.14 – Ангулярні конденсовані ароматичні вуглеводні

Речовина	Молекулярна вага	Структурна формула
Фєнантрєн ($C_{14}H_{10}$)	178,2	
Бєнзантрацєн ($C_{18}H_{12}$)	228,3	
Пєнтафєн ($C_{22}H_{14}$)	278,4	
Гєксафєн ($C_{26}H_{16}$)	328,4	

Таблиця 3.15 – Симетричні та несиметричні конденсовані ароматичні вуглеводні

Речовина	Молекулярна вага	Структурна формула
Пірен ($C_{16}H_{10}$)	202,3	
Хризєн ($C_{18}H_{12}$)	228,3	
Перилєн ($C_{20}H_{12}$)	252,3	
Бєнзаперилєн ($C_{22}H_{12}$)	276,3	
Коронєн ($C_{24}H_{12}$)	300,4	

Таблиця 3.16 – Алкілгомологи нафталіну

Речовина	Молекулярна вага	Структурна формула
1– метилнафталін (C ₁₁ H ₁₀)	142,2	
2– метилнафталін (C ₁₁ H ₁₀)	142,2	
1– етилнафталін (C ₁₂ H ₁₂)	156,2	
1–пропілнафталін (C ₁₃ H ₁₄)	170,3	
1–октілнафталін (C ₁₈ H ₂₄)	240,4	

Таблиця 3.17 – Метилгомологи пірену

Речовина	Молекулярна вага	Структурна формула
Пірен (C ₁₆ H ₁₀)	202,3	
Метилпірен (C ₁₇ H ₁₂)	216,3	
Диметилпірен (C ₁₈ H ₁₄)	230,3	
Триметилпірен (C ₁₉ H ₁₆)	244,3	
Тетраметилпірен (C ₂₀ H ₁₈)	258,4	
Пентаметилпірен (C ₂₁ H ₂₀)	272,4	
Гексаметилпірен (C ₂₂ H ₂₂)	286,4	
Гептаметилпірен (C ₂₃ H ₂₄)	300,4	

Продовження таблиці 3.17

Октаметилпірен (C ₂₄ H ₂₆)	314,5	
Нонаметилпірен (C ₂₅ H ₂₈)	328,5	
Декаметилпірен (C ₂₆ H ₃₀)	342,5	

Розрахунок значень $\log P$ для перерахованих вище речовин проводили за фрагментативним методом Broto [189]. Результати розрахунку представлено у вигляді залежностей для кожного гомологічного ряду величини $\log P$ від молекулярної маси (рис. 3.6).

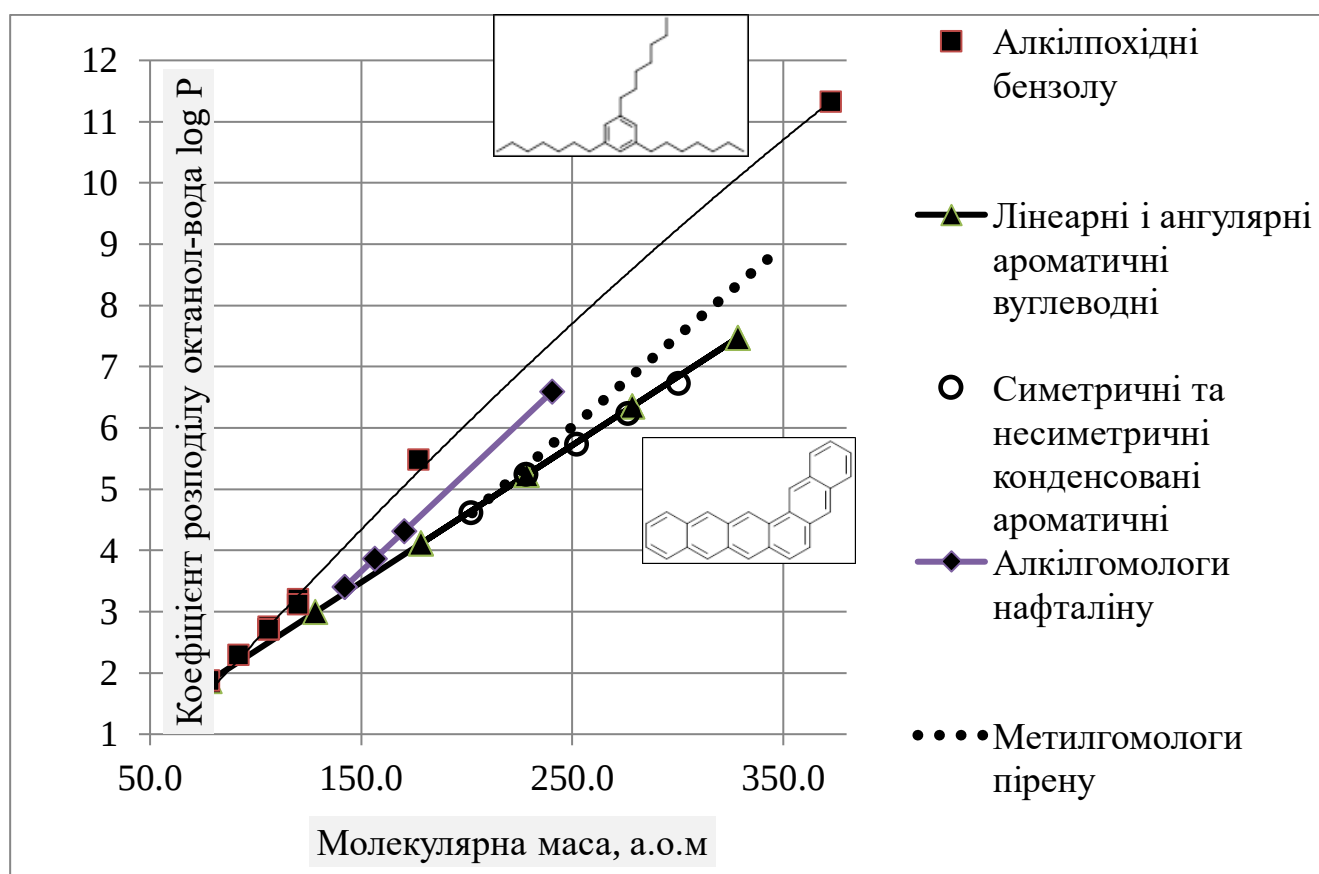


Рисунок 3.6 – Результати розрахунку логарифма коефіцієнта розподілу гомологічних рядів ароматичних речовин ($\log P$) у двофазній системі н-октанол–вода [190]

Результати розрахунку показують яскраво виражену залежність ступеня гідрофобності від молекулярної маси ароматичних компонентів смоли. Зі збільшенням молекулярної маси ароматичних компонентів зростає їхня гідрофобність. Є відомості, що логарифм коефіцієнта розподілу кам'яновугільного пеку в двофазній системі «н-октанол-вода» становить 6,04, а для креозоту – 1,0. Більш легка смола, таким чином, має меншу гідрофобність. Однак, менш піролізована смола вирізняється підвищеним вмістом алкілованих гомологів. Збільшення довжини вуглеводневих ланцюжків у молекулах призводить до зростання коефіцієнтів розподілу за рахунок збільшення гідрофобності молекули в цілому.

Для однієї й тієї самої молекулярної маси ароматичних речовин кам'яновугільної смоли збільшення гідрофобності відбувається в міру збільшення частки алкілованих ланцюжків у молекулі.

Таким чином, нейтральна частина кам'яновугільних смол у міру зниження ступеня піролізованості схильна до зниження гідрофобності завдяки зниженню середньої молекулярної ваги та у той саме час підвищенню гідрофобності завдяки збільшенню вмісту алкілованих ароматичних сполук. Однак, зростання кількості ядер у алкіл-похідних бензола нафталіна та пірену наближають їх до значень $\log P$ голоядерних ароматичних речовин, з підвищенням ступеня конденсованості ароматичних сполук різниця в їхній гідрофобності з голоядерними ароматичними речовинами знижується. Тому, фактор молекулярної маси для оцінки гідрофобності може бути переважаючим.

Раніше [43] нами було встановлено молекулярну масу смоли (за рівноважними даними про вміст нафталіну в газі та смолі газозбірникового циклу із вмістом нафталіну 7,6 %), що дорівнює 292 а.о.м. Згідно з наведеним графіком, коефіцієнт розподілу для молекулярної маси смоли цього порядку є вищим за значення для більш високомолекулярного кам'яновугільного пеку ("н-октанол-вода" = 6,04»). З цього випливає, що ключовим параметром оцінки гідрофобності буде не присутність нейтральних вуглеводнів смоли різного складу, а наявність полярних речовин смоли, що вимагає відповідної оцінки смоли як системи.

Вміст деяких сильних полярних речовин у кам'яновугільній смолі не залежить від ступеню піролізованості і визначається сировинним фактором, тому доцільно використовувати елементний склад кам'яновугільних продуктів.

3.3 Оцінка полярності складових емульсій на основі кам'яновугільної смоли

Кам'яновугільна смола є складною сумішшю різноманітних органічних сполук, що розрізняються за молекулярною вагою, полярністю, наявністю функціональних груп, вмістом і складом дисперсних включень води і твердих частинок, продуктів полімеризації. Загальна кількість індивідуальних органічних сполук, котрі входять до складу кам'яновугільних смол, перевищує 10000 [6]. Переважно це такі класи ароматичних речовин, як феноли, азотовмісні гетероциклічні сполуки, сірчані та кисневі похідні. Основними складовими кам'яновугільної смоли є поліциклічні ароматичні сполуки [191]; моноциклічні вуглеводні становлять меншу частку [192]; вміст полярних речовин, що включають гетероатоми, також невеликий [193].

Полярними речовинами в кам'яновугільній смолі є так звані функціонально заміщені (феноли, аміни) сполуки та гетероциклічні сполуки (похідні піридину, тіофену, тощо) [194].

Для врахування ступеня гідрофобності кам'яновугільних смол необхідна інформація про полярність сполук. Наявність гетероатомів зумовлює зміщення електронів у напрямку електронегативних груп, що сприяє підвищенню полярності молекули речовини і, відповідно, її гідрофільних властивостей. Крім того, становить інтерес величина дипольного моменту присутніх у смолі дисперсних частинок вугілля (складова речовин, нерозчинних у хіноліні), що стабілізують емульсію «вода в смолі».

Речовини, що характеризуються полярністю, можуть бути стабілізаторами емульсій [195]. Для емульсій на основі кам'яновугільної смоли такими

речовинами можуть бути частинки вугілля [196] або речовини, що не розчиняються в толуолі [54].

Відправною точкою для оцінки ступеня гідрофобності органічної частини вугілля може слугувати елементний склад, оскільки більшість термодинамічних розрахунків характеристик вугілля ґрунтується на поданні складу вугілля, як суми атомів основних елементів. Однак наявні методики розрахунку дипольного моменту вугілля враховують ступінь вуглефікації речовини, що не дає змоги окремо простежити внесок ступеня метаморфізму і наявності гетероатомів.

В основі підходу до розрахунку дипольного моменту вугілля [197] лежить урахування значень дипольних моментів для гідроксильних, карбоксильних, C=N і C–H зв'язків. Проте кількісна оцінка гідроксильних і карбоксильних груп виконувалася на основі регресійних залежностей, у яких єдиною змінною був вміст вуглецю (C, %). Розрахунок сумарного дипольного моменту для вугілля (ΣD) Петровою Г. І. пропонувалося здійснювати за формулою:

$$\Sigma D = -0,00025 \times C^3 + 0,0594 \times C^2 - 4,7058 \times C + 129,76, \quad (3.4)$$

де: C – вміст вуглецю у вугіллі, %.

Це дозволило досягти високих коефіцієнтів детермінації ($R^2=0,95-0,97$) залежності сумарного дипольного моменту (ΣD) від вмісту вуглецю C. Однак, ця залежність відображає лише зниження ΣD зі зростанням ступеню метаморфізму за рахунок зменшення вмісту гетероатомів, що закономірно відбувається зі збільшенням ступеня вуглефікації [197]. Такий підхід не може застосовуватися для ароматичних речовин кам'яновугільної смоли, тому що не враховує полярність, наприклад, речовин фенольного і піридинового ряду, а також не враховує вплив водню в різних структурах на полярність гіпотетичної молекули.

Нами зроблено спробу розрахунку дипольного моменту на основі відповідних значень індивідуальних речовин [197–199], підібраних з урахуванням

складу смол і вугілля. Для оцінки впливу елементного складу речовин на дипольний момент було зібрано дані про величину цього показника для 111 речовин ароматичної будови, зокрема для гомологічних рядів бензопохідних тіофену, фурану і піролу, а також для ароматичних похідних, що включають гетероатоми. Масив даних наведено в таблиці 3.18.

За допомогою регресійної обробки масиву даних отримали залежність дипольного моменту ароматичних сполук (D) від елементного складу:

$$D = 5,628 - 3,363 \times H^{0,2} + 0,227 \times N^{0,7} + 3,106 \times 10^{-9} \times O^6 + 0,00568 \times S + 0,0122 \times H^2 \times O^{0,1}, \quad (3.5)$$

де: H , N , O , S – вміст відповідних хімічних елементів у ароматичних сполуках, мас. частки, %.

Коефіцієнт детермінації отриманої залежності R^2 становить 0,61, у таблиці 3.19 наведені дані статистичної оцінки залежності, область застосування наведена у таблиці 3.20.

Таблиця 3.18 – Дані для розрахунку дипольного моменту за елементним складом

Речовина	Формула	Молекулярна вага	Елементний склад, %					Дипольний момент, D
			C	H	N	O	S	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
тіюфен	<chem>C4H4S</chem>	84,0	57,1	4,8	0,0	0,0	38,1	0,52
2 метилтіюфен	<chem>C5H6S</chem>	98,2	61,2	6,1	0,0	0,0	32,7	0,67
3 метилтіюфен	<chem>C5H6S</chem>	98,2	61,2	6,1	0,0	0,0	32,7	0,96
бензолтіол (тіюфенол)	<chem>C6H6S</chem>	110,0	65,5	5,5	0,0	0,0	29,1	1,33
2.5 диметилтіюфен	<chem>C6H8S</chem>	112,2	64,3	7,1	0,0	0,0	28,6	0,51
2 пропілтіюфен	<chem>C7H10S</chem>	126,2	66,7	7,9	0,0	0,0	25,4	0,45
бензотіюфен	<chem>C8H6S</chem>	134,2	71,6	4,5	0,0	0,0	23,9	0,63
дифеніленсульфід	<chem>C12H8S</chem>	184,3	78,3	4,3	0,0	0,0	17,4	0,79
2 пропілбензотіюфен	<chem>C11H12S</chem>	176,3	75,0	6,8	0,0	0,0	18,2	1,01
4.6 диметилдифензотіюфен	<chem>C14H12S</chem>	212,3	79,2	5,7	0,0	0,0	15,1	0,39
2.7 диметилбензотіюфен	<chem>C10H10S</chem>	162,3	74,1	6,2	0,0	0,0	19,8	0,63
дифенілдисульфід	<chem>C12H10S2</chem>	218,3	66,1	4,6	0,0	0,0	29,4	1,79
4 метилдифензотіюфен	<chem>C13H10S</chem>	198,3	78,8	5,1	0,0	0,0	16,2	0,81
2 бутілбензотіюфен	<chem>C12H14S</chem>	190,3	75,8	7,4	0,0	0,0	16,8	0,95
піррол	<chem>C4H5N</chem>	67,0	71,6	7,5	20,9	0,0	0,0	1,8
1–метилпіррол	<chem>C5H7N</chem>	81,0	74,1	8,6	17,3	0,0	0,0	1,92
анілін	<chem>C6H7N</chem>	93,0	77,4	7,5	15,1	0,0	0,0	1,48
2–метилпіридин	<chem>C6H7N</chem>	93,0	77,4	7,5	15,1	0,0	0,0	1,72
3–метилпіридин	<chem>C6H7N</chem>	93,0	77,4	7,5	15,1	0,0	0,0	2,3
бензонітрил	<chem>C7H5N</chem>	103,1	81,6	4,9	13,6	0,0	0,0	4,17
м–толуїдин	<chem>C7H9N</chem>	107,0	78,5	8,4	13,1	0,0	0,0	1,43
п–толуїдин	<chem>C7H9N</chem>	107,0	78,5	8,4	13,1	0,0	0,0	1,27
п–метиланілін	<chem>C7H9N</chem>	107,0	78,5	8,4	13,1	0,0	0,0	1,61
о–толуїдин	<chem>C7H9N</chem>	107,0	78,5	8,4	13,1	0,0	0,0	1,58
індол	<chem>C8H7N</chem>	117,0	82,1	6,0	12,0	0,0	0,0	2,05
піридин	<chem>C5H5N</chem>	79,1	75,9	6,3	17,7	0,0	0,0	2,22

Продовження таблиці 3.18

1	2	3	4	5	6	7	8	9
ізохінолін	C_9H_7N	129,0	83,7	5,4	10,9	0,0	0,0	2,54
хінолін	C_9H_7N	129,0	83,7	5,4	10,9	0,0	0,0	2,16
дибензопірол	$C_{12}H_9N$	167,2	86,2	5,4	8,4	0,0	0,0	2,11
акридин	$C_{13}H_9N$	179,2	87,2	5,0	7,8	0,0	0,0	2,15
фуран	C_4H_4O	68,0	70,6	5,9	0,0	23,5	0,0	0,71
фенол	C_6H_6O	94,0	76,6	6,4	0,0	17,0	0,0	1,4
анізол (метоксибензол)	C_7H_8O	108,0	77,8	7,4	0,0	14,8	0,0	1,35
о–крезол	C_7H_8O	108,0	77,8	7,4	0,0	14,8	0,0	1,41
м–крезол	C_7H_8O	108,0	77,8	7,4	0,0	14,8	0,0	1,54
п–крезол	C_7H_8O	108,0	77,8	7,4	0,0	14,8	0,0	1,57
фенілметанол	C_7H_8O	108,0	77,8	7,4	0,0	14,8	0,0	1,71
пірокатехін	$C_6H_6O_2$	110,0	65,5	5,5	0,0	29,1	0,0	2,62
2,3 ксиленол	$C_8H_{10}O$	122,2	78,7	8,2	0,0	13,1	0,0	1,25
2,5 ксиленол	$C_8H_{10}O$	122,2	78,7	8,2	0,0	13,1	0,0	1,43
2,4 ксиленол	$C_8H_{10}O$	122,2	78,7	8,2	0,0	13,1	0,0	1,39
2,6 ксиленол	$C_8H_{10}O$	122,2	78,7	8,2	0,0	13,1	0,0	1,41
3,4 ксиленол	$C_8H_{10}O$	122,2	78,7	8,2	0,0	13,1	0,0	1,77
3,5 ксиленол	$C_8H_{10}O$	122,2	78,7	8,2	0,0	13,1	0,0	1,76
1–нафтол	$C_{10}H_8O$	144,0	83,3	5,6	0,0	11,1	0,0	1
2–нафтол	$C_{10}H_8O$	144,0	83,3	5,6	0,0	11,1	0,0	1,3
оксид дифенілену	$C_{12}H_8O$	168,2	85,7	4,8	0,0	9,5	0,0	0,88
дифенілкетон	$C_{13}H_{10}O$	182,0	85,7	5,5	0,0	8,8	0,0	2,5
флуорен–9–он	$C_{13}H_8O$	182,0	86,7	4,4	0,0	8,9	0,0	3,3
толуол	C_7H_8	92,0	91,3	8,7	0,0	0,0	0,0	0,37
стирол	C_8H_8	104,0	92,3	7,7	0,0	0,0	0,0	0,19
о–ксилол	C_8H_{10}	106,0	90,6	9,4	0,0	0,0	0,0	0,62
м–ксилол	C_8H_{10}	106,0	90,6	9,4	0,0	0,0	0,0	0,34
етилбензол	C_8H_{10}	106,0	90,6	9,4	0,0	0,0	0,0	0,59
інден	C_9H_8	116,2	93,1	6,9	0,0	0,0	0,0	0,67

Продовження таблиці 3.18

1	2	3	4	5	6	7	8	9
індан	C_9H_{10}	118,2	91,5	8,5	0,0	0,0	0,0	0,54
мезитилен (1,3,5–триметилбензол)	C_9H_{12}	120,0	90,0	10,0	0,0	0,0	0,0	0,2
1,2,3 триметилбензол	C_9H_{12}	120,0	90,0	10,0	0,0	0,0	0,0	0,56
1,2,4 триметилбензол	C_9H_{12}	120,0	89,3	10,7	0,0	0,0	0,0	0,30
аценафтен	$C_{12}H_{10}$	154,2	93,5	6,5	0,0	0,0	0,0	0,25
флуорен	$C_{13}H_{10}$	166,0	94,0	6,0	0,0	0,0	0,0	0,28
метилфенантрен	$C_{15}H_{12}$	192,3	93,8	6,3	0,0	0,0	0,0	0,21
флуорантен	$C_{16}H_{10}$	202,3	95,0	5,0	0,0	0,0	0,0	0,23
хризен	$C_{18}H_{12}$	228,3	94,7	5,3	0,0	0,0	0,0	0,70
фенотіазин	$C_{12}H_9NS$	199,3	72,4	4,5	7,0	0,0	16,1	2,14
1.2 дифенілбензол	$C_{18}H_{14}$	230,1	93,9	6,1	0,0	0,0	0,0	0,67
перилен	$C_{20}H_{12}$	252,1	95,2	4,8	0,0	0,0	0,0	1,4
бензо/а/антрацен	$C_{18}H_{12}$	228,3	94,7	5,3	0,0	0,0	0,0	0,03
бензо/б/флуорантен	$C_{20}H_{12}$	252,3	95,2	4,8	0,0	0,0	0,0	0,18
бензо/а/пірен	$C_{20}H_{12}$	252,3	95,2	4,8	0,0	0,0	0,0	0,03
1–метил–4–етил бензол	C_9H_{12}	120,1	90,0	10,0	0,0	0,0	0,0	0,12
1–метил–4–ізопропіл бензол	$C_{10}H_{14}$	134,1	89,6	10,4	0,0	0,0	0,0	0,15
бутилбензол	$C_{10}H_{14}$	134,1	89,6	10,4	0,0	0,0	0,0	0,44
бутилтолуол	$C_{11}H_{16}$	148,1	89,2	10,8	0,0	0,0	0,0	0,38
бензо/ghi/перилен	$C_{22}H_{12}$	276,3	95,7	4,3	0,0	0,0	0,0	0,03
індено [1,2,3–cd] пірен	$C_{22}H_{12}$	276,3	95,7	4,3	0,0	0,0	0,0	0,26
дибензо/ae/пірен	$C_{24}H_{14}$	302,4	95,4	4,6	0,0	0,0	0,0	0,02
дибензо/al/пірен	$C_{24}H_{14}$	302,4	95,4	4,6	0,0	0,0	0,0	0,04
коранулен	$C_{20}H_{10}$	250,0	96,0	4,0	0,0	0,0	0,0	2,07
7,8–бензохінолін	$C_{13}H_9N$	179,0	87,2	5,0	7,8	0,0	0,0	1,85
2–азапірен	$C_{15}H_9N$	203,0	88,7	4,4	6,9	0,0	0,0	3,16
1–азабенз [а] антрацен	$C_{17}H_{11}N$	229,0	89,1	4,8	6,1	0,0	0,0	1,67
2–азабенз [а] антрацен	$C_{17}H_{11}N$	229,0	89,1	4,8	6,1	0,0	0,0	3,01
1–азахризен	$C_{17}H_{11}N$	229,0	89,1	4,8	6,1	0,0	0,0	2,42

Продовження таблиці 3.18

1	2	3	4	5	6	7	8	9
2-азахризен	$C_{17}H_{11}N$	229,0	89,1	4,8	6,1	0,0	0,0	3,37
4-азахризен	$C_{17}H_{11}N$	229,0	89,1	4,8	6,1	0,0	0,0	1,88
бензиліденфлуорен	$C_{20}H_{14}$	254	94,5	5,5	0,0	0,0	0,0	0,8
дифенілбензофульвен	$C_{22}H_{16}$	280	94,3	5,7	0,0	0,0	0,0	1,3
дибіфеніленетилен	$C_{22}H_{16}$	280	94,3	5,7	0,0	0,0	0,0	1,01
1,5,9 трифенілнонан	$C_{27}H_{32}$	356	91,0	9,0	0,0	0,0	0,0	0,85
біфенілен-1-дифеніл-4,4-бутадиєн	$C_{28}H_{20}$	356	94,4	5,6	0,0	0,0	0,0	1,27
1,3,5,7 – тетрафенілгептан	$C_{31}H_{32}$	404	92,1	7,9	0,0	0,0	0,0	1,51
вугілля Taihei (лігніт)	$C_{100}H_{90,2}N_{1,2}O_{32,8}S_{0,4}$	1843	65,1	4,9	0,9	28,4	0,6	1,58
буре вугілля Tempoku	$C_{100}H_{80,5}N_{1,3}O_{25}S_{0,3}$	1709	70,2	4,7	1,1	23,4	0,6	1,5
кам'яне вугілля Sunagawa, no. 11	$C_{100}H_{80,1}N_{1,7}O_{9,9}S_{0,1}$	1466	81,8	5,5	1,6	10,8	0,3	1,04
кам'яне вугілля Sunagawa, no. 4	$C_{100}H_{90,1}N_{1,4}O_{9,4}S_{0,04}$	1461	82,1	6,2	1,4	10,3	0,1	0,72
кам'яне вугілля Pocahontas	$C_{100}H_{67,4}N_{1,5}O_{4,4}S_{0,1}$	1363	88,0	5,0	1,5	5,2	0,4	1,22
кам'яне вугілля Yatake	$C_{100}H_{64,8}N_{1,8}O_{2,6}S_{0,3}$	1338	89,4	4,9	1,9	3,1	0,6	0,9
меркаптобензол	C_6H_6S	110	65,5	5,5	0	0	29,1	1,22
4-піколін	C_6H_7N	93	77,4	7,5	15,1	0	0	2,59
хіноліновий ангідрид	$C_7H_3O_3N$	149	56,4	2,0	9,4	32,2	0	5,54
хінолінімід	$C_7H_4O_2N_2$	148	56,8	2,7	18,9	21,6	0	2,97
бензилтіол	C_7H_8S	124	67,7	6,5	0,0	0,0	25,8	1,33
1,3 діазаулен	$C_6H_6N_2$	106	67,9	5,7	26,4	0,0	0,0	3,33
ацетофенон	C_8H_8O	120	80,0	6,7	0,0	13,3	0,0	2,95
бензилформат	$C_8H_8O_2$	136	70,6	5,9	0,0	23,5	0,0	1,95
3,5 диметилфенол	$C_8H_{10}O$	122	78,7	8,2	0,0	13,1	0,0	1,5
2,4,6 коллідін	$C_8H_{11}N$	121	79,3	9,1	11,6	0,0	0,0	2,09
3 метилфталевий ангідрид	$C_9H_6O_3$	162	66,7	3,7	0,0	29,6	0,0	5,46
4 метилфталевий ангідрид	$C_9H_6O_3$	162	66,7	3,7	0,0	29,6	0,0	5,66
3 метилфталевий ангідрид метилфталіїмід	$C_9H_7O_2N$	161	67,1	4,3	8,7	19,9	0,0	2,39

Продовження таблиці 3.18

1	2	3	4	5	6	7	8	9
4 метилацетофенон	$C_9H_{10}O$	134	80,6	7,5	0,0	11,9	0,0	3,16
трифенілтіометан	$C_{19}H_{16}S_3$	340	67,1	4,7	0,0	0,0	28,2	2,84
1 фенілазо–2–диметиламінонафталін	$C_{18}H_{17}N_3$	275	78,5	6,2	15,3	0,0	0,0	2,41
1–бензоїл 2–метилнафталін	$C_{18}H_{14}O$	246	87,8	5,7	0,0	6,5	0,0	2,97
а–(о–толіл)–бензил–в–аміностиловий ефір	$C_{16}H_{19}ON$	241	79,7	7,9	5,8	6,6	0,0	1,46
а–феніл–п–диметил амінобензаїмідин	$C_{15}H_{17}N_3$	239	75,3	7,1	17,6	0,0	0,0	3,06

Таблиця 3.19 – Статистична оцінка регресійної залежності 3.5

Оцінка значущості коефіцієнтів:			
Коефіцієнти	Стандартне значення похибки	t -статистика	t -критичне
b_0	1,3	4,2	1,98
b_1	0,9	3,7	1,98
b_2	0,0278	8,2	1,98
b_3	$1,3 \times 10^{-9}$	2,4	1,98
b_4	0,0080	7,1	1,98
$b_1 b_3$	0,0027	4,5	1,98
Оцінка випадковості зв'язку експериментальних і розрахункових даних за F -статистикою			
Параметр			Значення
ступені свободи v_1			5
ступені свободи v_2			111
F -статистика			34,4
F -критичне			0,23

Усі коефіцієнти залежності значущі, оскільки t -статистика більше ніж t -критичне, а значення F -статистики більше, ніж F -критичне, то це означає, що нульова гіпотеза про те, що всі коефіцієнти регресії дорівнюють нулю, може бути відкинута на рівні значущості 0,05.

На рисунку 3.7 наведено експериментальні дані щодо дипольних моментів вугілля за даними [200] і розрахункові, зокрема й за залежністю Петрової (3.8).

Таблиця 3.20 – Інтервали зміни параметрів залежності (3.5)

Значення	Вміст вуглецю, C , %	Перемінні (масова частка елементів, %)				Розрахунковий дипольний момент, D
		H	N	O	S	
Мінімум	56,38	2,01	0,00	0,00	0,00	0,02
Середнє	81,51	6,42	3,47	4,79	3,80	1,49
Максимум	96,00	10,81	26,42	32,21	38,10	5,66

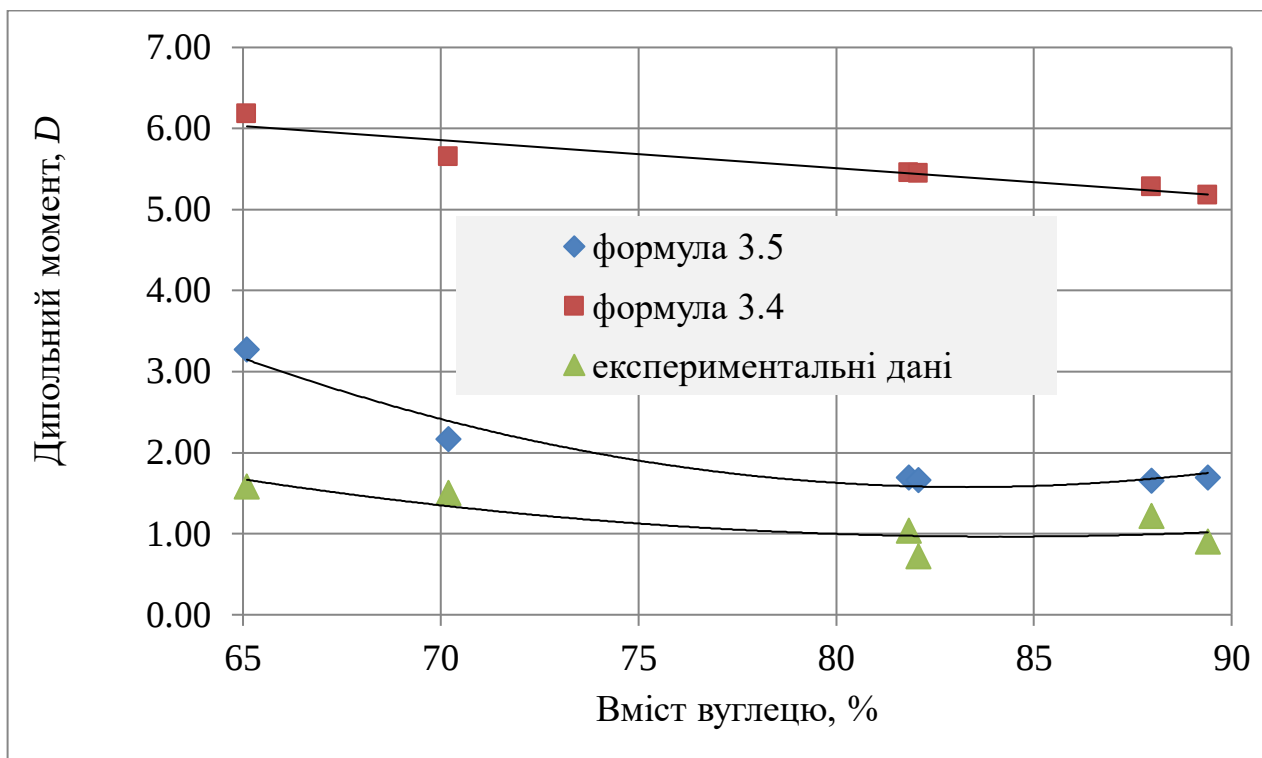


Рисунок 3.7 – Порівняння отриманої залежності дипольного моменту вугілля від вмісту вуглецю (3.5) з залежністю Петрової (3.4) та за експериментальними даними [200]

Отже, отримана залежність (3.5) за характером і за абсолютними значеннями краще характеризує зв'язок дипольного моменту зі ступенем вуглефікації.

Незважаючи на умовність такого підходу (не враховується вплив особливостей будови ароматичних речовин на величини дипольних моментів), отримана залежність дає змогу на якісному рівні пояснити міру гідрофільності стабілізаторів емульсій, а також спорідненість до води кам'яновугільної смоли.

Розрахункові значення дипольних моментів, обчислених за даними елементного складу (таблиця 3.21), показують, що найвищу полярність і спорідненість до води мають дисперсні речовини з високою молекулярною масою (α_1 -фракція).

Таблиця 3.21 – Розрахункові значення дипольного моменту за формулою (3.9) залежно від елементного складу групового складу кам'яновугільних смол за даними Привалова В. Є. і Степаненко М. А. [197]

Показник	Фракції групового складу смол			
	α_1	α_2	β	γ
Дипольний момент, D	1,74–1,82	1,49–1,55	1,38–1,48	1,33–1,40
Середня молекулярна маса	325–520	310–440	≈ 480	250–280

Отримана формула дозволила оцінювати також полярність кам'яновугільних смол, фракцій і складових частин групового складу. У таблиці 3.22 наведено дані щодо елементного складу смол різного ступеню піролізуваності, кам'яновугільних електродних пеків і окремих фракцій групового складу.

Використання даних елементного складу та отриманої розрахункової формули дипольного моменту не дає змоги однозначно оцінити полярність кам'яновугільних смол. Смоли різного ступеня піролізуваності мають досить близькі значення дипольного моменту, що може бути пояснено особливостями будови. Менш піролізовані смоли містять більш розгалужені ароматичні вуглеводні, які мають більший дипольний момент, але менше полярних дисперсних речовин, нерозчинних у толуолі та хіноліні. Високопіролізовані смоли, навпаки, містять більше голядерних неполярних ароматичних вуглеводнів і більшу кількість полярних дисперсних частинок. Можливо, що ці тенденції, які мають протилежну спрямованість, згладжують розрахунковий дипольний момент гіпотетичної молекули кам'яновугільної смоли, заснованої лише на елементному складі речовини.

Таблиця 3.22 – Розрахункові значення дипольного моменту за формулою (3.9), залежно від елементного складу пеків і смол

Матеріал	Характеристика	Вміст речовини, нерозчинних у, %		Елементи					Дипольний момент, D
		толуолі	хіноліні	C	H	N	O	S	
Смола *	$d=1182 \text{ кг/м}^3$	8,4	4,2	89,5	5,61	0,43	4,11	0,35	1,45
Смола *	$d=1232 \text{ кг/м}^3$	17,3	12,2	90,4	5,06	0,5	3,69	0,35	1,48
Смола [201]	$d=1169 \text{ кг/м}^3$	6,7	—	90,5	5,5	1,0	2,2	0,8	1,530
Смола [202]	—	6,68	3,44	90,60	3,94	0,08	4,77	0,61	1,468
Пек *	темпер. розм'якш. 89°C	31	13,4	92,87	4,51	1,39	0,63	0,6	1,609
Пек [203]	темпер. розм'якш. 70°C	19	3,6	91,22	4,85	1,73	1,3	0,72	1,65
Пек [203]	частка, яку можна хроматографувати	—	—	93,2	4,5	0,2	0,7	1,4	1,405
Пек [203]	екстраговані нерозчинні хіноліні у	—	—	93,8	1,9	0,8	3,0	0,5	2,071
Середньо температур-на смола [204]	екстраговані асфальтени	—	—	71,98	4,80	2,70	18,01	2,50	1,977

*— визначено автором

З іншого боку, наявність функціональних груп призводить до утворення електростатичних зв'язків між молекулами, що не враховується в запропонованій нами формулі. Однак, складові частини такої складної системи, як кам'яновугільна смола, показують застосовність отриманої формули для оцінки полярності. Найменший дипольний момент має хроматографована частина пеку, вищий дипольний момент у пеків, значення дипольних моментів у яких збільшується в міру зростання вмісту нерозчинних речовин у хіноліні. Найвищу полярність мають власне речовини, нерозчинні в хіноліні. Цікаво зазначити, що виділені із середньотемпературної смоли речовини, нерозчинні в гексані, які також є диспергованими, мають також високу полярність, що пояснюється насамперед високим вмістом кисню.

Отримані дані дають змогу класифікувати речовини, нерозчинні в хіноліні, як дисперсну складову кам'яновугільної смоли, що має найбільшу полярність. Найбільша поверхнева активність притаманна саме тим речовинам, які мають полярну і неполярну функціональні групи. Такі речовини мають поверхнево – активні властивості і виступають стабілізаторами емульсій "вода в смолі". Маючи до того ж підвищену в'язкість дисперсійного середовища, вископіролізовані кам'яновугільні смоли утворюють вельми стійкі емульсії, котрі важко піддаються гравітаційному розділенню. Згідно з даними [54], стійкість емульсій на основі кам'яновугільних смол визначається вмістом речовин, нерозчинних у толуолі. Для перевірки цього положення послідовно відбирали проби кам'яновугільної смоли під час її перекачування з різних рівнів механізованого освітлювача. Результати аналізу отриманих зразків наведено в таблиці 3.23.

Отримані дані загалом підтверджують висновок [54], що вологість смоли корелюється зі вмістом речовин, нерозчинних у толуолі.

Проте тісніший зв'язок виявлено між вологістю смоли та вмістом у ній речовин, нерозчинних у хіноліні (рисунок 3.8).

Це дає підстави стверджувати, в розвиток уявлень К.П. Медведєва [54], що переважно нерозчинні в хіноліні речовини є стабілізаторами емульсій типу "вода

в смолі". Це підтверджується їхньою розрахунковою високою полярністю та отриманими експериментальними даними.

Таблиця 3.23 – Результати аналізу проби смоли, відібраних з механізованого освітлювача (650 м^3) під час перекачування з рівня 1,8 до 1,7 м

Проміжок часу, хв	Густина, кг/м^3	Масова частка води, %	Масова частка речовин, нерозчинних у толуолі, %
0	1219	7,2	17,6
10	1222	7,7	17,8
15	1220	7,8	17,7
20	1224	9,2	18,0
25	1219	7,6	17,2
30	1217	7,0	17,2

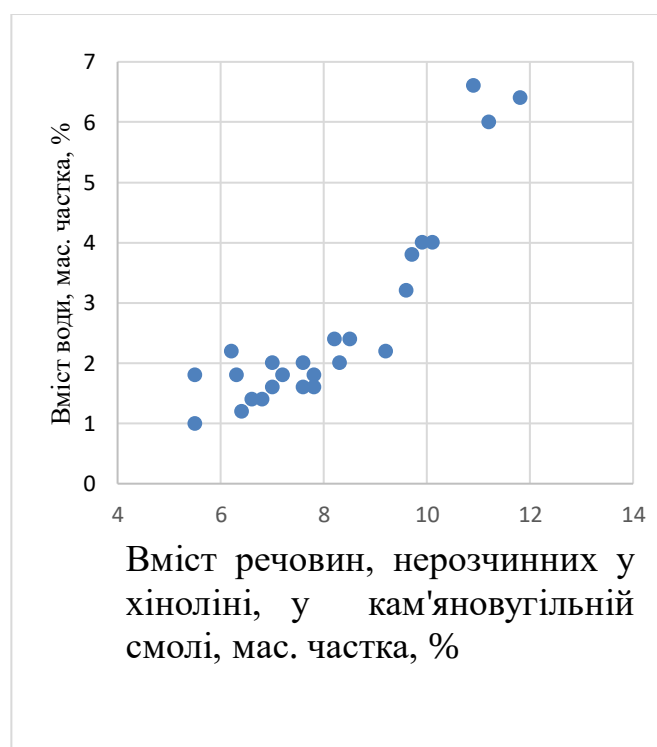
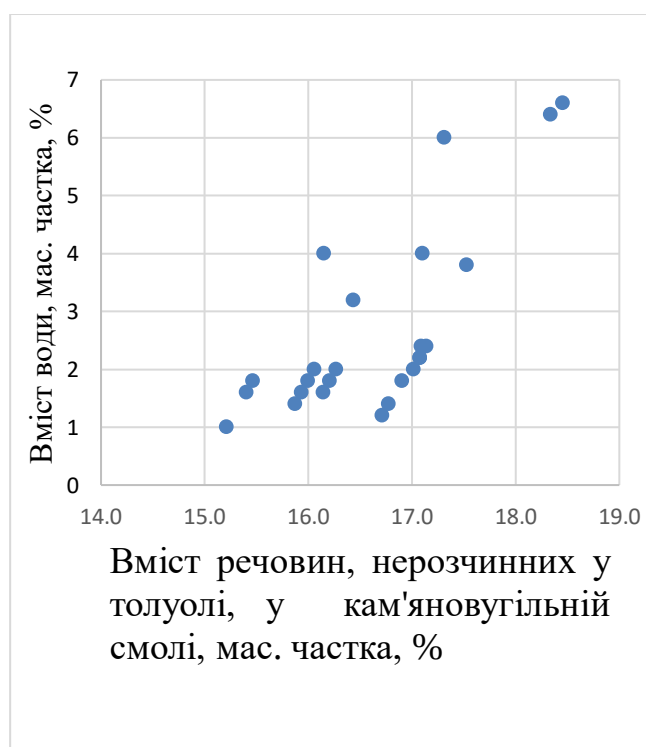


Рисунок 3.8 – Залежність вологості смоли від вмісту речовин, нерозчинних у толуолі і хіноліні

На основі проведеного дослідження встановлено, що коефіцієнт кореляції ($r=0,89$) між вмістом у смолі речовин, нерозчинних у хіноліні, та вмістом води в

обводненій кам'яновугільній смолі вищий, порівняно з коефіцієнтом кореляції ($r=0,74$) між вмістом у смолі речовин, нерозчинних у толуолі, та вмістом води в обводненій кам'яновугільній смолі. Даний результат вказує на сильніший статистичний зв'язок або більш виражену лінійну залежність між вмістом α_1 -фракції в смолі та вмістом води в емульсії. Ця обставина підкреслює важливість припущення, що саме α_1 -фракція є речовиною, яка стабілізує дисперсні краплі води в кам'яновугільній смолі.

Роль хроматографованої і нейтральної частини невикипаючого залишку від розгонки смоли (пеку), мабуть, зводиться до формування оболонки навколо стабілізаторів дисперсних крапель води. Крім високої поверхневої активності речовин, нерозчинних у хіноліні, котра виражається в їхній високій полярності, важливу роль у стабілізації емульгованих часток води в смолі відіграє вміст у дисперсійному середовищі нерозчинних у хіноліні речовин. Значення цього показника в окремих зразках високопіролізованої смоли сягає 16–18 %. Можливо, що таке підвищення вмісту твердої дисперсної фази може супроводжуватися агрегацією її частинок [38], як це, наприклад, має місце в нафтових середовищах (агрегація асфальтенів). Вірогідно, наявність полярних функціональних груп у речовинах, нерозчинних у хіноліні, має сприяти виникненню між ними міжмолекулярних зв'язків, що є ймовірнішим у разі зростання їхньої концентрації в смолі. Такі агрегати, завдяки розташуванню функціональних груп усередині, збільшують гідрофобність шару, що бронює краплю води, погіршують змочуваність деемульгатором частинок, нерозчинних у хіноліні. У сукупності з підвищеною в'язкістю дисперсійного середовища, зазначені ефекти спричиняють стійкість до розділення водних емульсій кам'яновугільних смол високого ступеня піролізованості.

Отже, отримано адекватну залежність дипольного моменту ароматичних сполук від елементного складу, що надає можливість співставлення полярності різних ароматичних речовин. Уточнено загальноприйняті уявлення щодо компонентів групового складу кам'яновугільної смоли, котрі є найефективнішими стабілізаторами водних емульсій. Доведено, що водні емульсії

високопіролізованих смол стабілізуються нерозчинними в хіноліні речовинами. Зокрема, на це вказують результати розрахунку дипольного моменту, значення котрого для речовин, нерозчинних у хіноліні, є максимальними серед усіх фракцій групового складу смол, а також отриманий експериментальним шляхом експоненціальний кореляційний зв'язок між вмістом речовин, нерозчинних у хіноліні, і вологістю смоли.

Нерозчинні в хіноліні речовини утворюють на поверхні крапель емульгованої води агрегати за рахунок міжмолекулярної взаємодії полярних груп, що збільшує товщину та міцність бронювальних оболонок, а також підвищує їхню гідрофобність.

3.4 Стабілізація емульсій дисперсними частинками

Коксування шихт зі зниженою вологістю, надмірне подрібнення вугілля і збільшення тривалості інжекції призводить до додаткового виносу твердих частинок з камери коксування, що погіршує процес зневоднення смоли. Частинки пилу виносу вугілля сприяють підвищенню швидкості утворення піроуглероду [144], що є складовою частиною нерозчинних у хіноліні речовин [205]. Вологість шихти знижує інтенсивність протіканні реакцій вторинного піролізу [206]. Окрім того, винос вугільного пилу спричиняє стабілізацію емульсії "вода в смолі" твердими порошкоподібними емульгаторами.

Аналіз причин обводнення смоли на одному підприємстві показав, що воно пов'язане з підвищенням густини смоли, з підвищеним виносом вугільних частинок (таблиця 3.24).

Аналіз даних показав, що збільшення густини смоли (d) в інтервалі 1210–1290 кг/м³ призводить до підвищення обводненості смоли (W) за лінійною залежністю: $W = 0,2313d \sim 277,32$. При підвищенні густини смоли, незважаючи на збільшення рушійної сили відстоювання, відбувається зростання молекулярної маси, в'язкості та поверхневого натягу.

Таблиця 3.24 – Причини підвищення ступеня піролізованості смоли одного з підприємств, що спричинили обводнення смоли

Інтервал змін	Зміни в коксовому цеху				Якість смоли	
	Скорочення обороту печей, год	Підвищення температур в обігрівальних простінках, °C	Недовантаження камер, т	Збільшення тиску в лінії гідроінжекції, кгс/см ²	Приріст густини, кг/м ³	Зростання вмісту речовин, нерозчинних у хіноліні, %
Мінімум	6	43	2,0	2,0	6	1,3
Максимум	11	50	2,4	2,1	17	1,6

Одним із факторів стабілізації емульсії було збільшення тиску в лінії гідроінжекції, що сприяло підвищеному виносу вугільних частинок. Даний випадок узгоджується з раніше встановленими даними, згідно яких для усунення стабілізації емульсій та з метою поліпшення зневоднення смоли вміст класу < 0,2 мм у вугільній шихті для коксування має становити не більше 10–13 % [207].

Було зроблено спробу встановити вплив природи частинок–стабілізаторів на ступінь обводнення емульсій експериментальним методом. У результаті конденсації парів і за присутності твердих стабілізаторів (сажі, вугільного і коксового пилу) утворюються емульсії, які входять до смолоконденсатної суміші, що надходить на гравітаційне відстоювання в механізовані освітлювачі. Здатність частинок вугілля різного ступеня метаморфізму емульгувати смолу встановили за методикою [196], але зі зменшенням дозування порошкоподібного емульгатора до 0,4–1,7 %.

У таблиці 3.25 наведено дані В.Г. Назарова про ступінь обводненості смоли залежно від кількості внесеного вугільного пилу.

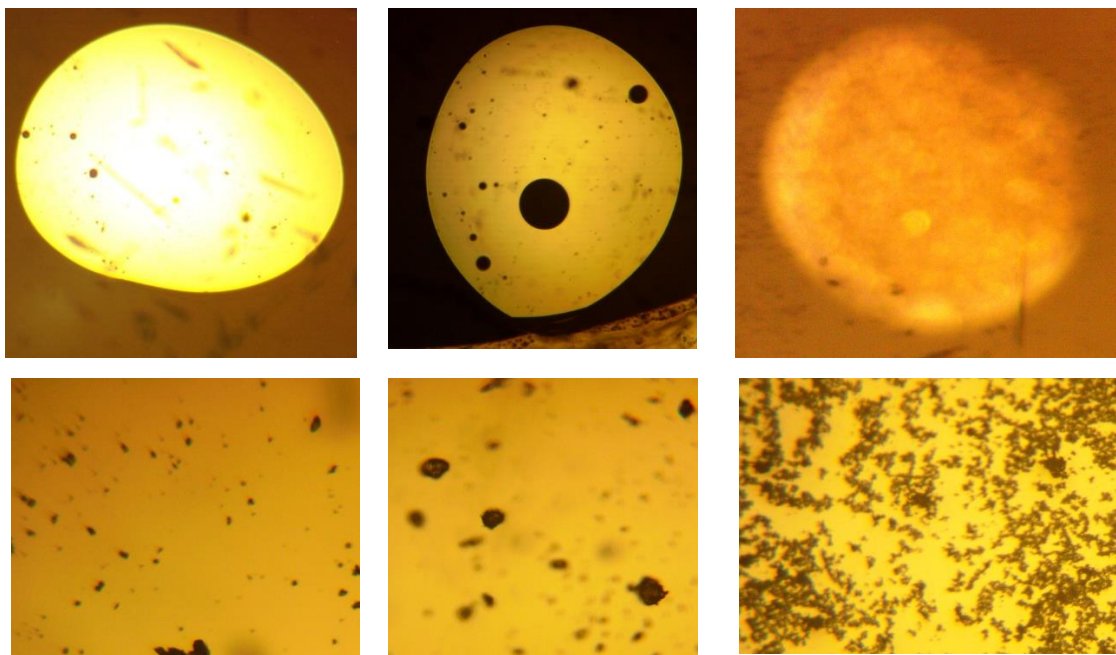
Таблиця 3.25 – Вміст води в смолі за штучного внесення вугільного пилу [196]

Смола	Добавка пилу до смоли, %					
	0	1	2	3	4	5
газозбірникова	3,55	4,8	16,8	10,1	23,0	20,1
холодильникова	1,6	2,5	5,9	12,3	16,4	15,6

Наведені дані показують, що важка і в'язка смола утворює більш обводнені та стабільні емульсії. Збільшення добавки дрібних класів у газозбірникову кам'яновугільну смолу на 2 % викликає підвищення вологості емульсії, що утворюється, з 3,5 % до 16,8 %. Оскільки вміст золи у вугільній шихті становить приблизно 10%, така добавка спричинить підвищення зольності смоли лише на $2 \times 10 / 100 = 0,2$ %. Таким чином, підвищена зольність смоли може бути індикатором стабілізації обводненої смоли вугільними частинками. Але смола з вмістом твердої фази скажімо 20 % вже наближається до текучості кам'яновугільних фусів, на практиці найчастіше зустрічаються випадки з значно меншими концентраціями виносу твердих частинок з камер коксування. Окрім того, у роботі Назарова В.Г. не досліджувалися властивості внесеного вугільного пилу, який має різну спорідненість як до гідрофільного (надсмольної води), так і до гідрофобного середовища (смоли). Експеримент було виконано із застосуванням такої умовної градації: як гідрофільний еталон було взято мінеральні складові породи глини із середнім розміром частинок 10 мкм і піску із середнім розміром частинок 34 мкм. Як гідрофобну речовину було взято сажу промислового виробництва марки N 550. Для приготування вугільного пилу було взято проби вугілля різного ступеня метаморфізму, яке послідовно подрібнювали на лабораторному млині кульового типу і відсівали до отримання частинок із середнім розміром 3,5 мкм. Результати досліджень зведено в табл. 3.26, найбільш характерні мікрознімки емульсій наведено на рисунках 3.9–3.10.

Таблиця 3.26 – Характеристика утворених емульсій при внесенні порошкових емульгаторів

Показники	Емульгатор																	
	Немає		Глина		Пісок		Вугілля:										Сажа	
							ГЖП		Ж		К		КС		ПС			
Концентрація емульгатора, %	–		0,4	1,7	0,4	1,7	0,4	1,7	0,4	1,7	0,4	1,7	0,4	1,7	0,4	1,7	0,4	1,7
Вологість смоли у емульсії, %	1,0	1,0	26,0	31,0	28,3	32,2	16,0	48,5	51,0	51,0	42,1	42,5	47,6	49,7	47,2	51,0	39,8	48,6
Індекс полідисперсності	3,4	5,3	5,9	12,0	3,0	2,0	3,7	3,4	11,1	3,1	5,5	10,6	4,8	4,7	2,2	22,1	4,3	3,3
Середній по об'єму діаметр краплі, мкм	337	402	348	615	543	615	245	265	250	454	305	475	164	319	181	488	202	214
Середній діаметр краплі, мкм	99	76	59	51	182	309	66	77	23	146	55	45	34	67	84	22	47	65
Питома міжфазна поверхня, мкм ⁻¹	0,06	0,08	0,10	0,12	0,03	0,02	0,09	0,08	0,27	0,04	0,11	0,13	0,17	0,09	0,07	0,27	0,13	0,09

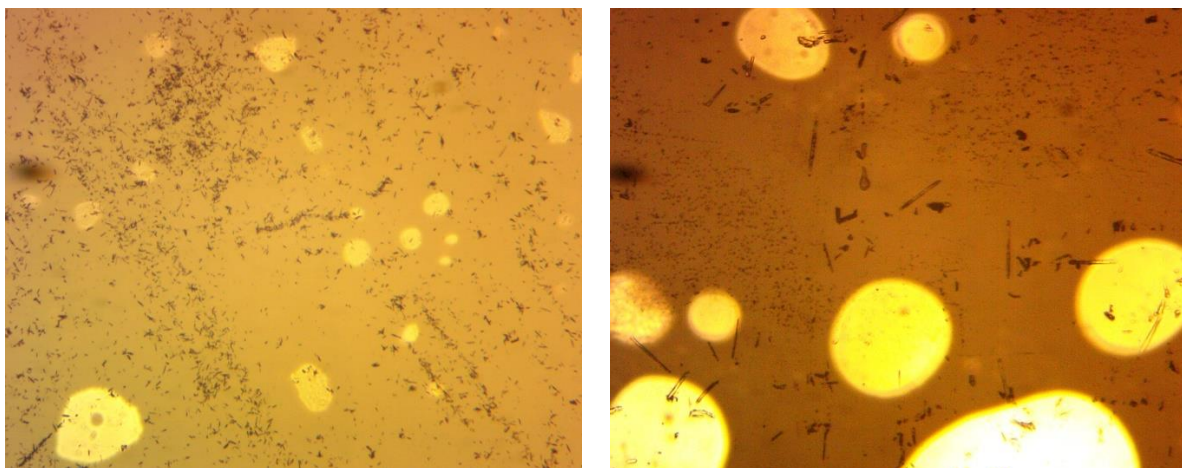


глина

пісок

Вугілля марки Ж

Рисунок 3.9 – Мікроснімки крапель води з відповідних емульсій (угорі) та знімки порошкоподібних емульгаторів (внизу) до введення їх у емульсію, збільшення 1х100



Вугілля марки «ГЖП», 0,4 %

Вугілля марки «Ж», 1,7%

Рисунок 3.10 – Типовий вигляд емульсій при збільшенні 1×100. Зліва при додаванні вугілля марки «Г» у кількості 0,4 %, справа – при додаванні марки «Ж», 1,7 %

На рисунку 3.11 наведено приклади утворення множинних емульсій, як відомо з практики переробки нафтових емульсій, множинні емульсії

стабілізуються механічними домішками і є настільки стійкими, що їх не обробляють деемульгаторами, а утилизують у обводненому стані [208].

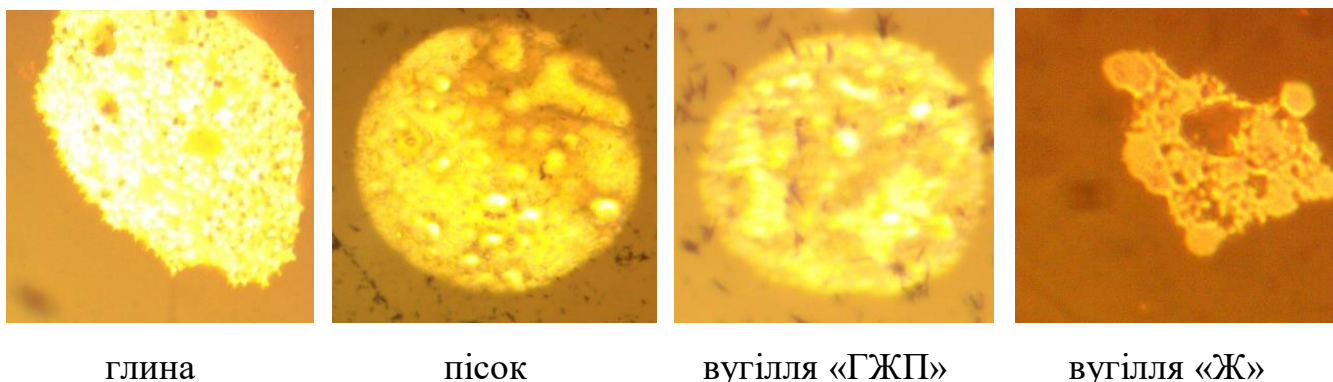


Рисунок 3.11 – Множинні емульсії, утворені при внесенні порошкових емульгаторів

За мікрофотографіями емульсій визначили діаметри ~ 500 крапель і обчислили середній діаметр краплі за формулою [209]:

$$D_N = \Sigma(N \times d) / \Sigma N, \quad (3.6)$$

де N —число крапель діаметром d , узятих для аналізу.

Індекс полідисперсності (P_D) характеризує ширину функції розподілу крапель і являє собою відношення середнього за об'ємом діаметра крапель (D_V) до середнього діаметра крапель до в емульсії (D_N):

$$P_D = D_V / D_N, \quad (3.7)$$

$$D_V = \Sigma(N \times d^4) / \Sigma(N \times d^3). \quad (3.8)$$

Мірою дисперсності слугує питома міжфазна поверхня ($S_{\text{пит}}$), тобто відношення сумарної поверхні крапель до загального їхнього об'єму:

$$S_{\text{пит.}} = (\pi D_N^2)/(\pi D_N^3/6) = 6/D_N. \quad (3.9)$$

Як показують результати експерименту, максимальний об'єм емульсії отримують у разі використання як порошкового емульгатора вугілля марки «Ж» і вугілля «ПС». При цьому без добавки порошків емульсія не утворювалася взагалі, що є показовим для цих дослідів. У разі додавання найменш гідрофобних емульгаторів (піску і глини) утворюється найменший об'єм емульсії. Це узгоджується з відомим правилом Банкрофта [210], згідно з яким для створення емульсій емульгатор повинен показувати спорідненість до дисперсійного середовища (тобто до кам'яновугільної смоли). Пісок утворив найбільш однорідні емульсії за розміром крапель, тобто індекс полідисперсності для цих емульсій мінімальний.

Показово також, що для марок вугілля «Ж» (1,7 % добавки) та «ПС» (0,4 % добавки), що добре емульгують, індекс полідисперсності крапель утворених емульсій також близький до мінімальних значень, а отже, утворюються однорідніші стійкі емульсії із середнім розміром крапель близько 22–23 мкм.

Як впливає з результатів експерименту, спостерігається тенденція зменшення розміру крапель емульсії, збільшення міжфазної поверхні та підвищення стійкості емульсій з підвищенням гідрофобності порошкоподібних емульгаторів.

Властивість порошкоподібних емульгаторів сприяти утворенню стійких емульсій може бути пояснена здатністю утворювати структурно-механічний бар'єр навколо краплі води в смолі. Взагалі, більш гідрофільні порошки глини та піску схильні змочуватися водою і утворювати структурний бар'єр з боку водної фази з отриманням прямих емульсій. У процесі розділення конденсатів летких продуктів коксування основні проблеми виникають при утворенні стійких систем «вода в смолі». Такі емульсії можуть утворюватися завдяки введенню гідрофобних частинок, до яких належить вугілля і сажа.

З термодинамічного погляду, твердий емульгатор повинен володіти двоїстою змочуваністю, тобто якщо крайовий кут змочування дорівнює 90° . Мінімально можливий енергетичний стан такої системи спостерігається в разі, якщо така частинка буде одночасно змочуватися і водою, і смолою

Як показано в [211], для вугілля в ряду метаморфізму змочування водою має екстремум в області вмісту вуглецю 88 %. З урахуванням цього, пояснюється підвищена здатність до емульгування вугілля марки "Ж".

У роботі [212] гідрофільність і гідрофобність твердих порошкоподібних емульгаторів системи смола-вода регулюється пропорцією вмісту коксу і вугілля. У виробничій практиці інших підприємств також підтверджено вплив виносу на обводненість смоли: помічено збільшення випадків її емульгованості з впровадженням безпилової видачі [53].

Виконані дослідження показують, що якщо збільшення зольності смоли спричинене присутністю вугільних частинок, і це збільшення становить 0,06–0,1 %, то можна очікувати погіршення зневоднення смоли. Таке погіршення настане за реалізації відповідних умов утворення емульсій: перемішування відцентровим насосом, конденсація летких продуктів коксування на твердих частинках, підвищений солевміст тощо.

3.5 Вплив мінерального складу частинок вугілля на стабілізацію емульсій

Поверхня частинок вугілля досить неоднорідна, та включає ділянки мінерального складу, окиснені функціональні групи, частково піролізовані ділянки, що утворилися під час перебування у зоні температур піролізу парогазових продуктів коксування.

Під час аналізу причин утворення стійких емульсій на одному з підприємств України було встановлено особливий взаємозв'язок підвищеного вмісту води з іншими показниками якості кам'яновугільної смоли:

– відсутня кореляція підвищення густини смоли зі зростанням вмісту води, характерна для зношених і недовантажуваних печей України;

– відсутній зв'язок вмісту речовин, нерозчинних у толуолі та хіноліні, із вмістом води. Отже, стабілізація емульсії не відбувається за рахунок зростання концентрації твердих дисперсних частинок смоли;

– смола кам'яновугільна належить до середнього ступеня піролізованості, моменту утворення стійких емульсій. вміст нерозчинних у хіноліні збільшився в середньому з 4,1 до 6,5 %.

– деяке підвищення ступеня піролізованості смоли не пов'язане зі значеннями таких фіксованих параметрів, як висота підсводового простору, період коксування, температура в контрольних вертикалях, ступінь завантаження камер.

– вміст CO, O₂, N₂ у коксовому газі не збільшився, що знижує ймовірність інтенсифікації піролізу окислювальними процесами.

Аналізом гранулометричного складу вугільної шихти та вмісту класу "0–0,16" або "0–0,20" можна оцінити ймовірність виносу вугільного пилу, що може слугувати стабілізатором емульсій. Згідно з даними [54] у вугільній шихті вміст класу "0–0,20" не має перевищувати 10–13%, щоб уникнути погіршення відстоювання смоли. У цьому випадку залежність між вмістом класу "0–0,16" і вологістю смоли показала досить тісну кореляцію, коефіцієнт детермінації становив $R^2 = 0,48$ (рисунок 3.12).

Водночас, за відсутності значного збільшення ступеню піролізованості смоли, спостерігається певна залежність вологості смоли від виходу летких речовин коксованої шихти (рисунок 3.13). Це може свідчити про вплив на процес утворення стійких емульсій смоли компонента шихти з високим виходом летких речовин. Основні зміни складу шихти пов'язані зі збільшенням частки вугілля марки "ДГ" (Павлоград) і "К" (Свято–Варвар.), що ілюструється на рисунок 3.14.

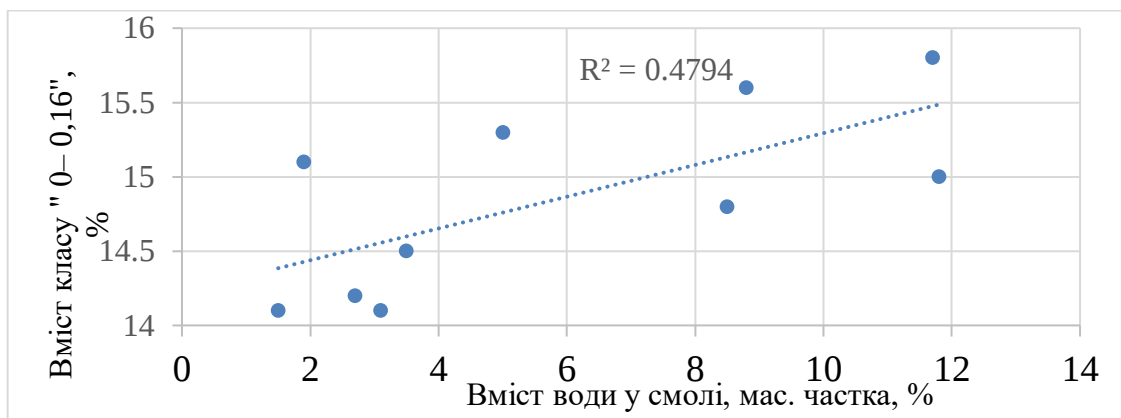


Рисунок 3.12 – Зв'язок вмісту пилоподібних класів вугільної шихти з вмістом води у товарній смолі

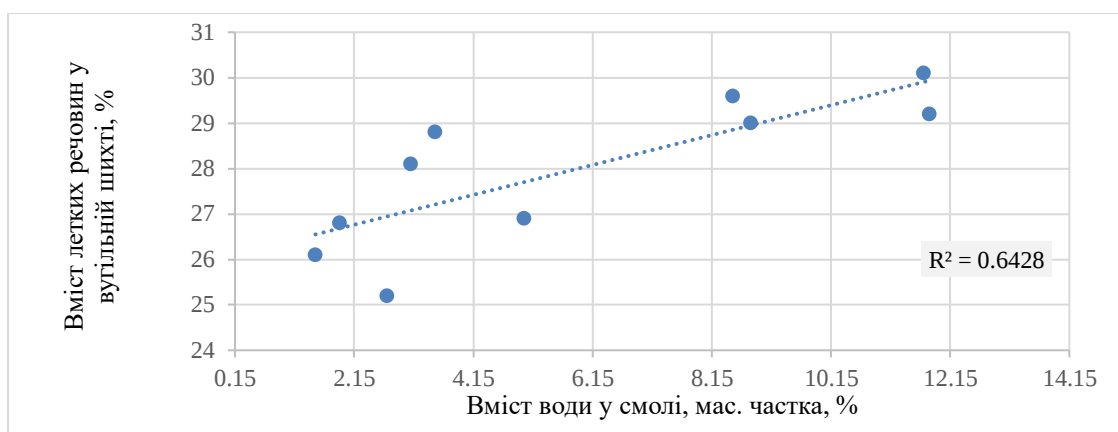


Рисунок 3.13 – Зв'язок вмісту летких речовин у вугільній шихті з ступенем обводнення смоли

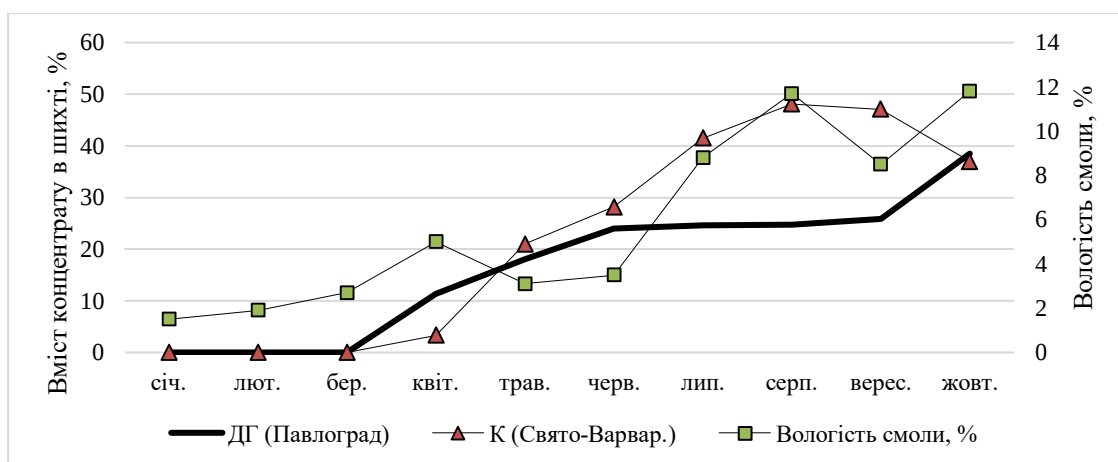


Рисунок 3.14 – Взаємозв'язок зміни вмісту основних компонентів шихти з вологістю смоли

За наявними відомостями, пайова участь марки "К" (Свято–Варвар.) на іншому підприємстві сягала 71,9 % [213], при цьому (у період нашого обстеження) вміст води в смолі становив 3,2 % за густини смоли 1159 кг/м³. Тому можна припустити, що введення марки "ДГ" призводить до деякого підвищення стійкості водосмоляних емульсій. Тому імовірним є винесення дрібних класів і стабілізація емульсії "вода в смолі" органічною та (або) мінеральною складовою вугільного зерна.

З одного боку, властивості довгополум'яного вугілля різко відрізняються від газового в частині гідрофобності. Так, з огляду на теплоту змочування вугілля бензолом, відомо, що вугілля марки "ДГ" має екстремальну здатність до виділення тепла при змочуванні органічними розчинниками [17]. Інакше кажучи, гідрофобність вугілля "ДГ" істотно вища за вугілля інших коксівних марок. Навіть за одного і того ж мінерального складу, полярність такої вуглемінеральної частинки буде вищою. Більш полярні частинки мають підвищену поверхневу активність, вони будуть розташовуватися частково в товщі смоли (органічною частиною) і частково в краплі води (мінеральною частиною).

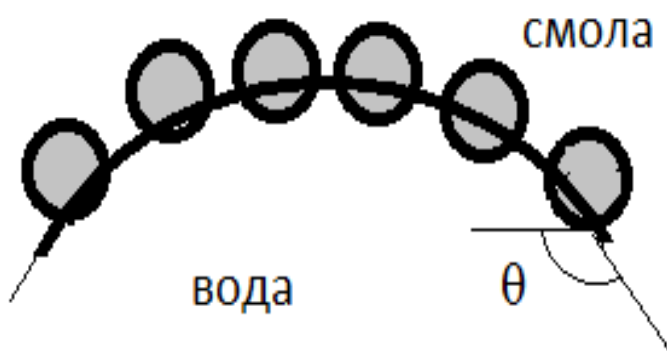


Рисунок 3.15 – Положення частинок вугілля на межі розділу фаз в емульсії "вода в смолі"

Загально прийняту схему утворення структурно–механічного бар'єра (якщо її пристосувати до речовин, що розглядаються) навколо крапель води в товщі смоли представлено на рисунку 3.15 [210].

Органічна частина вугілля, не беручи до уваги мінеральну, має також деяку гідрофільність, оскільки містить функціональні групи ($-\text{COOH}$, $\text{C}=\text{O}$ та ін.). У процесі коксування гідрофільність вугілля знижується з втратою функціональних груп [214]. Процес ускладнюється ще й тим фактом, що мінеральна частина вугілля, як і органічна, також різниться своєю здатністю до емульгування.

Для з'ясування впливу властивостей частинок-стабілізаторів на обводнення смоли виконали експерименти за розробленою раніше методикою (розділ 3.4). Проби вугілля і шихт відсівали на ситі менше 0,050 мм. Час перемішування суміші порошкоподібного емульгатора та підігрітої смоли з водою взяли однаковим для всіх дослідів 3 хв. Протягом цього проміжку утворювалися емульсії, що відчувалося за раптовою зміною в'язкості та частоти обертання мішалки. Співвідношення води та смоли в усіх дослідях становило 50:50, результати емульгування смоли з компонентами шихти наведено в таблиці 3.27.

Результати показали вищу здатність до стабілізації емульсій частинками вугілля марки "ДГ" (Павлоград), оскільки частка переходу з води в емульсію вища, ніж для інших компонентів.

Таблиця 3.27 – Емульгованість смоли при внесенні порошкоподібного вугілля

Тип порошкоподібного емульгатора	Маса води доданої	Маса води злитій після 3 хв. перемішування	Смолистих у злитій воді, г	Кількість води, що перейшла в емульсію, г	Кількість води, що перейшла в емульсію, %
немає	30,22	28,44	0,2	1,58	2,6
ДГ (Павлоград)	30,54	24,03	0,1	6,41	10,6
Шихта	30,29	25,51	0,1	4,68	7,8
К (Свято-Варв.)	30,45	28,74	0,15	1,56	2,6

Є відомості [215], що присутність у мінеральній частині вугілля особливої форми глини – бентоніту – навіть починаючи з 2 % його вмісту – сильно знижує

вихід вугілля під час флотації (окрім найгідрофобніших вугілля). Бентоніт є гідрофільним матеріалом, має високі поверхневі властивості і служить хорошим емульгатором [216]. Бентонітова глина добре розбухає у воді, бентоніт інтенсивно адсорбує вуглеводні, має високу дисперсність, володіє великою катіонообмінною ємністю, великою питомою поверхнею, великою кількістю заряджених ділянок на поверхні. Тому бентоніт може слугувати ефективним емульгатором прямих (смола у воді) емульсій [217]. рН водного розчину суспензії натрієвого бентоніту становить 9–10 одиниць, на відміну від кальцієвих (рН від 7 до 8) [218]. Це узгоджується з даними про підвищення водневого показнику води, що відокремилась від смоли після відстоювання (таблиця 3.28).

Таблиця 3.28 – Водневий показник водних середовищ, що відділяються при відстоюванні від смоли

Водне середовище	Водневий показник води при відстоюванні від смоли, рН
Смола кам'яновугільна ТУ У 19.1–00190443–100:2016	7,0–8,5
Смола від коксування марки «ДГ» на установці «Карботест»	9,48
Проби води з механізованого освітлювача смоли	8,85–9,02
Сховище складу смоли	8,74

Ознакою присутності бентоніту у золі кам'яного вугілля може служити його специфічний склад [215], таблиця 3.29. Ключовим показником слугує відношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, яке може становити близько 3,3 (у діапазоні від 2 до 5,5).

Виконаний у ДП "УХІН" хімічний аналіз мінеральної частини вугільних концентратів, які використовували в аналізований період, засвідчив, що відношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ становить 2,0 для марки "ДГ (Павлоград)" і 2,1 для марки "ІІlawarre". Ці відношення перебувають на нижній межі інтервалу значень для бентоніту.

Таблиця 3.29 – Склад золи різних мінералів

Речовина золи	Літературні дані				Компоненти вугільної шихти				
	Бентоніт [219]	Зола вугілля [219]	Пісок [219]	«К» (Свято–Варвар.) [220]	ДГ (Павло–град)	Arch Premium	Illawarre	Budryk	Szczyglo-wice
SiO ₂	54,42	59,55	83,45	52,6	46,67	43,62	58,17	42,22	41,73
Al ₂ O ₃	16,64	32,28	7,68	31,61	23,75	30,6	27,41	28,05	26,14
Fe ₂ O ₃	15,58	2,81	2,67	7,48	15,96	11,99	6,98	8,48	13,96
MgO	3,74	0,45	0,79	1,4	2,02	0,76	0,5	4,28	3,78
CaO	3,5	0,87	1,8	1,01	2,8	2,45	1,75	4,21	4,21
Na ₂ O	3,18	0,08	1,03	1,42					
TiO ₂	1,71	1,92	0,58						
K ₂ O	0,2	1,14	1,55	2,45					
MnO	0,17	0,03	0,07						
SO ₃	0,17	0,09	0,03	0,41	2,57	2,19	1,23	4,3	5,49
P ₂ O ₅	0,15	0,47	0,15						
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,3	1,8		1,7	2,0	1,4	2,1	1,5	1,6

Окрім того є припущення, засноване на даних [17] і обумовлене умовами надходження та зберігання концентрату "ДГ (Павлоград)". Вельми висока гідрофобність вугілля марки "ДГ" у поєднанні з присутністю окислених ділянок вугільного зерна надає дрібним частинкам властивості поверхнево-активних речовин. Такі частинки мають здатність займати місце на поверхні розділу фаз "смола-вода", розташовуючись окисленими ділянками в бік води і гідрофобними ділянками в бік смоли. Бар'єр між краплями води, що виникає в такий спосіб, не дає їм зливатися і робить емульсію важкорозділюваною при звичайному гравітаційному відстоюванні.

Для встановлення природи емульгаторів, що стабілізували кам'яновугільну смолу, виконали виділення золи стабілізаторів з найбільш обводненої проби смоли у сховищі (39,5 % води). Для цього пробу розчинювали толуолом та фільтрували на вакуум-фільтрі. Нерозчинні у толуолі речовини озолювали у муфельній пічці, і у одержаній речовині визначали компоненти золи, який наведено в таблиці 3.30

Таблиця 3.30 – Порівняння складу золи, виділеної з смоли і бентоніту

Речовина	Смола	Бентоніт [219]
SiO ₂	22,98	54,42
Al ₂ O ₃	7,16	16,64
Fe ₂ O ₃	11,76	15,58
MgO	9,05	3,74
CaO	23,62	3,5
SO ₃	15,25	0,17
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,2	3,3

На підтвердження вищенаведеного припущення про особливе відношення SiO₂/Al₂O₃ у випадку, що розглядається, можна навести дані [221], згідно з якими це відношення виявляється в межах 1,8–2,3, починаючи від золи вугільних шихт, і

закінчуючи золою смоли на різних стадіях відстоювання, золою пеку на різних стадіях одержання й навіть золою пекового коксу.

Ще одним підтвердженням співвідношення речовин золи $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ як індикатора впливу мінеральної частини вугілля на поверхневі явища смоли треба привести випадок виникнення нетипових відкладень під час формування гранул пеку з перероблюваної смоли [222]. Аналіз складу озолених проб відкладень до і після ротоформера показав відповідно такі співвідношення складів (мас. частки, %): $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 33,42/10,37 = 3,2$ до ротоформера і $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 26,543/9,942 = 2,7$ після ротоформера. Такі співвідношення, з огляду на вище наведені дані, не можна назвати випадковими, вочевидь, у випадку повторень утворення таких відкладень, слід скорегувати склад смоли на переробку.

У одержаній пробі від озолення смоли слід відмітити високий вміст CaO в золі, можливі джерела кальцію в смолі є герметичні суміші, що використовуються для обмазки стояків і люків коксової батареї. Але з урахуванням даних рН водних середовищ (таблиця 3.26) та результатів складу золи, виділеної зі твердих стабілізаторів кам'яновугільної смоли високого ступеню обводнення, можна стверджувати, що висока стійкість емульсії «вода у смолі» обумовлена присутністю бентонітових включень, що мають високу поверхнево-активну властивість.

3.6 Вплив солевмісту барильєтної води на стабілізацію емульсії

Зв'язані солі амонію являють собою термостійкі сполуки, солі сильних кислот: HCl , HCNS , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2SO_4 . Останні три сполуки утворюються в процесі окислення сірководню у воді барильєтного циклу під дією контакту з киснем повітря, проте їхня кількість не може суттєво впливати на солевміст барильєтної води. Основний внесок в утворення зв'язаних солей вносить соляна кислота, що утворюється в процесі коксування з хлору вугільної шихти.

Збільшення вмісту хлору у вугіллі сприяє пошкодженню кладки коксових печей, корозії апаратури та підвищенню його вмісту в коксовому газі Середній вміст хлору в кам'яному вугіллі у світі становить 340 ± 40 ppm (0,034 %) [223].

Встановлено, що виділення хлору є повільним процесом, зі збільшенням тривалості коксування, зі зменшенням швидкості нагріву зростає перехід хлору в леткі продукти коксування. Якщо у вугіллі збільшується вміст кальцію, то зростає ступінь переходу хлору в кокс у вигляді CaCl_2 . Передбачається, що виділення пірогенетичної води сприяє виділенню хлору з вугілля в газоподібні продукти [224].

Хлор у вугіллі трапляється в основному у вигляді хлоридів у воді, яка на поверхні мікропор речовин вугілля утримується за рахунок взаємодії з карбоксильними і четвертинно амонієвими комплексами. Майже у всьому вугіллі з високим вмістом хлору ($>0,8\%$) виявляється вміст кристалів галіту (NaCl). У процесі нагрівання вугільного завантаження відбувається випаровування води з мікропор вугілля, водночас хлориди відкладаються у вигляді кристалів натрію або кальцію і частково утримуються позитивно зарядженими функціональними групами або атомами на поверхні мікропор. У процесі коксування приблизно 40–60% хлору вугілля виділяється з коксовим газом у вигляді хлористого водню, за температури нижче 340°C має місце зв'язування його з аміаком у газовій фазі з утворенням хлориду амонію, який і є основним компонентом надсмольної води [225].

Поширена думка, що підвищення солевмісту води погіршує процеси відстоювання: підвищується полярність надсмольної води та посилюється електростатична взаємодія розчинених солей з ароматичними вуглеводнями з утворенням комплексів [155]. Дослідження стійкості нафтових емульсій доводять, що при підвищенні вмісту мінеральних солей зростає міцність оболонок водних глобул у нафті [226]. Тому Правила експлуатації коксохімічних підприємств [35] з метою зниження корозійних процесів та поліпшення відділення води від смоли регламентують солевміст у барильєтній воді не вище $7,0 \text{ г/дм}^3$ у перерахунку на зв'язаний аміак.

Але спостерігається зворотній ефект, коли має місце реагентне відстоювання. Збільшення солевмісту підсилює дію неіоногенних деемульгаторів, скоріш за все за рахунок збільшення долі абсорбованого деемульгатору на поверхні розділу фаз [227].

Тому характер впливу солевмісту на стабільність емульсій складний, але все ж встановлено загальну практичну тенденцію на основі статистичної обробки даних вологості смоли та солевмісту барильєтного циклу: при рості зв'язаного аміаку вологість смоли збільшується [228]. Відмічають також зниження швидкості відстоювання фусів і води від смоли при підвищеному вмісті зв'язаного аміаку [205].

Визначити вплив солей дисперсійного середовища емульсії кам'яновугільної смоли, без урахування впливу твердих дисперсних речовин (нерозчинних у хіноліні) зручно на її фракції 230–300 °С. Для цього 50 мл фракції та 50 мл сольових розчинів перемішували на лабораторному гомогенізаторі впродовж 2 хв. і отриману суміш переливали в мірний циліндр та вмикали цифрову зйомку. Під час перегляду фіксували об'єм води, що виділилася, залежно від тривалості. У відсутності солей спостерігалось негайне відстоювання води від масла. У разі додавання фероціанідів, роданіду, сульфату амонію розшарування відбувалося не до кінця і було розтягнуте в часі. Залежність кількості води, що відстоялася, від часу відстоювання за різної концентрації солей, що додаються, показано на рисунку 3.16.

Вплив концентрації досліджували на прикладі фероціаніду амонію. При концентрації солі 2 г/дм³ розшарування відбувається практично повне за 180 с, при збільшенні концентрації розшарування у часі дуже затягується. Таким чином, солевміст спричиняє утворенню більш стійких емульсій.

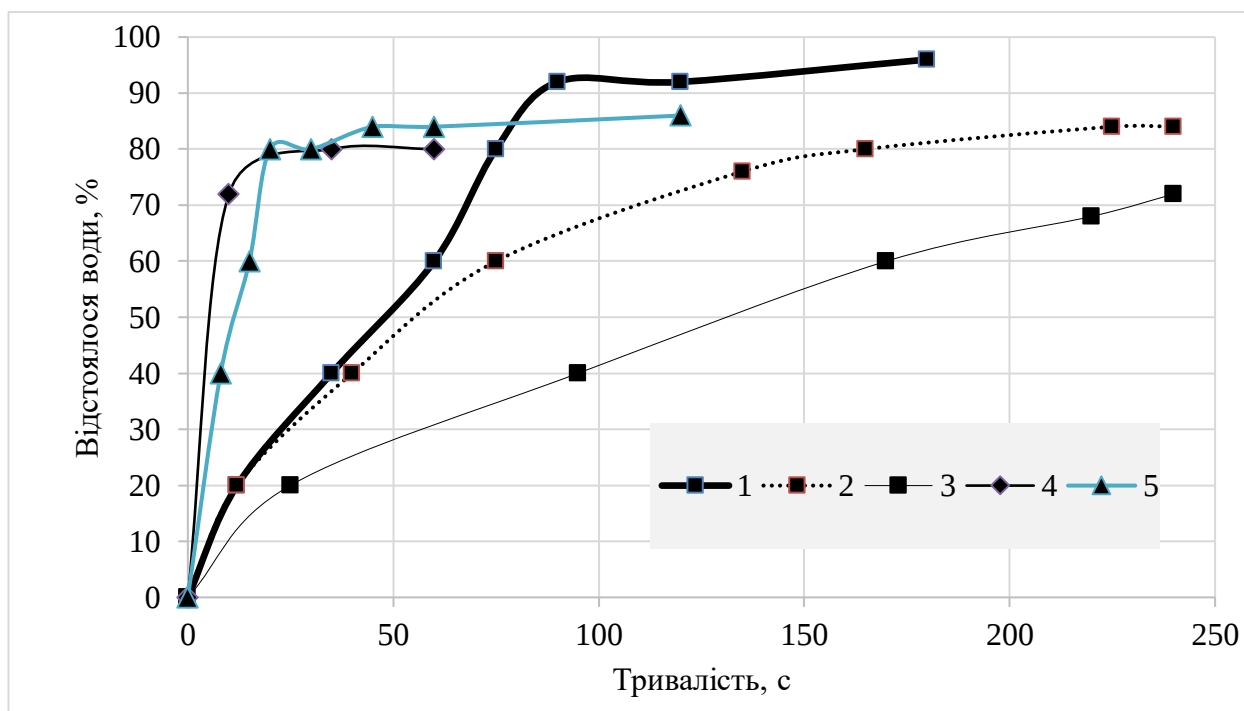


Рисунок 3.16 – Кінетичні криві відстоювання емульсії фракції смоли (230–300 °C) в залежності від солемісту: 1 – фероціанід амонію 2 г/дм³; 2 – фероціанід амонію 6 г/дм³; 3 – фероціанід амонію 10 г/дм³; 4 – сульфат амонію 10 г/дм³; 5 – роданід амонію 10 г/дм³

Вплив природи солей вивчали на прикладі солей з різним зарядом аніонів при фіксованій концентрації 10 г/дм³. Однозарядний роданід-іон показує найменшу емульгуючу здатність, найбільш емульгуючу здатність має фероціанід.

Іонна сила розчину (I , моль/дм³) враховує не тільки концентрацію електролітів, а й їхню природу і обчислюється за формулою [229]:

$$I = \frac{1}{2} \sum (C_i \times Z_i^2), \quad (3.10)$$

де: C_i - концентрація i -того іона в розчині, моль/дм³;

Z_i - заряд іона.

За концентрації солі 10 г/ дм³ іонна сила розчинів становить для фероціаніду амонію 0,352 моль/ дм³, сульфату амонію 0,227 моль/ дм³ і роданіду

амонію 0,132 моль/ дм³. На 50-ій секунді відстоялося відповідно 28 %, 80 %, 83 %. Таким чином можна констатувати, що при рівних умовах емульгувальна здатність солевмісту води по відношенню до ароматичних сполук кам'яновугільної смоли росте по мірі зростання іонної сили розчину.

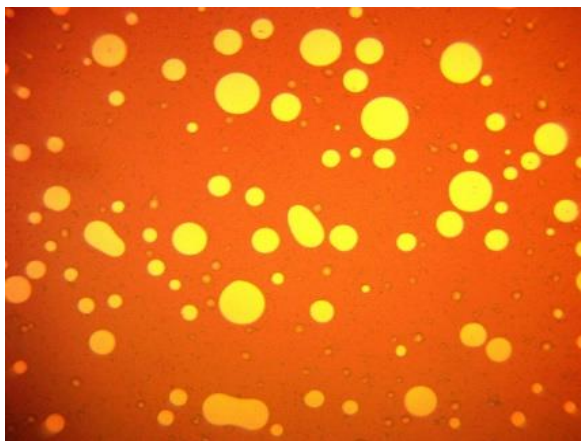
Вищенаведені висновки було підкріплено на експериментах з промисловими зразками на базі кам'яновугільній смоли та сольового розчину сульфату амонію, який було одержано на безсатураторній установці вловлювання аміаку. Для порівняння мало сольового розчину брали воду барильєтного циклу. Характеристика середовищ для емульгування наведена у таблиці 3.31.

У аналогічних умовах вищенаведеним експериментам було виконано емульгування середовищ з отриманням стійкої емульсії на основі розчину сульфату амонію.

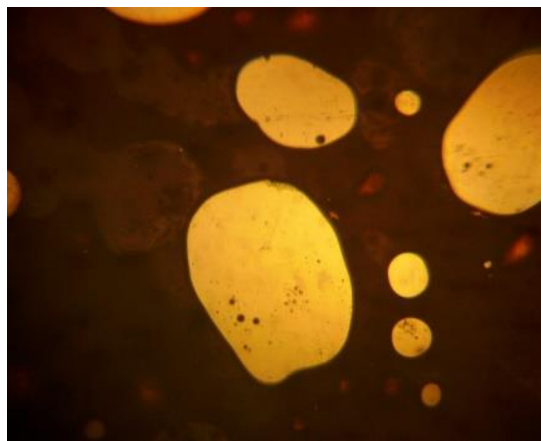
Таблиця 3.31 – Складові частини для утворення емульсій

Показники	Значення
Смоляна фаза	
Густина (d_{20}), кг/м ³	1194
Масова частка води, %	6,4
Масова частка речовин, нерозчинних у толуолі, %	6,6
Масова частка речовин, нерозчинних у хіноліні, %	4,3
Масова частка золи, %	0,19
Водна фаза	
Розчин установки аміакоочищення: вміст вільної сірчаної кислоти, %	1,0
Питома вага розчину, кг/м ³	1,230
Концентрація сульфату амонію, %	36,8
Барильєтна вода: аміак летучий, г/дм ³	1,87
Аміак зв'язаний, г/дм ³	4,89
Жорсткість, мг–екв/дм ³	1,84

У разі експерименту з барильєтною водою, утворення емульсії з усієї кількості води не відбулося, вихід емульсії становив усього 60 % від об'єму. Одержані емульсії були досліджено під мікроскопом "Неофот", знімки наведено на рисунку 3.17



на основі розчину сульфатного
відділення



на основі води барильєтного циклу

Рисунок 3.17 – Зовнішній вигляд емульсій під мікроскопом, збільшення 1:100

У пробі емульсії з барильєтної води присутні переважно великі краплі високого ступеня полідисперсності. У пробі емульсії з розчину сульфатного відділення присутні дрібні й однорідні краплі, що є ознакою утворення більш структурованої та стійкої емульсії.

У промислових умовах вплив вмісту зв'язаного аміаку у воді газозбірникового циклу на відстоювання смоли було досліджено на декількох підприємствах України. Показово, що у двох відділеннях конденсації одного із підприємств, тільки у одному з них були проблеми з відстоюванням смоли, при цьому у обох відділеннях солевміст барильєтного циклу коливався у інтервалі 16–26 г/дм³, що відповідає вмісту зв'язаного аміаку в інтервалі 5,2–8,4 г/дм³.

Неоднозначний вплив солевмісту води на відстоювання спостерігали при цілеспрямованому поетапному розшаруванні емульсій. Якщо при цьому спостерігається зростання солевмісту, вочевидь, що емульсія була стабілізована за участю електростатичної взаємодії розчинених солей з ароматичними вуглеводнями з утворенням комплексів [155]. У випадку стабілізації емульсії мінеральними речовинами (розділ 3.4) солевміст води з різних рівень сховища наведено у таблиці 3.32.

Таблиця 3.32 – Характеристика води в смоловодяній емульсії

Точка відбору проб смоли	Вміст води в смолі, %			Якість води, що виділилася	
	при відборі проб	у лабораторії	виділилося при транспортуванні	pH	NH ₄ Cl, г/дм ³
Сх. № 1 (верх)	39,5	38,3	1,2	8,87	17,8
Сх. № 1 (низ)	18,2	18,2	0,0	8,33	1,3
Сх. № 3 (верх)	49,4	22	27,4	8,87	14,4
Сх. № 3 (низ)	18,0	18	0,0	8,5	1,0
Механізований освітлювач. осв. №6	53,2	42,72	10,4	9,02	19,3
Сховище	45,2	36,1	9,1	7,8	13,3

У двох сховищах одного підприємства відібрано по дві проби смоли: з верхнього максимально обводненого шару і з нижнього, максимально відстояного шару.

В обох випадках спостерігаються істотно низькі концентрації солей у відстояній воді з смоли низу сховища, з чого можна зробити висновок, що у залишковій заемульгованій міцно утримуваній частині води, яку найважче відокремити, солевміст дуже малий, і складає близько 1 г/дм³. Таким чином, солі не брали участь у стабілізації емульсій цього типу. Крім цього, проба смоли на початку тракту відстоювання смоли, у механізованому освітлювачі, має більший солевміст, ніж проба смоли, що пройшла ланцюжок проміжного відстоювання та перебувала у сховищі перед відправкою споживачеві. Більш того, вміст солей у барильєтному циклі був вищим, ніж по всьому ланцюжку руху смоли (19,5 г/дм³). Це так само підтверджує факт, що в цьому разі найстійкіші емульсії не стабілізовані підвищеним солевмістом.

У двох випадках на других різних підприємствах під час відстоювання надзвичайно піролізованої смоли спостерігалася прямо протилежна тенденція: за глибшого відстоювання емульсій відбувалося підвищення солевмісту. У таблиці 3.33 наведено результати зневоднення смоли та солевмісту

відокремлюваної води, що протікали на першому етапі – мимовільно в умовах транспортування проби смоли, а на другому етапі – в умовах визначення на приборі Діна–Старка.

Результати виміру солевмісту показали, що на першому етапі вода мала солевміст нижче чим вода, яка була відокремлена від смоли на установці Діна Старка. Це свідчить, що глобули води в смолі, що містять розчинений електроліт, брали участь у стабілізації бронювальних оболонок навколо глобули. Оскільки на першому етапі виділяється менш солоня вода, отже, підвищення концентрації солі в глобулі води спричиняє посиленню електростатичної взаємодії полярних іонів солі з ароматичними поляризованими ароматичними речовинами бронювального шару.

Таблиця 3.33 – Характеристика вископіролізованої смоли і води при поступовому зневодненні

Показники	Зразок №1	Зразок №2
Густина, d_{20} , кг/м ³	1278,7	1300
Вода, %	23	21
Масова частка речовин, нерозчинних у толуолі, %	33,7	32,8
Масова частка речовин, нерозчинних у хіноліні, %	31,3	30
Зола, %	0,25	0,17
Властивості відстояної води під час транспортування		
Масова частка води, %	0,6	0,53
pH	9,3	9,2
Солевміст, NH ₄ Cl, г/дм ³	12,1	10,6
Вода з приладу Діна–Старка		
pH	10,1	10,2
Солевміст, NH ₄ Cl, г/дм ³	13,1	13

Оскільки дрібніші краплі води коалесціюють з подальшим злиттям і утворенням великих крапель важче, можна припустити, що і концентрація солей у них буде вищою. З цього випливає, що дрібні краплі були отримані при

інтенсивному випаровуванні води, що могло мати місце в газозбірнику коксової батареї.

Схожий механізм стабілізації емульсій солями був підтверджений експериментально на зразках іншого підприємства. Проба високопіролізованої смоли мала вологість 34%, густина за 20 °С на безводну масу становила 1258 кг/м³, вміст нерозчинних у хіноліні речовин становив 10,3 %. Під час транспортування обводнена проба смоли так само відстоялася, воду, що відстоялася, було взято на визначення рН і солевмісту. Проба смоли кам'яновугільної була піддана відстоюванню в лабораторних умовах із застосуванням теплового впливу (до 70 °С) і реагентного (деемульгатор «ПМ–1441»). Результати показали, що зі збільшенням загального об'єму відстоюної води в міру послідовного руйнування емульсії відбувається зниження рН води, що виділилася, і підвищення солевмісту (таблиця 3.34).

Таблиця 3.34 – Зміна сольового складу води під час послідовного відстоювання смоли об'ємом 1 дм³

Стадія обробки проби	Відстоялося води, мл	рН води	Солевміст, NH ₄ Cl, г/дм ³
Відстоювання при транспортуванні проби	33	8,60	12,2
Термічне відстоювання (2 години)	27	8,57	12,4
З добавкою «ПМ 1441» на холоді	33	7,54	11,3
Те саме при нагріванні (2 години)	21	8,06	12,5
Те саме при нагріванні (10 годин)	14	5,94	16,3

Отримані дані свідчать, що в міру відстоювання смоли і виділення подальшої кількості води, зростає солевміст. Отже, найстійкіші емульсії блокуються високим вмістом солей, що призводить до висновку про необхідність зниження солевмісту для поліпшення її відстоювання.

3.7 Формування прямих емульсій

У технологічних процесах коксохімічного виробництва найчастіше доводиться стикатися з емульсіями "вода в смолі" (зворотні емульсії), що мимоволі утворюються в процесах конденсації смоли та водяної пари і цілеспрямовано руйнуються під час відстоювання, під дією температури, деемульгаторів і відцентрового поля. Але, при цьому можуть утворюватися емульсії прямого типу «смола у воді». Підтвердженням цього може служити зафіксоване в ПТЕ [35] обмеження вмісту смолистих речовин у відстояній воді барильєтного циклу ($0,55 \text{ г/дм}^3$), яка, як відомо, має кольоровість. На практиці єдиним засобом руйнування прямих емульсій у відділенні конденсації є коалесценсія [230].

Переважно вивчення таких низькоконцентрованих прямих емульсій дослідники виконували стосовно процесів очищення стічних вод [231, 232]. Відзначається висока стійкість прямих емульсій, цьому сприяє малий розмір часток (2–15 мкм), який автори пояснюють специфікою ароматичних вуглеводнів, а також утворенням сольватних оболонок із молекул води навколо дисперсних часток, що перешкоджає злиттю останніх.

Але, сольватні оболонки також утворюються у зворотних емульсіях, а саме у смолі навколо дисперсних капель води [233], тому, на наш погляд при трактуванні механізму утворення прямих емульсій, у роботах [231, 232] не акцентується роль стабілізаторів емульсій типу «смола у воді».

Стосовно природи стабілізаторів емульсій доречно навести дані щодо 8–ми рецептур емульсії на базі рідких коксохімічних продуктів, які містили від двох до чотирьох напівпродуктів масляної фази, а саме: кислої смолки сульфатного відділення, кислої смолки ректифікації, смол очисних споруд, полімерів бензольного відділення, кубових залишків ректифікації бензолу, легких і важких піридинових основ [234]. Ці напівпродукти є самі по собі багатокомпонентними сумішами, більша частина компонентів яких неідентифікована. Водна фаза в кожному зі зразків емульсії містила суміш сепараторної води смолопереробного

цеху, лужної води ректифікації бензолу, аміачної води та води, внесеної масляною фазою. У такій складній суміші важко виділити речовину, яка є ефективним емульгатором. Виконаний нами аналіз показав, що агрегативна стійкість емульсій, що оцінювалася за вмістом дисперсної фази класу 0,0–3,5 мкм, підвищується з вмістом нерозчинних у толуолі речовин в емульсії. Ймовірно, що дисперсні нерозчинні у толуолі речовини можуть служити стабілізаторами у сформованих емульсіях типу «вода у смолі», згідно правила Банкрофта. На нашу думку, в "кислих" середовищах емульгатором можуть бути продукти взаємодії кислих смол з піридин-вмісними компонентами, а в лужному середовищі емульгатор утворюється за рахунок нейтралізації кислих смол. Таким чином, за нашим припущенням, у напівпродуктах коксохімічного виробництва містяться складові частини емульгаторів, а не самі емульгатори, як такі. Наприклад, якщо в стічній воді присутні органічні рідкі речовини (мастила, бензол тощо) і немає компонента-емульгатора, то стійких емульсій зазвичай не утворюється, а процес очищення стічних вод зводиться до знемаслювання, а не до руйнування емульсій [235].

Узагальнення існуючого досвіду цілеспрямованого виробництва прямих емульсій з використанням кам'яновугільних смол та їх фракцій дозволяє сформулювати принципи отримання прямих емульсій з урахуванням властивостей вихідної сировини [236–238].

Присутність емульгатора. Розглянуті вище емульсії прямі емульсії («смола у воді»), як правило, мають співвідношення фаз, близьке до 1:1. Як емульгатори застосовуються тверді дисперсні порошки, катіоноактивні, аніоноактивні, амфотерні ПАР. Найважливішою властивістю емульгатора є його розчинність в обох фазах, і, в разі твердого емульгатора, – його здатність змочуватись. Прямі емульсії кам'яновугільних продуктів можуть стабілізуватися твердими гідрофільними дисперсними частинками (глиною, пігментами), розмір яких має бути на порядок меншим за діаметр крапель емульсії. Глина може бути емульгатором за умови вмісту у своєму складі щонайменше 40 % монморилоніту (бентоніти). Такі емульсії менш стійкі, тому крім твердих дисперсних частинок

вносять різні емульгатори, солі електролітів і хімічні добавки. Для формування емульгатору іноді застосовують властивості масляної речовини, так додавання луку нейтралізує природну кислотність пеку, що може призвести до утворення нового компонента–емульгатора.

Концентрація емульгатора. Найменша кількість емульгатора становить щонайменше 0,5 % від маси емульсії, при цьому концентрація емульгатора має бути вище за критичну концентрацію міцелоутворення для даного ПАР. Дозування емульгатора залежить, зокрема, і від його природи, він має знижувати поверхневий натяг до 5 дін/см для емульсій, які готують перемішуванням; чи до 0,5 дін/см, у відсутності інтенсивного перемішування. Огляд патентної літератури показує, що в рецептурах прямих емульсій з використанням продуктів на основі кам'яновугільної смоли мінімальна масова частка емульгатора–регенту становить близько 0,4–2,0 %. Якщо потрібне підвищення стабільності одержуваної емульсії, кількість емульгатора може бути збільшена. У міру збільшення концентрації емульгатора процес утворення емульсії відбувається легше, зростає її стабільність, а розмір крапель зменшується.

Вплив числа ГЛБ емульгатора. Для формування прямої емульсії спорідненість емульгатора до масла або до води повинна мати певне значення, що виражається числом ГЛБ. Щоб отримати пряму емульсію, необхідно, щоб емульгатор був гідрофільним, тобто добре розчинявся у воді й утворював на крапельках масла міцну структуровану оболонку, число ГЛБ становить зазвичай 8–18 одиниць. Щоб заемульгувати бензол або толуол у воді, ГЛБ емульгатора має становити 15 одиниць, число ГЛБ для емульгування продуктів на основі кам'яновугільних смол становить ≥ 10 –12, а для надання плинності кислим смолам – 12,5–16,0 одиниць. З цього виходить, що утворення прямих емульсій на основі кам'яновугільних смол відбувається за участі стабілізатора приблизно з числом ГЛБ того самого діапазону яке мають арени.

Характеристика водної фази. Збільшення в'язкості водної фази зменшує коефіцієнт дифузії крапель, що сприяє зниженню частоти взаємного контакту крапель і їхньої швидкості коалесценції; при цьому стабільність емульсії

підвищується. Швидкість руху крапель в емульсії пропорційна різниці густин фаз і обернено пропорційна в'язкості суцільної фази, тому для стабільності емульсій необхідна висока в'язкість суцільної фази і мала різниця між густинами фаз. Для отримання прямих емульсій кам'яновугільних смол для дорожнього будівництва як згущувач застосовують лужну сіль карбоксиметилцелюлози. Зниження різниці густини між водною та органічною фазою збільшує стабільність емульсії. При приготуванні прямої емульсії креозоту для просочення деревини застосовують 5 %-ий розчин хлориду цинку. Поверхневий натяг води газозбірникового циклу ($72,75 \times 10^{-3}$ н/м, 60 °C), що містить зв'язані солі амонію, вищий за поверхневий натяг безсольової води ($66,17 \times 10^{-3}$ н/м, 60 °C), використання для створення прямої емульсії газозбірникової води замість холодильникової води супроводжується більшою витратою енергії на емульгування.

Характеристика органічної фази. Дослідження природи нафтової сировини на утворення емульсій показують, що чим більше ароматичних сполук міститься в базовому маслі, тим краща її емульгованість. Виходячи з цього, від продуктів кам'яновугільної смоли слід очікувати гарної емульгованості. Під час формування прямої емульсії в'язкість органічної фази має бути середньою, за надмірної в'язкості роздроблення органічної фази у воді погіршується. Для виготовлення мастильно–охолоджувальної рідини, що належить до системи "масло у воді", в'язкість органічної фази має перебувати в інтервалі 10–58 сСт (50 °C). Зі збільшенням в'язкості масел диспергованість і стабільність погіршуються. Користуючись даними в'язкості газозбірникової та газохолодильникової смоли можна припустити, що лише холодильникова смола відповідає вимогам щодо оптимальної в'язкості для утворення прямої емульсії. Поверхневий натяг для полегшення емульгування має бути мінімальним, оскільки він відображає величину енергії, що витрачається на утворення нової поверхні. Відомо, що зі збільшенням молекулярної маси фракцій смоли, поверхневий натяг збільшується, тому, газозбірникова смола повинна емульгуватися з більшою витратою енергії, ніж холодильникова.

Вплив температури. Зміна температури впливає на природу і фізико–хімічні властивості системи: в'язкість міжфазної плівки, міжфазний поверхневий натяг, відносну розчинність емульгуючого агента у фазах, тиск парів, в'язкість фаз, термічний коефіцієнт дифузії. Тому температура чинить на формування емульсії суттєвий вплив: при її збільшенні зменшується в'язкість і поверхневий натяг, і емульгування відбувається легше. На практиці, значне підвищення або зниження температури веде до коагуляції частинок і погіршення якості емульсії. Значні коливання температур призводять до суттєвих змін, пряма емульсія може бути інвертована у зворотну або зруйнована.

Порядок змішування реагентів. Існують різні способи введення однієї фази в іншу, пряма емульсія найлегше утворюється при додаванні органічної фази в масу води. Емульгатор зручніше розчинити в масляній фазі а потім додають воду, цей спосіб дає хороші емульсії, краплі виходять досить малими й однаковими за розміром. Цікавим є спосіб утворення емульгатору на поверхні розділу фаз. Одна складова частина емульгатора – жирна кислота – розчиняється в маслі, а інша частина – лужна – у воді. Коли дві фази з'єднуються, на поверхні їхнього розділу утворюється мило, створюючи стійку емульсію. Такий засіб утворення прямих емульсій спостерігається під час екстракції фенолів лужними розчинами. Для запобігання утворення таких емульсій лімітують концентрацію луги (до 15–20 %), щоб не екстрагувати вищі феноли, що мають нижчу константу основності. Окрім того, екстракцію проводять за відсутності перемішування в плівковому режимі.

Таким чином, кам'яновугільні продукти можуть бути дисперсною фазою прямих емульсій, що дає їм змогу зберігати основні фізико – хімічні властивості органічної фази, але з набагато меншою в'язкістю. У рамках діючої технології коксохімвиробництва потреба формування прямої емульсії може служити лише засобом для утилізації кислої смолки сульфатного відділення або виконання промивок обладнання [238]. В інших випадках, особливо на стадії підготовки смоли до переробки, прямі емульсії ускладнюють утилізацію води, що відстоюється. Особливої шкоди задають стабільні емульсії, руйнування яких у аміачній колоні викликає утворення відкладень на тарілчастих пристроях. В

іншому випадку прямі емульсії викликають ускладнення біохімічному окисленню фенолів і роданідів.

Слід зупинитися на критиці уявлень [89], згідно з якими процес розділення смоли та води в механізованому освітлювачі є руйнуванням прямої емульсії, а в разі вкрай низького рівня експлуатації коксових печей та стабілізації частинками виносу – оберненням прямої емульсії у зворотну.

Якби в газозбірнику коксової батареї утворювалася пряма емульсія, то такої кількості води (5–6 м³/т шихти) не треба було б розпилювати в газозбірнику, бо пряма емульсія вельми рухома і не потребувала б надлишку води. Навпаки, в газозбірнику випаровується 2–3 % води, а інша її частина служить носієм для транспортування смоли і фусів. Для "проштовхування" смоли відразу після її конденсації в газозбірнику досі застосовують ручну працю і влаштовують введення додаткової води через форсунки. Пряма емульсія, за своїм визначенням, є однорідною рідиною, і для її транспортування з розрахунковою концентрацією її в смолі барильєтного циклу (3–6 г/дм³) не потрібно таких зусиль, тому що її в'язкість порівнянна з в'язкістю води.

Відбори проб із газозбірника і тракту після сепаратора показують, що смола у воді міститься у вигляді механічної суміші. Крім цього, у механізованому освітлювачі мав би відбуватися процес деемульсації прямої емульсії, проте відстоювання механічної суміші води та смоли регулюється рівнем смоли в механізованому освітлювачі згідно із законами гравітаційного осадження.

Утворення прямої емульсії в механізованому освітлювачі під час відстою механічної суміші води та смоли має місце, якщо наявний гідрофільний стабілізатор прямої емульсії, як уже розглядалося вище з ГЛБ не нижче 15 одиниць. Барильєтна вода має кольоровість, і тому можна говорити про наявність прямої мікроемульсії "смола у воді". ПТЕ обмежує вміст смолистих на рівні 550 мг/дм³ [35], однак, досвід експлуатації КБ–1 на ПРАТ "Запоріжжкокс" показав, що в разі перевищення цієї величини не спостерігається відкладення смоли в газозбірнику, зокрема й навпроти форсунки. Таким чином можна зробити висновок, що в разі утворення прямої емульсії, яка є стабільною, вельми

рухливою, ускладнення, що виникають під час зрошення газозбірника, некритичні. Якщо вміст смолистих у барильєтній воді належить до механічної нестабільної суміші, то така рідина не формує потрібний факел розпилу в газозбірнику, викликає зростання відкладень і підвищує температуру газозбірника через недостатню поверхню крапель розпилу.

Висновки за розділом 3

Формування смол різного ступеню піролізованості визначає стійкість утворених емульсій, що виділяються у механізованому освітлювачеві. Рівень стійкості емульсій залежить від температури піролізу парів смоли у недовантаженій частині камери коксування та підсклеповому просторі. При завантаженості камери, близької до проектної величини, існує доволі полого залежність вологості смоли від температури обігріву. Недостатня завантаженість камери робить рівень вологості смоли надзвичайно температурозалежним. Максимальна стійкість емульсій кам'яновугільної смоли притаманна умовам коксування при максимальних температурах обігріву у поєднанні з низьким рівнем завантаженості.

Порівняння розрахункових значень логарифму коефіцієнта розподілу ароматичних речовин – компонентів кам'яновугільної смоли у системі "н-октанол–вода" показує виражену залежність ступеня гідрофобності від молекулярної маси ароматичних компонентів смоли та ступенем розгалуженості алкіл похідних. Зі збільшенням молекулярної маси ароматичних компонентів зростає їхня гідрофобність. Для однієї й тієї самої молекулярної маси ароматичних речовин кам'яновугільної смоли збільшення гідрофобності відбувається в міру збільшення частки алкілованих ланцюжків у молекулі. Таким чином, нейтральна частина кам'яновугільних смол у міру зниження ступеня піролізованості схильна до зниження гідрофобності завдяки зниженню середньої молекулярної ваги та у той саме час підвищенню гідрофобності завдяки збільшенню вмісту алкілованих ароматичних сполук. Однак, зростання кількості

ядер у алкіл–похідних бензола нафталіна та пірену наближають їх до значень $\log P$ голоядерних ароматичних речовин, з підвищенням ступеня конденсованості ароматичних сполук різниця в їхній гідрофобності з голоядерними ароматичними речовинами знижується. З цього випливає, що ключовим параметром оцінки гідрофобності буде не присутність нейтральних вуглеводнів смоли різного складу, а наявність полярних речовин смоли, що вимагає відповідної оцінки смоли як системи.

Отримано адекватну залежність дипольного моменту ароматичних сполук від елементного складу, що надає можливість співставлення полярності різних ароматичних речовин. Уточнено загальноприйняті уявлення щодо компонентів групового складу кам'яновугільної смоли, котрі є найефективнішими стабілізаторами водних емульсій. Доведено, що водні емульсії високопіролізованих смол стабілізуються нерозчинними в хіноліні речовинами. Зокрема, на це вказують результати розрахунку дипольного моменту, значення котрого для речовин, нерозчинних у хіноліні, є максимальними серед усіх фракцій групового складу смол, а також отриманий експериментальним шляхом експоненціальний кореляційний зв'язок між вмістом речовин, нерозчинних у хіноліні, і вологістю смоли. Нерозчинні в хіноліні речовини утворюють на поверхні крапель емульгованої води агрегати за рахунок міжмолекулярної взаємодії полярних груп, що збільшує товщину та міцність бронювальних оболонок, а також підвищує їхню гідрофобність.

Дисперсні частинки виносу з коксової камери являються надійними стабілізаторами емульсій типу «вода у смолі», навіть мінералізовані частинки. Експериментально встановлено, що при зниженні вмісту дозування порошкоподібного емульгатора з 1–5 % до 0,4% усі марки коксுவального вугілля а також мінеральні речовини (глина, пісок) утворюють емульсії множинного типу, що відносяться до підвищено стійких. Індекс полідисперсності крапель утвореної емульсії при додаванні вугілля марок «Ж» (1,7 % добавки) та «ПС» (0,4 % добавки) порівняно мінімальний, отже, утворюються однорідні стійкі емульсії із середнім розміром крапель близько 23 мкм. З підвищенням ступеня гідрофобності

порошкоподібних емульгаторів розмір крапель поступово зменшується, міжфазна поверхня збільшується і емульсія стає більш стійкою. Емульсуюча здатність порошків пояснюється утворенням структурно-механічного бар'єру. Аналіз роботи промисловій установки показав, що одним із факторів стабілізації емульсії було збільшення тиску в лінії гідроінжекції, що сприяло підвищеному виносу вугільних частинок. Емульсуюча здатність порошків пояснюється утворенням структурно-механічного бар'єру. На відміну від зворотних емульсій, прямі емульсії кам'яновугільних продуктів стабілізуються твердими гідрофільними дисперсними частинками, такі емульсії менш стійкі і потребують підсилення стабілізації за рахунок додаткових емульгаторів, солей електролітів і хімічних добавок.

Встановлено вплив мінерального складу частинок вугілля на стабілізацію емульсій навіть відносно малопіролізованих смол, що доведено експериментально шляхом видалення озоленої складової стабілізатора максимально обводненого промислового зразка емульсії «вода у смолі». У одержаній пробі від озолення стабілізатора емульсії встановлено високий вміст CaO в золі, що може вказувати на присутність кальцію від герметичних сумішей для обмазки стояків і люків коксової батареї. Окрім того, у золі стабілізаторів емульсій встановлене характерне для бентонітів співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,2$, що підтверджується також характерною лужною середою води, у тім числі і від коксування відповідної марки вугілля та промислових зразків відстояної смоли. Отже, можна стверджувати, що висока стійкість емульсії «вода у смолі» обумовлена присутністю бентонітових включень мінеральної частини вугілля, що мають високу поверхнево-активну властивість.

Деталізовано вплив солевмісту барильєтної води на стабілізацію емульсії, експериментально встановили, що розчин сульфату амонію порівняно з водою барильєтного циклу сприяє утворенню більш структурованій та стійкій емульсії. При рівних умовах емульгувальна здатність солевмісту води по відношенню до ароматичних сполук кам'яновугільної смоли росте по мірі зростання іонної сили розчину.

У промислових умовах вплив вмісту зв'язаного аміаку у воді газозбірникового циклу на відстоювання смоли було досліджено на декількох підприємствах України. Вплив солевмісту на стійкість емульсій неоднозначний, у смолі відносно низького ступеню піролізованості, у залишковій заемульгованій міцно утримуваній частині води, яку найважче відокремити, солевміст дуже малий, і складає близько 1 г/дм^3 . Таким чином, солі не брали участь у стабілізації емульсій цього типу. У промислових зразках смоли високого ступеню піролізованості в міру відстоювання смоли і виділення подальшої кількості води, зростає солевміст. Отже, найстійкіші емульсії у цьому випадку блокуються високим вмістом солей, що призводить до висновку про необхідність зниження солевмісту для поліпшення її відстоювання.

Утворення прямих емульсій «смола у воді» у існуючих технологічних процесах є в більшості випадків небажаним. Висока стійкість прямих емульсій, яку пояснювали специфікою ароматичних вуглеводнів, не завжди підтверджується на зворотних емульсіях. Тому підкреслена роль стабілізаторів емульсій типу «смола у воді». Стабілізатор має бути гідрофільним з ГЛБ не нижче 15 одиниць, з концентрацією щонайменше 0,5 % від маси емульсії. За поверхневим натягом та в'язкістю газозбірникова вода та смола менш сприятливі для утворення прямих емульсій, ніж смола та вода холодильникового циклу. Наведено критику уявлень, згідно з якими процес розділення смоли та води в механізованому освітлювачі є руйнуванням прямої емульсії з оберненням у зворотну.

РОЗДІЛ 4 ОСОБЛИВОСТІ РЕОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК СМОЛИ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ У АСПЕКТІ ЇЇ ЗНЕВОДНЕННЯ

4.1 Узгодження та інтерпретація коефіцієнтів температурної залежності в'язкості кам'яновугільної смоли

Достовірні дані про в'язкість мають велике значення для інженерних розрахунків і розуміння такої складної багатокомпонентної дисперсної системи як кам'яновугільна смола. Оперування значеннями в'язкості дає можливість прогнозувати реологічну поведінку сумішей навіть різної природи [239], методи дослідницької віскозиметрії успішно використовуються для розуміння процесів руйнування емульсій [240].

З оснащенням лабораторій коксохімічних заводів і науково–дослідних інститутів ротаційними віскозиметрами реометричні вимірювання усе ще залишається необхідність узагальнення наявних даних і прогнозних формул для в'язкості кам'яновугільних смол. Частково, таке узагальнення було виконано для кам'яновугільних пеків і рафінованих кам'яновугільних смол з вмістом нерозчинних у толуолі частинок менше 0,2 % [241]. Визначено коефіцієнти залежностей «в'язкість/температура», які трактуються по вмісту нерозчинних у толуолі частинок і температурою розм'якшення пеків. Однак такі дані не можуть бути застосовані до звичайних товарних кам'яновугільних смол з вмістом нерозчинних у толуолі не менше 5 % і вище, крім того, наведені залежності охоплюють занадто широкий діапазон в'язкості кам'яновугільних пеків і смол. Тому середнє абсолютне відносне відхилення для смол знаходиться в межах 8,1–11,9 %, що виходить за межі задовільної точності.

Для прогнозування значень в'язкості були розроблені комп'ютерні програми на основі модифікованого групового вкладу в поєднанні з теорією вільного об'єму [242, 243], однак ці та подібні підходи важко застосувати до такої багатокомпонентної системи, як кам'яновугільна смола. Кам'яновугільна смола представлена такими групами, як поліциклічні ароматичні вуглеводні, фенольні

сполуки, легкі ароматичні сполуки, різні органічні речовини тощо [244]. Для прогнозування значень в'язкості такої складної системи іноді необхідно визначити такі специфічні дані для ароматичних і конденсованих компонентів, як ацентричний фактор, критичні параметри тощо.

Існує декілька відомих формул залежності в'язкості від температури, які дають підстави для подальшої модифікації та вдосконалення. Одним з них є формула Вальтера, яке досі слугує основою для розробки в'язкісно-температурних моделей для нафт і для нафтових фракцій [245]. Такі моделі можна вживати для прогнозування значень за формулою Вальтера, використовуючи відомі значення в'язкості при одній температурі, температуру середини кипіння та густину [246]. Очевидно, що характер течії кам'яновугільної смоли та її похідних суттєво відрізняється від нафти, не підпорядковується ньютонівському характеру течії і містить тверді дисперсні речовини, нерозчинні в хіноліні [247]. Наявні залежності для нафтових середовищ важко застосувати до кам'яновугільних смол навіть з методичної точки зору. Однак реологія важких нафт через наявність смол і асфальтенів [248] та некиплячого вакуумного залишку [249] також ускладнюється, що призводить до зниження точності прогнозування значень в'язкості. Тому надважкі нафти потребують розробки спеціальних моделей [250], що об'єднує їх з кам'яновугільними смолами.

Відомо декілька формул «в'язкість/температура» для кам'яновугільних смол, основним недоліком яких є незмінність коефіцієнтів залежності для смол різного ступеня піролізу та вмісту дисперсних речовин [154, 251]. Це значно знижує точність прогнозування поведінки кам'яновугільної смоли при різних температурах. Також великий науковий і практичний інтерес представляє інтерпретація фізичного змісту коефіцієнтів залежності в'язкості від температури та порівняння їх з відповідними значеннями для ароматичних сполук. Необхідно уточнити існуючі залежності в'язкості кам'яновугільних смол від температури для вузьких діапазонів густин, розглянути фізичний зміст коефіцієнтів і порівняти їх зі значеннями для ароматичних сполук, що входять до складу кам'яновугільних смол. Бажано також вибрати більш загальну температурну залежність серед

індивідуальних ароматичних сполук і, можливо, знайти відповідний модельний компонент.

Дані про в'язкість кам'яновугільних смол різної густини отримані з наявної номограми [251], для дев'яти груп густини кам'яновугільних смол, таблиця 4.1.

Таблиця 4.1 – Кінематична в'язкість різних кам'яновугільних смол за Стоксом

Питома маса	Температура, °C					
	35	40	50	60	70	80
1,1700	3,2	2,2	1,0	0,55	0,36	0,210
1,1750	4,5	3,0	1,4	0,68	0,40	0,250
1,1800	6,5	4,1	1,7	0,85	0,46	0,283
1,1850	9,3	5,5	2,1	1,07	0,58	0,340
1,1900	13,6	7,8	3,0	1,36	0,70	0,410
1,1975	23,8	13,0	4,9	2,10	1,09	0,615
1,2050	44,0	22,2	8,0	3,60	1,76	0,990
1,2125	85,0	44,0	15,0	6,40	2,98	1,550
1,2200	165,0	80,0	26,0	11,00	5,00	2,580

Для базової матриці (таблиця 4.1) була проведена адаптація різних формул в'язкості. Вплив вмісту дисперсних частинок, нерозчинних у толуолі та хіноліні, а також розподілених крапель води в даній роботі не розглядався. Коефіцієнти наявних залежностей «в'язкість/температура» були підібрані для вузьких діапазонів густини кам'яновугільних смол для наступних формул [154, 179, 251, 252]:

– для кінематичної в'язкості:

$$\lg \nu = K \times \lg t + b, \quad (4.1)$$

де: K , b – константи; ν – в'язкість, сСт; t – температура, °C;

– для динамічної в'язкості:

$$\lg (\mu \times 10^4) = B - A \times \lg t, \quad (4.2)$$

де: A, B – константи; t – температура, °C; μ – в'язкість, Па*с;

– залежність Вальтера:

$$\lg (\lg (\nu + 0.8)) = K - K_1 \times \lg T, \quad (4.3)$$

де: K, K_1 – константи; ν – в'язкість, сСт; T – температура, К;

– залежність Корнеліссена–Уотермана:

$$\lg \eta = A \times T^{-x} + B, \quad (4.4)$$

де: A, B, x – константи; η – в'язкість, сП; T – температура, К;

– залежність DIPPR 101:

$$Y = \exp (A + B/T + C \times \ln(T) + D \times T^E), \quad (4.5)$$

де: A, B, C, D, E – параметри; Y – в'язкість, Па*с; T – температура, К.

Коефіцієнти для залежностей підбиралися методом проб і помилок до найбільшого ступеня збігу розрахункової та експериментальної кривої на графіку. Кількісним критерієм підбору було мінімальне значення абсолютного відхилення експериментальних і підібраних значень коефіцієнтів (розділ 2). Результати підбору оцінювали шляхом порівняння отриманих значень коефіцієнтів для кам'яновугільних смол з наявними даними про температурну залежність в'язкості від температури для кам'яновугільних смол та індивідуальних ароматичних речовин. Для залежності DIPPR 101 були проаналізовані дані для 62 ароматичних сполук різних класів [179].

Результати підбору коефіцієнтів і *AARD* представлені в таблиці 4.2 для логарифмічних залежностей в'язкості (4.1–4.3), в таблиці 4.3 представлені коефіцієнти і *AARD* для більш складних залежностей (4.4–4.5). Температурний діапазон та густина кам'яновугільної смоли в цілому узгоджуються зі параметрами відповідних робочих середовищ коксохімічного заводу.

Автори залежності (4.1) класифікували кам'яновугільні смоли на три групи за питомою вагою: $1,16 \div 1,17$; $1,18 \div 1,19$; $1,20 \div 1,22$. Запропоновані значення коефіцієнтів збігаються з відповідними значеннями питомої ваги в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Коефіцієнти формул (4.1)–(4.3) для різних густин кам'яновугільних смол в інтервалі температур 35–80 °С

Питома маса	Залежність (4.1)			Залежність (4.2)			Залежність (4.3)		
	K	B	$AARD$ (%)	B	A	$AARD$ (%)	K	K_1	$AARD$ (%)
1,1700	-3,36	5,69	6,4	8,44	3,20	3,7	12,350	4,800	5,1
1,1750	-3,57	6,19	2,5	8,90	3,40	4,9	12,500	4,850	4,0
1,1800	-3,92	6,89	2,6	9,43	3,65	4,8	12,642	4,900	3,7
1,1850	-4,03	7,19	1,9	9,84	3,83	4,8	13,013	5,039	5,2
1,1900	-4,29	7,75	3,3	10,44	4,10	4,5	13,128	5,075	4,6
1,1975	-4,31	7,99	3,6	11,00	4,30	3,9	12,643	4,868	5,5
1,2050	-4,401	8,38	3,8	11,35	4,38	4,7	12,656	4,859	12,7
1,2125	-4,73	9,20	3,5	12,20	4,71	5,0	11,805	4,505	7,6
1,2200	-5,00	9,91	3,2	12,63	4,83	4,3	11,575	4,400	10,6

Таблиця 4.3 – Коефіцієнти залежностей (4.4)–(4.5) для різних густин кам'яновугільних смол в інтервалі температур 35–80 °С

Питом а маса	Залежність (4.4)				Залежність (4.5)			
	$A \times 10^{-12}$	B	x	$AARD$ (%)	A	B	C	$AARD$ %
1,1700	6,50	0,230	-5,000	3,3	-63,00	8501,3	6,000	5,7
1,1750	6,71	0,251	-4,997	4,6	-64,90	9150	6,025	4,9
1,1800	7,00	0,255	-4,996	6,5	-66,80	9799	6,050	6,2
1,1850	7,35	0,257	-4,996	6,1	-69,10	10270	6,241	8,4
1,1900	7,61	0,250	-4,990	6,4	-71,33	10740	6,429	7,4
1,1975	7,90	0,240	-4,980	1,5	-82,95	11570	8,080	7,9
1,2050	8,66	0,219	-4,980	7,6	-89,40	11978	9,000	8,5
1,2125	8,515	0,490	-4,976	1,9	-103,31	13000	11,000	8,5
1,2200	8,705	0,550	-4,969	5,6	-117,201	14000	13,000	9,1

Практичний досвід застосування даних по в'язкості з залежності (4.1) із запропонованими коефіцієнтами показав перевищення розрахункових значень над експериментальними, за винятком лише верхньої межі вищезгаданих інтервалів густин. Для решти випадків підібрані коефіцієнти дозволяють застосовувати залежності (4.1) з достатньою для інженерних розрахунків точністю (5 %). Коефіцієнт K визначає ступінь зміни в'язкості в залежності від температури і відображає пологість кривої на графіку «в'язкість/температура». Чим вище

абсолютне значення коефіцієнта, тим більш вигнута лінія «в'язкість/температура» і тим більше нахил прямої в логарифмічних координатах $\lg \nu - \lg t$. Чутливість в'язкості кам'яновугільної смоли до температури залежить від її природи, між коефіцієнтом K і густиною кам'яновугільної смоли існує тісний кореляційний лінійний зв'язок ($R^2 = 0,95$). При умовному зниженні температури кам'яновугільної смоли до 1°C логарифм в'язкості буде дорівнювати значенню коефіцієнта b , який представляє початковий рівень в'язкості поза температурною залежністю. Для менш густих малопіролізованих кам'яновугільних смол значення коефіцієнта b нижче, існує також його лінійна залежність від питомої ваги смоли з коефіцієнтом детермінації $R^2 = 0,98$.

Аналогічну логарифмічну залежність (4.2) спочатку було отримано Гуревичем [251] з єдиним значенням для $A = 8,4996$ та $B = 2,9326$. Можна було припустити, що залежність (4.2) застосовна лише до кам'яновугільної смоли певного ступеня піролізу. Підбір коефіцієнтів показує, що залежність (4.2) було отримано для досить низькопіролізованих смол з питомою вагою близько 1,17. Для решти кам'яновугільних смол $AARD$ не опускається нижче 21%, причому найбільші розбіжності спостерігаються для смол з питомою масою 1,19–1,22. Підібрані значення коефіцієнтів залежності (4.2), таблиця 4.2, задовольняють вимогам до точності інженерних розрахунків. За аналогією з залежністю (4.1) константа A лінійно залежить від густини смоли з коефіцієнтом детермінації $R^2 = 0,975$, а константа B – з коефіцієнтом детермінації $R^2 = 0,993$. Фізичний зміст констант A і B залежності (4.2) такий же, як і для констант K і b залежності (4.1).

Дані в'язкості індивідуальних ароматичних речовин [253] були оброблені з використанням залежності (4.2) з отриманням наступних коефіцієнтів (таблиця 4.4).

Зі збільшенням молекулярної маси ароматичних речовин значення коефіцієнтів B і A зростають. Причому для конденсованих ароматичних речовин з приблизно однаковою молекулярною масою значення коефіцієнтів залежності (4.2) значно вище, ніж для алкіл похідних бензолу. Зі збільшенням молекулярної маси смоли кількість і довжина алкіл похідних ароматичних речовин

зменшується, а ступінь їх конденсації збільшується. Таким чином, коефіцієнти B і A залежності (4.2) пов'язані зі ступенем конденсації і розгалуження ароматики, що відповідає в'язкості смол з різним ступенем піролізу.

Подвійну логарифмічну залежність (4.3) було розроблено Вальтером з уточненими значеннями коефіцієнтів $K = 13,80$; $K_1 = 5,33$ для кам'яновугільної смоли. Згідно з дослідженнями Franck & Wegener [254], коефіцієнти корелюють з властивостями досліджуваного матеріалу, оскільки різниця значень для двох різних в'язкостей зменшується на подвійний логарифм. Окремі ароматичні компоненти смол мають близькі значення цих коефіцієнтів, найменші значення має хінолін ($K = 7,3$; $K_1 = 3,0$), а найбільші – 3,5-ксиленол ($K = 15,1$; $K_1 = 6,0$) [251].

Таблиця 4.4 – Параметри в'язкості залежності (4.2) для деяких ароматичних речовин

Формула	Речовина	Молекулярна маса	В'язкість при 80 °C, cП [253]	Температурний інтервал, °C	Коефіцієнти		AARD (%)
					B	A	
C_6H_6	Бензол	78	0,318	30÷80	1,43	0,47	3,5
$C_{12}H_{18}$	Гексил-бензол	162	0,712	30÷80	2,03	0,6	3,0
$C_{16}H_{26}$	Децил-бензол	218	1,275	30÷80	2,96	0,98	3,7
$C_{12}H_{12}$	Нафталіни	156	0,89	80÷152	6,02	2,63	6,5

Той факт, що коефіцієнти в'язкості для гомологів фенолу перевищують значення для кам'яновугільних смол і пеків, свідчить про вплив полярності компонентів смоли на в'язкість. Таким чином, подвійне логарифмування в'язкості допомагає розкрити одну з тенденцій зниження в'язкості завдяки зниженню полярності з ростом ступеня піролізованості завдяки втраті гетероатомів і збільшенню ступеня конденсованості, вмісту вуглецю і відношення C/H .

Підрахунок значень в'язкості смоли за правилами змішування компонентів не може бути застосований, оскільки більшість компонентів ароматичних кам'яновугільних смол мають температури плавлення, значно вищі за досліджуваний температурний інтервал $35 \div 80$ °С. Отримані константи раціонально пов'язувати з густиною, молекулярною масою, ступенем піролізу, вмістом дисперсних частинок тощо. Для нафтових рідин константа K в формулі Вальтера пов'язана з температурою кипіння фракції [245]. Для кам'яновугільної смоли ця залежність не застосовна, оскільки при перегонці кам'яновугільної смоли утворюється некиплячий залишок (≈ 55 %). Відповідно до [254] коефіцієнт K_1 корелює з вмістом нерозчинних у толуолі частинок кам'яновугільної смоли. Для кам'яновугільних смоляних дистилатів встановлена тенденція збільшення значення коефіцієнтів K і K_1 зі зростанням молекулярної маси фракцій кам'яновугільної смоли [251].

Підбір коефіцієнтів для залежності (4.3) дозволив встановити, що значення коефіцієнтів Вальтера, очевидно, отримані для кам'яновугільної смоли з питомою вагою близько 1,1975. Крім того, K і K_1 в таблиці 4.2 мають тісний кореляційний лінійний зв'язок ($R^2 = 0,9895$), що підтверджує коректність підходу до підбору коефіцієнтів залежності до даних табл. 4.1.

Отримані значення коефіцієнтів K і K_1 мають екстремальну залежність від питомої ваги смоли з максимумом близько 1,185. Але арифметична різниця між ними збільшується, що впливає на подальший зріст в'язкості в залежності від ступеня піролізованості. Окрім зниження полярності смоли за рахунок зниження вмісту гетероатомів і відповідного зниження в'язкості, можливо, це пов'язано також з вмістом нафталіну у кам'яновугільних смолах, який зростає зі збільшенням ступеня піролізу. Для легких кам'яновугільних смол вирішальний вплив має зростання ступеню конденсованості ароматичних речовин і зріст молекулярної маси. При подальшому збільшенні густини смоли збільшується і вміст нафталіну, для якого значення коефіцієнта нижче ($K = 9,5$; $K_1 = 4,0$), а з додаванням нафталіну в'язкість смоли знижується [252]. Крім того, збільшується концентрація і вплив дисперсних частинок, нерозчинних в толуолі і хіноліні, що

може мати ще більший вплив на значення коефіцієнта. Але для вузької групи густин кам'яновугільних смол, ймовірно, можна прийняти фіксовані значення коефіцієнтів.

Залежність Корнеліссена–Уотермана (4.4) справедлива в широкому діапазоні температур, що дозволяє одночасно оцінювати в'язкість кам'яновугільної смоли і кам'яновугільного пеку. Константа x залежить від типу матеріалів, для кам'яновугільної смоли $x = 5$ [254], з метою підвищення точності залежності (4.4) значення константи x також варіювалося. Результати підбору коефіцієнтів (таблиця 4.3) показують, що коефіцієнт A зростає пропорційно зі збільшенням густини смоли (коефіцієнт детермінації 0,95), а абсолютне значення показника ступеню x також зростає лінійно ($R^2 = 0,96$). Зі збільшенням ступеня піролізу смоли значення коефіцієнта x зменшується, що можна спостерігати для аналогічного коефіцієнта в кореляційних залежностях Мехротра [255]:

$$\lg(\mu+0.8) = 100 \times (0.01 \times T)^{B_m}, \quad (4.6)$$

$$B_m = B_{m0} + B_{m1} \times \lg(MW), \quad (4.7)$$

де: μ – динамічна в'язкість, мПа*сек; T – температура; MW – молекулярна маса; K , B_m , B_{m0} , B_{m1} – параметри.

В таблиці 4.5 наведені значення коефіцієнтів B_{m0} і B_{m1} для різних класів вуглеводнів з приблизною молекулярною масою кам'яновугільної смоли.

Таблиця 4.5 – Літературні [255] та розрахункові дані коефіцієнтів залежності (4.7) для речовин з молекулярною масою 230

Ароматичні з'єднання:	B_{m0}	B_{m1}	MW	B_m
конденсовані	-9,692	2,261	230	-4,352
неконденсовані	-9,309	2,185	230	-4,149

Як впливає з порівняння формул (4.4) і (4.6), кореляційна залежність Мехротри (4.6) для динамічної в'язкості вуглеводнів має такий же вигляд, як і формула Корнеліссена–Уотермана. Температурні індекси B_m і x мають однаковий

знак і напрямок, а також близькі числові значення цих коефіцієнтів. Можна припустити, що зменшення коефіцієнта x зі збільшенням ступеня піролізу відображає зростання ступеня конденсації ароматичних кілець в речовинах кам'яновугільної смоли.

Значення константи B у формулі Корнеліссена–Уотермана, як і в наведених вище логарифмічних виразах (4.1)–(4.3), збільшуються зі зростанням густини кам'яновугільної смоли і визначають "початковий" рівень в'язкості кам'яновугільної смоли, незалежно від температури.

Представляє інтерес порівняння залежностей «в'язкість/температура» для кам'яновугільних смол з даними для окремих класів ароматичних речовин. Форма цієї залежності може бути поліноміальною з встановленими коефіцієнтами для значень в'язкості окремих речовин, наприклад, залежність «в'язкість/температура», розроблена Design Institute for Physical Properties, відома як залежність DIPPR 101 (4.5). Оскільки залежність (4.5) містить лише три коефіцієнти (A , B , C) для більшості розглянутих ароматичних сполук, то підбір коефіцієнтів проводився також для цих трьох коефіцієнтів. Результати наведені в таблиці 4.3.

Зі збільшенням густини кам'яновугільної смоли абсолютне значення коефіцієнта A зменшується, з точкою перегину в області питомої густини $\approx 1,19$. Таке зростання рівня в'язкості можна пояснити збільшенням молекулярної маси в даному випадку. Зі збільшенням молекулярної маси молекули збільшується кількість сітчастих і рухомих вузлів, що припадають на одну молекулу. Ймовірно, що точка перегину корелює з утворенням флуктуаційної сітки, утвореної асоціатами сегментів або вузлів переплетення [256]. У цій точці рівень в'язкості кам'яновугільних смол з високою молекулярною масою різко зростає.

Роль коефіцієнтів A і B залежності (4.5) аналогічна ролі коефіцієнтів a і b , які використовуються для опису двопараметричної температурної залежності в'язкості в аналогічній формулі [257]:

$$\ln \mu = a + b/T, \quad (4.8)$$

де: μ – в'язкість; T – температура; a , b – коефіцієнти.

У цієї залежності значення коефіцієнта b зростають пропорційно молекулярній масі [257], а значення коефіцієнта B у табл. 4.3 також зростають зі збільшенням питомої маси. Два коефіцієнти B і C в формулі (4.5) визначають ступінь зміни в'язкості в залежності від температури і є параметрами чутливості в'язкості смол до зміни температури.

Зі збільшенням густини кам'яновугільної смоли значення коефіцієнта C зростають в оберненій залежності від значень коефіцієнта A . Аналогічний напрямок зміни індивідуальних ароматичних сполук спостерігається для алкіл похідних бензолу, алкіл похідних нафталіну та для ароматичних конденсованих речовин з температурою плавлення менше 110 °С, але з менш тісною кореляційною залежністю (табл. 4.6).

Таблиця 4.6 – Коефіцієнти детермінації логарифмічних залежностей коефіцієнтів залежності (4.5) від молекулярних мас індивідуальних ароматичних речовин

Класи речовин	Коефіцієнти залежності (4.5)		
	$A = f(\ln(MW))$	$B = f(\ln(MW))$	$C = f(\ln(MW))$
Алкіл похідні бензолу	0,94	0,95	0,94
Алкіл похідні нафталіну	0,95	0,95	0,94
Конденсовані ароматичні сполуки	0,82	0,96	0,81
Азотовмісні (похідні піролу та піридину)	0,91	0,98	0,90
Азотовмісні (похідні хіноліну)	0,95	0,90	0,96
Фенол та його гомологи	0,08	0,02	0,09
Сполуки сірки	0,19	0,00004	0,17
Кам'яновугільна смола	0,95*	1,00*	0,90*

* – функція питомої маси

Для полярних гетероароматичних сполук коефіцієнти A , B , C залежності (4.5) не корелюють з їх молекулярною масою, можливо, через більш складну

залежність в'язкості від зміни дипольного моменту молекул, схильність до утворення міжмолекулярних структур тощо.

На рисунках 4.1 і 4.2 наведено порівняння діапазонів значень коефіцієнтів A і B залежності (4.5) для кам'яновугільних смол і різних ароматичних речовин.

Як випливає з рисунку 4.1, за рівнем в'язкості незалежно від температури (коефіцієнт A в залежності (4.5)) найбільш близькими до кам'яновугільної смоли класами ароматичних сполук є алкіл похідні нафталіну і в меншій мірі феноли. Однак, за ступенем зміни залежності в'язкості від температури (коефіцієнт B у залежності (4.5)) серед розглянутих ароматичних сполук близьких аналогів з кам'яновугільною смолою немає (рисунок 4.2). Це свідчить про унікальну здатність компонентів кам'яновугільної смоли до утворення і руйнування структурних одиниць потоку під впливом кінетичної енергії теплового впливу. Очевидно, це пов'язано з різною полярністю і поляризаційною здатністю ароматичних компонентів кам'яновугільної смоли, які утворюють велику кількість міжмолекулярних зв'язків.

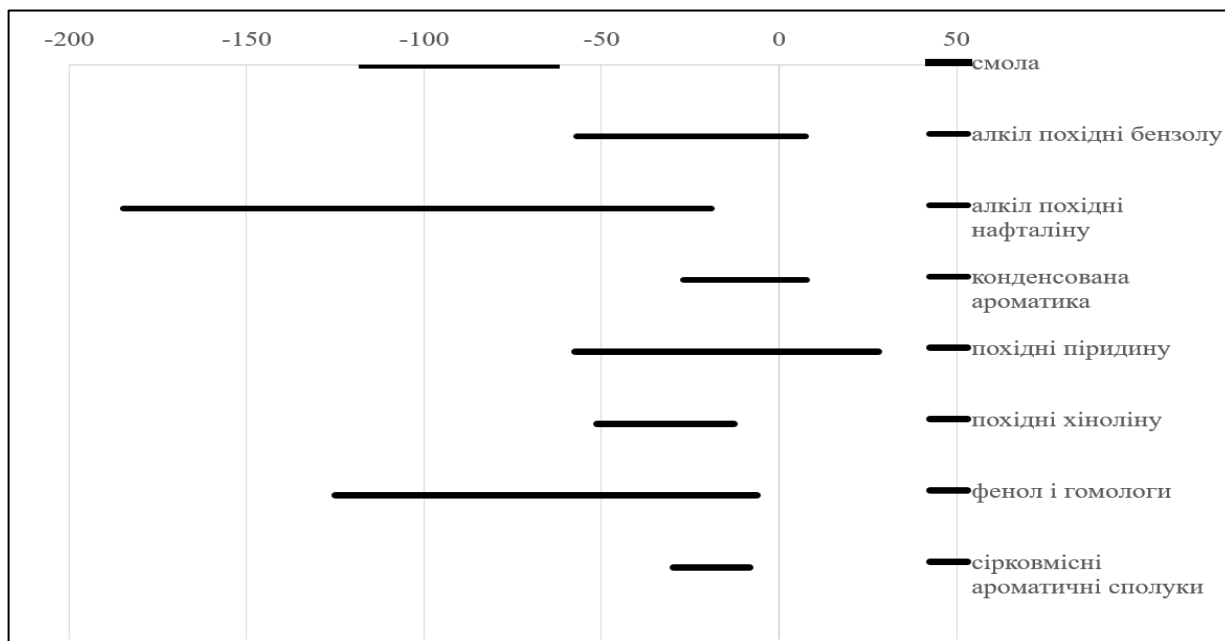


Рисунок 4.1 – Значення коефіцієнта A у залежності (4.5) для ароматичних речовин і кам'яновугільної смоли

Значення коефіцієнта C в залежності (5) зростають зі збільшенням ступеня піролізу кам'яновугільної смоли. На рисунку 4.3 показано тісний лінійний зв'язок між коефіцієнтами A і C в залежності (4.5).

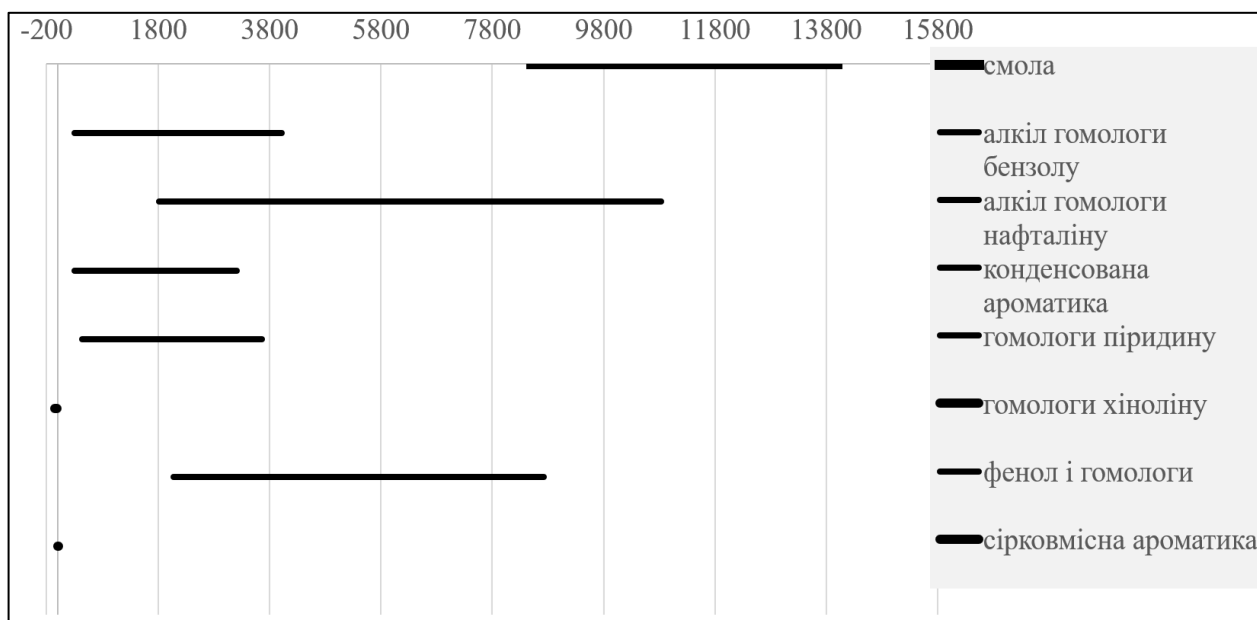


Рисунок 4.2 – Значення коефіцієнта B у залежності (4.5) для ароматичних речовин і кам'яновугільної смоли

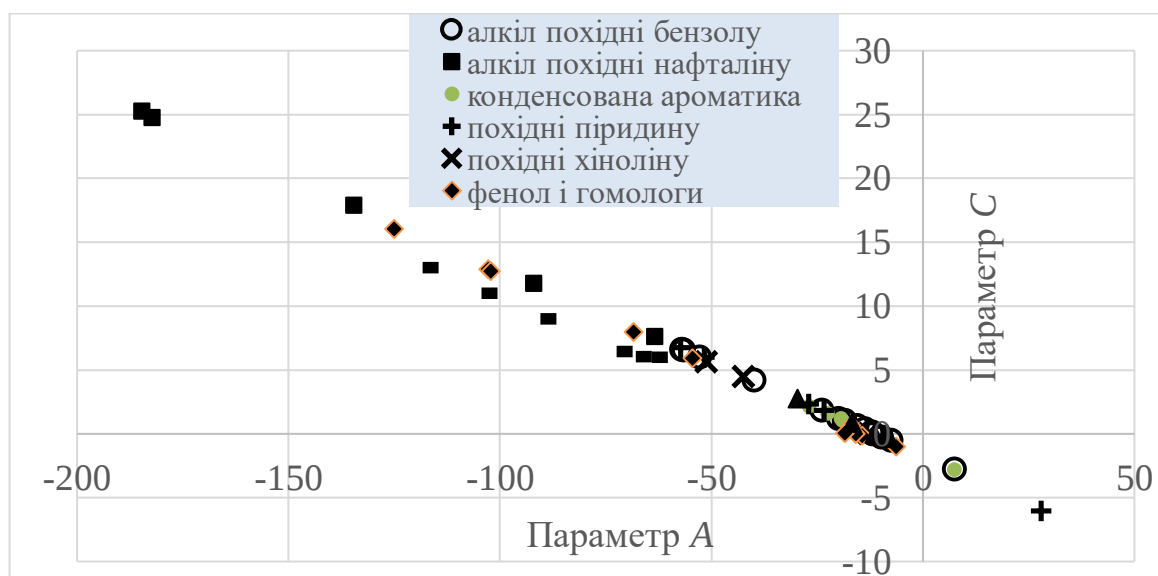


Рисунок 4.3 – Залежність параметрів A і C формули (4.5) для різних класів ароматичних речовин і кам'яновугільної смоли

Можна сказати, що коефіцієнт детермінації аналізованого зв'язку дорівнює 0,99 для ароматичних сполук, а окремо для кам'яновугільної смоли $R^2 = 0,99$ (рисунок 4.3). Такий же тісний характер зв'язку спостерігається і для коефіцієнтів різних хімічних речовин у відповідних залежностях «в'язкість/температура».

Для залежності (4.5) фізичний зміст коефіцієнта C можна прийняти аналогічним коефіцієнту B , а ступінь зміни в'язкості від температури оцінювати за коефіцієнтом B , враховуючи збільшення ступеня зміни «в'язкість/температура» зі зменшенням коефіцієнта A . Напрямок зміни констант залежності (4.5) для лінійних алкіл гомологів зі збільшенням молекулярної маси такий самий, як і для кам'яновугільної смоли, рівень значень для бензольних гомологів значно нижчий.

Порівняння даних таблиця 4.1 та отриманих коефіцієнтів залежностей (4.1)–(4.5) з виміряною в'язкістю кам'яновугільних смол в Україні показує тісну кореляцію з легкими кам'яновугільними смолами. Виміряна в'язкість високопіролізованих кам'яновугільних смол ($\approx 200\div 400$ мПа*с, 50 °С) щонайменше на порядок нижча за дані табл. 4.1. Підбір коефіцієнтів моделі показує зростання $AARD$ зі збільшенням густини смоли, що свідчить про ускладнення міжмолекулярних взаємодій системи. Очевидно, в'язкість важких кам'яновугільних смол більш індивідуальна, ніж у легких смол. Тому температурна залежність в'язкості важких смол вимагає підбору параметрів наявних залежностей в конкретному випадку. Такі відхилення, крім того, слід аналізувати з урахуванням вмісту і складу дисперсних включень (води і частинок, нерозчинних в толуолі і хіноліні).

Коефіцієнти залежностей пов'язані зі ступенем конденсації та розгалуження ароматичних речовин, а показник ступеня в системі Корнеліссена–Уотермана відображає зростання ступеня конденсації ароматичних речовин в аналогічній залежності.

Кам'яновугільна смола з високим ступенем піролізу має найнижчу передбачуваність рівня в'язкості та її температурну залежність. Найвищі значення $AARD$ для розглянутих залежностей найчастіше відносяться до зразків кам'яновугільних смол з питомою вагою вище 1,19. Температурна залежність

в'язкості важких смол більш індивідуальна і вимагає підбору параметрів наявних моделей в конкретному випадку. Порівняння даних таблиці 4.1 та отриманих коефіцієнтів різних залежностей з експериментальними даними в'язкості кам'яновугільних смол в Україні показує, що виміряні значення добре корелюють з результатами розрахунків лише для смол з низькою густиною.

Показано принципову застосовність залежності DIPPR 101 для представлення температурної залежності для кам'яновугільних смол з різним ступенем піролізу. Коефіцієнт A вказує на рівень в'язкості речовини незалежно від температури; за значенням коефіцієнта A найближчими класами сполук є алкільні похідні нафталіну та феноли. Однак за ступенем зміни в'язкості в залежності від температури (коефіцієнт B) кам'яновугільна смола не має близьких аналогів серед розглянутих класів ароматичних сполук. Це свідчить про унікальну здатність компонентів кам'яновугільної смоли утворювати і руйнувати структурні одиниці потоку під впливом кінетичної енергії тепла. Мабуть, це пов'язано з різною полярністю і здатністю поляризуватися численних ароматичних речовин кам'яновугільної смоли, які утворюють велику кількість міжмолекулярних зв'язків неоднакової міцності, які послідовно слабшають з підвищенням температури [258, 259].

Для розглянутих в'язкісно–температурних залежностей кам'яновугільних смол отримано нові значення коефіцієнтів залежностей, що дозволило уточнити межі їх застосовності та підвищити точність значень в'язкості в діапазоні питомих густин 1,17–1,22. Для оцінки застосовності формули DIPPR 101 виконали порівняння значень в'язкості, отриманих з використанням відомої формули (4.1) у довіднику коксохіміка [154] для трьох груп смол (1160–1170 кг/м³; 1170–1190 кг/м³; 1190–1210 кг/м³). Результати розрахунку наведено в таблиці 4.7.

Встановлення коефіцієнтів рівняння DIPPR 101 дозволяє підвищити точність розрахунків в'язкості кам'яновугільних смол при їх густині 1170–1220 кг/м³, в діапазоні температур 35–80 °C на 6,8–16,6 %. Крім того, це дозволяє забезпечити коригування в'язкості смоли та прогнозування граничних значень плинності смоли за різних температур.

Таблиця 4.7 – Середнє абсолютне відносне відхилення (AARD, %) експериментальних даних від розрахункових за формулою DIPPR 101 та формулою (4.1) [154]

Показники	Значення AARD, %, для «DIPPR 101» при температурі, °C		Значення AARD, %, за формулою (4.1) [154] при температурі, °C	
	35	80	35	80
Густина смоли, кг/м ³ : 1170	3,6	1,2	0,7	6,3
1175	3,2	11,2	66,3	35,1
1180	5,4	16,1	51,4	26,5
1185	9,6	20,0	30,4	11,7
1190	10,8	18,4	1,8	6,4
1197,5	14,2	17,9	84,6	75,2
1205	83,6	72,2	71,6	60,1
1213	49,8	32,3	45,1	37,5
1220	29,4	12,9	6,6	4,0
Середнє значення AARD, %	23,3	22,5	39,8	29,2
Підвищення точності розрахунків, %	16,6	6,8		

4.2 Прогноз значення в'язкості при змішуванні та розбавленні смол, що здійснюється для поліпшення відстоювання

4.2.1 Реологічна поведінка смоли при змішуванні з холодильною смолою для поліпшення відстоювання

Під час ступінчастої конденсації летких продуктів коксування утворюються дві смоли з вищою і нижчою молекулярною вагою. Об'єднання двох смол для спільного зневоднення дало змогу поліпшити гравітаційне і відцентрове розділення смол від води і фусів [62, 207, 260]. На практиці, лише на окремих коксохімічних підприємствах України є точки відбору проб смол холодильного і газозбірникового циклів, тому поточний контроль за якістю смол відсутній, зокрема відсутні й дані щодо в'язкості. Крім того, в технічних умовах на смолу

кам'яновугільну значення в'язкості мають бути отримані на віскозиметрах Енглера, що використовують умовні одиниці, які не можуть бути трансформовані в системні. Це ускладнює оцінку отриманих даних і використання відомих формул для прогнозування в'язкості при змішуванні речовин залежно від температури.

Для дослідження реологічних властивостей сумішей кам'яновугільних смол було відібрано проби смол газозбірникового та холодильного циклів, характеристики яких наведено в таблиці 4.8.

Таблиця 4.8 – Показники якості смол

Смола	Густина при 25 °С, г/см ³	Масова частка води, %	Масова частка речовин, у перерахунку на безводну смолу, %, нерозчинних		Масова частка золи, у перерахунку на безводну смолу, %
			у толуолі	у хіноліні	
холодильникова	1188	3,0	9,2	6,8	0,09
газозбірникова	1207	4,1	15,3	8,0	0,11

Змішування досліджуваних проб смол проводили за попереднього розігріву до 70 °С, суміш перемішували лабораторним гомогенізатором на мінімальній швидкості та термостатували до температури вимірювання. До газозбірникової смоли додавали від 5 до 60 % холодильникової смоли. Досліджуваний інтервал є ширшим, ніж він можливий на коксохімпідприємстві (до 40 % холодильникової смоли).

У результаті реометричних вимірювань отримали величини динамічної в'язкості смол та їхніх сумішей, які за густиною зразків були перераховані в кінематичну в'язкість. Густини сумішей смол розраховували виходячи з принципу адитивності. Значення кінематичної в'язкості представлені на рисунку 4.4.

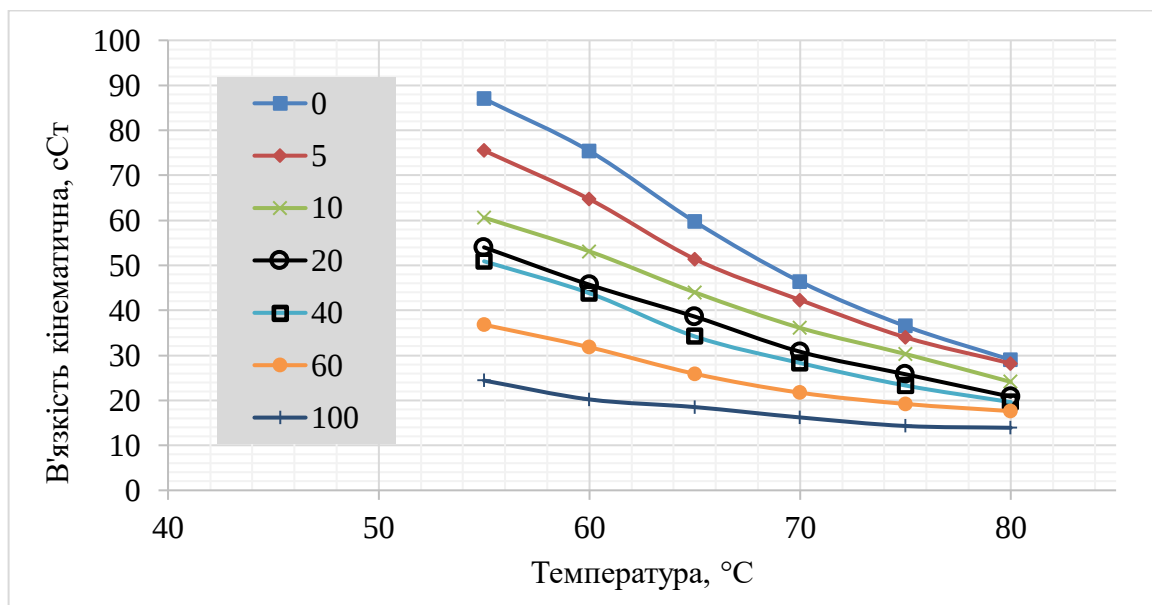


Рисунок 4.4 – Кінематична в'язкість газозбірничкової смоли в разі додавання холодильничкової, на легенді – вміст холодильничкової смоли, мас. частки, %

Виміряні значення в'язкості експоненціально зменшуються при збільшенні температури. Для газозбірничкової смоли, з вищою початковою в'язкістю, підвищення температури дало більше зниження в'язкості (58 сСт), ніж для холодильничкової смоли (11 сСт). Отримані дані свідчать, що температурний ефект має більше значення для в'язких смол.

Найшвидше падіння в'язкості зі зростанням температури відбувається в більш низьких інтервалах температур. З цього випливає, що істотне поліпшення в'язкісних властивостей може бути досягнуто підігрівом смоли у відносно невисокому температурному інтервалі.

Результати замірів підтверджують положення, що в'язкість сумішей не є адитивною величиною, в'язкість суміші газозбірничкової та холодильничків смол показала суттєві відхилення від лінійності.

При додаванні холодильничкової смоли в'язкість суміші знижується відповідно до середніх молекулярних мас змішуваних смол, що пояснюється температурними інтервалами конденсації смол: 85–95 °C для газозбірничкової смоли та 85–35° для холодильничкової смоли.

Для прогнозової оцінки в'язкості суміші використовували найпоширеніші емпіричні залежності [176], які дають змогу прогнозувати, в основному, в'язкість сумішей нафтопродуктів. Під час вибору наявних у літературі залежностей відкидали поліноми з більш ніж двома коефіцієнтами, тому що хоча такі залежності можуть точніше підходити для прогнозування, фізичний зміст параметрів залежності вельми складно інтерпретувати.

Оскільки в'язкість суміші показує істотні відхилення від адитивності, Кендалль–Монро запропонував розрахувати в'язкість суміші виходячи з розрахунку середнього кубічного кореня в'язкості компонентів:

$$\mu_{1,2}^{1/3} = x_1\mu_1^{1/3} + x_2\mu_2^{1/3} \quad , \quad (4.9)$$

де: μ_i – кінематична в'язкість компонента,

x_i – мольна частка компонента у суміші.

У таблиці 4.9 наведено розрахункові значення в'язкості суміші смол за залежністю (4.9).

Таблиця 4.9 – Прогнозні значення в'язкості суміші смол (сСт) за залежністю Кендалль–Монро

Температура, °C	Вміст холодильникової смоли, % мас.						
	0,0	5,0	10,0	20,0	40,0	60,0	100,0
55	87,0	82,6	78,3	70,2	55,7	43,4	24,4
60	75,4	71,4	67,6	60,4	47,6	36,7	20,2
65	59,7	56,8	54,1	48,8	39,4	31,3	18,5
70	46,4	44,4	42,4	38,7	31,8	25,9	16,2
75	36,5	35,0	33,6	30,9	25,9	21,6	14,3
80	29,0	28,1	27,1	25,4	22,1	19,1	13,9

Аналіз абсолютних відхилень розрахункових від вимірних величин наведено в таблиці 4.10.

Як видно з даних табл. 4.10, найбільші перевищення розрахункових даних над вимірними, лежать у сфері добавки 10–20 % холодильної смоли, особливо в області знижених температур (55–65 °C).

Таблиця 4.10 – Різниця в'язкості (сСт) між обчисленою за залежністю (4.9) і виміряною

Температура, °C	Вміст холодильникової смоли, % мас.				
	5	10	20	40	60
55	7,1	17,7	16,2	4,8	6,6
60	6,7	14,5	14,7	3,8	4,9
65	5,4	10,1	10,2	5,2	5,4
70	2,1	6,3	7,9	3,5	4,2
75	1	3,3	5,1	2,6	2,4
80	-0,1	3	4,6	2,5	1,5

В'язкість суміші ідеальних рідин (η_i) може бути розрахована за залежністю Арреніуса:

$$\ln \eta_{1,2} = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2, \quad (4.10)$$

де: x_1, x_2 – мольні частки компонентів у суміші рідин;

η_i – динамічна в'язкість компонента.

Для розрахунку мольної частки смол необхідно визначити відповідні значення молекулярних мас. Середня молекулярна маса кам'яновугільної смоли є умовним поняттям. Для її розрахунку можна скористатися значеннями парціального тиску парів смоли в коксовому газі в газозбірнику і первинному холодильнику. У роботі [261] наведено залежність між цими величинами, отриману з наслідку залежності Клайперона–Клаузіуса з урахуванням температури:

$$P = \alpha \times \exp\left(\frac{-\beta \times M^\gamma}{T}\right), \quad (4.11)$$

де: P – парціальний тиск парів смоли, атм; M – середня молекулярна вага смоли; T – температура, K ; α , β , γ – коефіцієнти залежності.

Коефіцієнти були обрані за даними [261]: $\alpha=87060$; $\beta=299$; $\gamma=0,59$. Розрахунок провели для вмісту пароподібної смоли в коксовому газі газозбірника (5 г/м^3 за температури $80 \text{ }^\circ\text{C}$) і $0,5 \text{ г/м}^3$ холодильника (за температури $35 \text{ }^\circ\text{C}$). У результаті розрахунків за залежністю Флетчера встановили середні молекулярні маси смол, які становили відповідно 196 і 190 а.о.м. Значення абсолютних відхилень розрахункових від виміряних величин наведено в табл. 4.11.

Таблиця 4.11 – Різниця в'язкості (сП) між обчисленою за залежністю (4.10) і виміряною

Температура, °C	Вміст холодильникової смоли, % мас.				
	5	10	20	40	60
55	6	15,7	13	0,9	3,4
60	5,7	12,7	11,9	0,3	2,1
65	4,8	8,9	8,3	2,8	3,4
70	1,7	5,6	6,6	2	2,8
75	0,7	2,8	4,3	1,6	1,5
80	-0,3	2,8	4,1	1,9	0,9

Як і в попередньому випадку, найбільші перевищення розрахункових даних над виміряними лежать у області додавання 10–20 % холодильникової смоли, особливо у області низьких температур ($55\text{--}65 \text{ }^\circ\text{C}$), проте залежність Арреніуса точніше відображає характер зміни в'язкості сумішей смол.

$$A_i = 14,534 \ln[\ln(\mu_i + 0,8)] + 10,975 \quad (i = 1,2,\dots), \quad (4.12)$$

$$A_{1,2} = x_1 \times A_1 + x_2 \times A_2, \quad (4.13)$$

де: x_i – масова частка компонента; A_i – індекс змішування компонента; $A_{1,2}$ – індекс змішування суміші; μ_i – кінематична в'язкість компонента. В'язкість суміші розраховується за формулою (4.14):

$$\mu_{1,2} = \exp \left(\exp \left(\frac{A_{1,2} - 10,975}{14,534} \right) \right) - 0,8. \quad (4.14)$$

Абсолютні відхилення експериментальних від розрахункових значень за залежністю Рефутаса наведено в таблиці 4.12.

Таблиця 4.12 – Різниця в'язкості суміші смол (сСт) між обчисленою за залежністю (4.12–4.14) і виміряною

Температура, °C	Вміст холодильникової смоли, % мас.				
	5	10	20	40	60
55	5,3	14,6	11,3	-1	2
60	5,1	11,7	10,2	-1,5	0,7
65	4,4	8,2	7,3	1,6	2,5
70	1,4	5,1	5,9	1,1	2,2
75	0,6	2,5	3,8	1,1	1
80	-0,4	2,7	3,9	1,6	0,7

Оцінка відповідності отриманих розрахункових даних експериментальним наведена в таблиці 4.13.

Незважаючи на те, що вищенаведені залежності є емпіричними, не містять у собі фізичного сенсу і не мають теоретичного обґрунтування, можна стверджувати наступне. Оцінка прогнозних значень в'язкості під час змішування смол показує суттєві відхилення від виміряних у сфері добавок холодильної смоли 10–20 % та інтервалу температур 55–65 °C за всіма трьома відомими залежностями. У цій же області знижені коефіцієнти кореляції (K) і підвищені значення середніх відносних відхилень *AARD* (таблиця 4.13).

Таблиця 4.13 – Коефіцієнти кореляції (K) і середнє абсолютне відносне відхилення ($AARD$, %)

Температура, °C	Залежності:					
	Рефутаса		Кендалль–Монро		Арреніуса	
	Коеф-т кореля- ції (K)	Середн. абсол. відн. відх. ($AARD$, %)	Коеф-т кореля- ції (K)	Середн. абсол. відн. відх. ($AARD$, %)	Коеф-т кореля- ції (K)	Середн. абсол. відн. відх. ($AARD$, %)
55	0,965	7,2	0,952	11,2	0,962	8,3
60	0,967	7,1	0,954	11,0	0,963	7,9
65	0,977	7,5	0,962	11,3	0,973	8,9
70	0,977	6,4	0,962	9,5	0,973	7,5
75	0,985	4,5	0,973	7,2	0,981	5,5
80	0,958	5,6	0,945	7,0	0,954	6,0

Відхилення вимірних значень сумішей смол від прогнозних, пов'язані з наявністю енергії взаємодії між різнорідними молекулами під час змішування. Наведені дані показують, що при вмісті 5–20 % холодильникової смоли в газозбірниковій спостерігаються значні відхилення в'язкості від лінійності, а також і від розрахункових даних. Такий S-подібний тип кривої в'язкості характерний для систем із високополярними сполуками із сильними орієнтаційними зв'язками. Можна припустити, що внесення холодильникової смоли, багатої на нафталін, призводить до утворення додаткових водневих зв'язків нафталіну з фенолом (π -комплекс) складу 1:1 [181]. Спостережуване відхилення в'язкості сумішей від прогнозованої, можливо, пов'язане з енергетичним станом системи, який оцінюють за енергією активації в'язкісної течії [262]:

$$E_a = R \times \ln(\mu_1/\mu_2) / \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (4.15)$$

де: E_a – енергія активації, Дж/моль;

R – універсальна газова константа, Дж/моль $\times$ К;

μ_1 – в'язкість системи (сП) при температурі T_1 , (К), за умови $T_1 > T_2$.

У таблиці 4.14 наведено результати розрахунку енергії активації під час додавання в газозбірникову смолу холодильникової.

Таблиця 4.14 –Значення енергії активації в'язкісної течії, E_a , кДж/моль, у разі додавання холодильникової смоли

Температурний інтервал, °C	Вміст холодильникової смоли, % мас.					
	0,0	5,0	10,0	20,0	40,0	60,0
55–60	26,0	28,0	24,0	30,3	27,3	26,5
65–70	43,7	43,1	35,2	31,6	46,3	38,4
70–75	48,6	37,6	38,1	43,5	36,5	34,1
75–80	47,6	43,4	34,8	35,2	38,6	24,3
80	47,0	38,2	46,8	44,0	35,3	17,8

Мінімальна енергія активації в'язкісної течії відповідає тій величині добавки, за якої відбувається розукрупнення і розчинення наявних структур. У таких системах швидкість руху кожної частинки менше залежить від положення і швидкості інших частинок. Збільшення значення E_a означає перехід системи в більш структурований стан. Згідно з даними таблиці 4.14, менш структуровані системи відповідають вмісту холодильної смоли 5–20 % мас.

Отримані розрахункові величини енергії активації в'язкісної течії підтверджують не випадковий характер відхилень експериментальних даних від розрахункових за формулами (4.9–4.14). У цій ділянці добавки спостерігається зниження в'язкості від прогнозованої за рахунок руйнування впорядкованих структур, що були, за рахунок внесення нових компонентів смоли. Можливо, це пов'язано також зі збільшенням об'єму дисперсійного середовища в сформованій структурі щільнішої і більш в'язкої газозбірникової смоли.

Для врахування неідеальності системи іноді вводять додаткові коефіцієнти в формулі Арреніуса. Залежність Грюнберга–Ніссана використовує принцип ідеальності розчинів при змішуванні для оцінки в'язкостей сумішей [176]:

$$\ln \eta_{1,2} = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + \varepsilon x_1 x_2, \quad (4.16)$$

де: x_1, x_2 – мольні частки компонентів у суміші рідин;

η_i – динамічна в'язкість компонента.

У залежності (4.16) константа ε носить назву емпіричного коефіцієнта врахування взаємодії. Підбір емпіричного компонента за формулою Грюнберга–Ніссана здійснювався за умови максимального значення K і мінімального значення $AARD$. Результати розрахунку в'язкості суміші газозбірникової та холодильникової смол представлені в таблиці 4.15.

Емпіричний коефіцієнт врахування взаємодії несуттєвий за температури вище 70 °С, і змінює знак за температури 55–60 °С, що вказує на зниження вимірюваної в'язкості щодо розрахункової кривої.

Таблиця 4.15 – Розрахункові значення в'язкостей суміші смол і емпіричний коефіцієнт залежності Грюнберга–Ніссана (сСт)

t, °С	Вміст холодильникової смоли, % мас.							ε
	0,0	5,0	10,0	20,0	40,0	60,0	100,0	
55	87,0	76,5	67,7	54,2	37,9	29,5	24,4	-1,3
60	75,4	68,8	62,9	53,0	39,1	30,1	20,2	-0,5
65	59,7	58,1	56,4	52,6	43,9	34,6	18,5	0,7
70	46,4	44,6	42,8	39,3	32,5	26,3	16,2	0,3
75	36,5	34,8	33,3	30,3	25,2	20,9	14,3	0,05
80	29,0	27,9	26,9	24,9	21,5	18,5	13,9	0,001

Залежність Ледерера–Регерса вводить емпіричний параметр для врахування відмінності міжмолекулярної енергії когезії між компонентами 1 і 2.

$$\ln \eta_{1,2} = \frac{x_1}{x_1 + \alpha x_2} \ln \eta_1 + \frac{\alpha x_2}{x_1 + \alpha x_2} \ln \eta_2. \quad (4.17)$$

Результати розрахунку в'язкості сумішей смол і підбору параметра α наведено в таблиці 4.16.

Таблиця 4.16 – Розрахункові значення в'язкості суміші смол і параметра α залежності Ледерера–Регерса

t, °C	Вміст холодильникової смоли, % мас.							α
	0,0	5,0	10,0	20,0	40,0	60,0	100,0	
55	87,0	78,6	71,4	60,0	44,7	35,2	24,4	1,6
60	75,4	63,4	54,7	43,4	31,7	25,9	20,2	2,8
65	59,7	50,6	44,2	35,8	27,1	22,8	18,5	3
70	46,4	39,2	34,4	28,2	22,1	19,1	16,2	3,5
80	29,0	25,4	23,0	20,0	16,9	15,4	13,9	4

З підвищенням температури суміші смол підвищується параметр міжмолекулярної енергії когезії між важкою і легкою смолою, що може свідчити про підвищення "спорідненості" одна до одної.

Результати розрахунків в'язкості сумішей смол за залежностями, що враховують взаємодію компонентів під час змішування, показують максимуми коефіцієнтів урахування взаємодій у ділянці температур 65–70 °C. Значення коефіцієнта ε у залежності Грюнберга–Ніссана свідчить про усунення специфічної взаємодії смол, що змішуються, у разі підвищення температури до 75–80 °C, а Ледерера–Регерса – про їхню більшу нібито "однорідність".

Оцінка відповідності отриманих розрахункових даних експериментальним за залежністю Грюнберга–Ніссана і Ледерера–Регерса наведена в таблиці 4.17.

Таблиця 4.17 – Коефіцієнти кореляції і середнє абсолютне відносне відхилення

t, °C	Залежність:			
	Грюнберга–Ніссана		Ледерера–Регерса	
	Коеф-т кореляції	Середн. абсол. відн. відх. (AARD, %)	Коеф-т кореляції	Середн. абсол. відн. відх. (AARD, %)
55	0,967	10,2	0,973	6,8
60	0,971	7,6	0,975	24,3
65	0,930	15,3	0,986	23,9
70	0,956	10,4	0,982	20,7
75	0,979	6,0	0,986	20,3
80	0,954	6,0	0,977	19,0
Середнє	0,960	9,3	0,980	19,2

Залежності Грюнберг–Ніссана і Ледерера–Регерса відрізняються тим, що вносять теоретичне обґрунтування в емпіричні залежності. Вважається, що для сумішей з великою різницею у значеннях в'язкості, саме залежність Ледерера–Регерса дає більш точні прогнози. У разі передбачення в'язкості суміші кам'яновугільних смол коефіцієнт кореляції цієї залежності в усьому досліджуваному температурному інтервалі максимальний. Таким чином, врахування відмінності міжмолекулярної енергії когезії між смолами, що змішуються, дає змогу отримати максимальний коефіцієнт кореляції при використанні залежності Ледерера–Регерса. У цієї залежності відзначається максимум коефіцієнтів врахування взаємодій у сфері температур 65–70 °С. Це вказує на збільшення міжмолекулярної енергії когезії під час змішування газозбірникової та холодильників смол, можливо, за рахунок виникнення орієнтаційних зв'язків між високополярними сполуками.

Змішування газозбірникової смоли з холодильною змінює сформований характер взаємодії макромолекул і дисперсних структур кам'яновугільної смоли. Наявні емпіричні моделі та моделі з урахуванням відмінності міжмолекулярної енергії когезії та відхиленням від ідеальності не прогнозують виявлений мінімум в'язкості, що відповідає мінімальній енергії активації в'язкісної течії [263]. За такої величини добавки відбувається розукрупнення і розчинення сформованої надмолекулярної структури. Такі зміни сприяють коалесценції крапель води у дисперсійному середовищу і подальшому процесу руйнування емульсії «вода у смолі».

4.2.2 Розбавлення кам'яновугільної смоли антраценовою фракцією

Антраценова фракція є багатотоннажною фракцією, що виділяється під час переробки кам'яновугільної смоли. Для підприємств, що мають власну переробку смоли, її цілком можна використати для зниження в'язкості в технологічних операціях (перекачування, відстоювання, промивання апаратів, відцентрове зневоднення і знезолування). Решта фракцій, що виділяються, мають, як правило,

більший попит з подальшим отриманням продуктів з високою доданою вартістю. Вимушена подача антраценової фракції в смолу може мати місце з метою надання плинності високопіролізованій смолі.

Тому з метою зневоднення практичний інтерес представляє процес розбавлення високопіролізованої смоли загальною антраценовою фракцією (АФ), що виділяється на одноколонному агрегаті. Антраценова фракція кам'яновугільної смоли має вельми широку температурну межу википання (початок кипіння 240–280 °С, відгін до 360–410 °С становить 90 %). Крім основних компонентів, антрацену, карбазолу та фенантрени, в антраценовій фракції міститься велика кількість й інших вуглеводнів. У таблиці 4.18 представлено характеристики досліджуваних середовищ.

Таблиця 4.18 – Характеристика смоли та антраценової фракції

Показники	смола	АФ
Густина при 25 °С, г/см ³	1,265	1,129
Масова частка води, %	5,2	0,7
Масова частка речовин, у перерахунку на безводну смолу, %, нерозчинних у толуолі	16,4	-
у хіноліні	13,4	-
Масова частка золи, у перерахунку на безводну смолу, %	0,26	-
Коксове число, %	45	1,7
Відгін до 360 °С, %	34,9	70

Приготування сумішей проб проводили в розігрітому стані та подальшій витримці за температур виміру і повільному перемішуванні. Вимірювання динамічної в'язкості сумішей виконували на ротаційному віскозиметрі Брукфільд за швидкості зсуву 186 с⁻¹. Результати замірів представлені в таблиці 4.19.

Як впливає з отриманих результатів, додавання антраценової фракції до смоли знизило в'язкість, але, при цьому нахил кривих "в'язкість/температура" для сумішей став більш пологим, ніж для смоли. Таким чином, температурна схильність сумішей менша, ніж для індивідуальних компонентів суміші.

Додавання антраценової фракції істотно знижує в'язкість смоли особливо за знижених температур.

Таблиця 4.19 – Результати вимірювання динамічної в'язкості високопіролізованої смоли, антраценової фракції та їхніх сумішей

t, °C	В'язкість, мПа*с			
	смола	Смола/АФ, %/%		АФ
		83/17	77/23	
55	380	132	85	11,9
60	282	111	73	8,7
65	214	95	63	6,6
70	166	82	55	5,0
75	131	72	49	3,9
80	105	64	44	3,1
85	85	57	39	2,5
90	70	51	35	2,1

Спочатку перевірили застосовність формули ідеального змішування для двокомпонентних сумішей – залежності Арреніуса (4.10). Результати представлені на рисунку 4.5.

Формула Арреніуса також передбачає вищу температурну залежність сумішей порівняно із залежністю, побудованою на вимірних величинах. Відхилення пов'язані з відхиленнями від ідеальності під час змішування різнорідних продуктів за рахунок іншого характеру взаємодії між багатокомпонентними змішуваними середовищами. Поправки на такі відхилення введено за допомогою параметра ε в залежності Грюнберга–Ніссана (4.16) і параметра α в формулі Ледерера–Регерса (4.17).

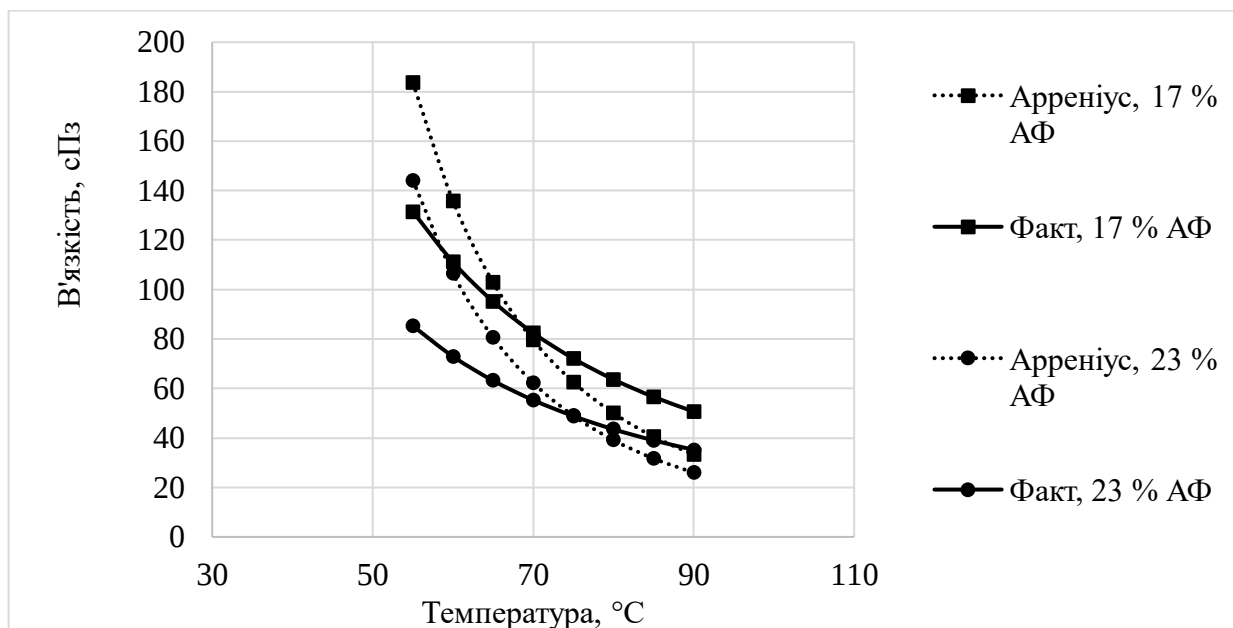


Рисунок 4.5 – Порівняння виміряної в'язкості з розрахунковою за залежністю Арреніуса

Отримані підбором розрахункові параметри відхилення від ідеальності подано в таблиці 4.20.

Таблиця 4.20 – Розрахункові значення параметрів залежностей 4.16–4.17 та в'язкості сумішей смоли та антраценової фракції

$t, ^\circ\text{C}$	Параметри		В'язкість, сП, сумішей за залежностями			
			17 % АФ		23 % АФ	
	ε	α	Грюнберга–Ніссана	Ледерера–Регерса	Грюнберга–Ніссана	Ледерера–Регерса
55	- 1,49	1,91	144	119	59	87
60	- 1,05	1,59	114	101	51	75
65	- 0,47	1,32	95	87	45	66
70	0,24	1,10	83	75	40	58
75	1,08	0,91	75	66	36	52
80	2,05	0,76	70	58	32	47
85	3,16	0,63	68	51	29	43
90	4,39	0,52	69	45	25	38

Підібрані значення параметрів ε та α дозволяють інтерпретувати отримані залежності «в'язкість/температура».

При змішуванні двох різнорідних сумішей, що різко відрізняються за значеннями в'язкості, спостерігаються істотні відхилення від прогнозованих значень в'язкості сумішей за формулою Арреніуса. Це пов'язано принаймні з трьома чинниками:

- відмінностями в середній молекулярній вазі кам'яновугільної смоли та антраценової фракції, за ідеального змішування припускають однаковий розмір і форму компонентів, що змішуються;
- наявністю дисперсних включень у смолі, нерозчинних у толуолі та хіноліні в концентрації, достатній вважати ці рідини суспензіями;
- наявність сполук сирого антрацену, що кристалізуються, в антраценовій фракції в нижньому діапазоні вимірювання сумішей і антраценової фракції.

Відхилення від залежності Арреніуса пояснюються наявністю енергії взаємодії між молекулами, що відрізняються одна від одної. При цьому, на відміну від системи "газозбірникова смола – холодильникова смола", значення параметра α вищі за нижчих температур визначення. Це свідчить про збільшення сили міжмолекулярних взаємодій, які призводять до зміни властивостей розчину, а саме в'язкості.

На нашу думку, це може бути пов'язано з фактом, наприклад, розукрупнення агрегатів, нерозчинних у хіноліні за рахунок дії антраценової фракції, що прискорюється зі зростанням температури. Відомо, що антраценова фракція навіть використовувалася для заміни хіноліну в однойменній процедурі визначення дисперсних речовин. Поява дрібних агрегатів, нерозчинних у хіноліні, призводить до певного підвищення в'язкості, про що свідчить більш полого частина температурної залежності сумішей, ніж та, що прогнозується за формулами Грюнберга–Ніссана і Ледерера–Регерса. Цей факт має важливе значення для процесу зневоднення смоли, оскільки знижує міцність структурної плівки навколо крапель води, створеної агрегатами нерозчинних у хіноліні речовин високопіролізованих смол.

Оцінка застосовності розглянутих вище залежностей за критеріями статистичного аналізу наведена в таблиці 4.21.

Таблиця 4.21 – Порівняння коефіцієнтів кореляції та середнього абсолютного відносного відхилення розрахункових від експериментальних значень за залежностями 4.10 та 4.16–4.17

Залежність	Відношення смола/АФ	Коефіцієнт кореляції	Середнє абсолютне відносне відхилення
Грюнберга–Ніссана	83/17	0,972	8,5
	77/23	0,998	38,4
Ледерера–Регерса	83/17	0,9996	9,3
	77/23	0,9999	5,9
Арреніуса	83/17	0,995	24,0
	77/23	0,994	21,9

Порівняння різних методів прогнозування в'язкості сумішей показує, що найменшу придатність має залежність Арреніуса, тобто без урахування специфіки взаємодії змішуваних компонентів. Найвищу цінність для вживання має залежність Ледерера–Регерса, що вважається найбільш точною для сумішей з великою різницею у значеннях в'язкості.

4.3 В'язкість малопіролізованих кам'яновугільних смол та відхилення від прогнозних величин

Різноманіття способів стабілізації емульсій породжує необхідність дослідження властивостей дисперсійного середовища емульсій на основі кам'яновугільної смоли різного ступеня піролізу. Такою базовою властивістю є в'язкість, яка співвідноситься з густиною і нерозчинними в хіноліні речовинами не завжди з однаковою пропорційністю. Наприклад, деякі підприємства застосовували деемульгатори для поліпшення відстоювання смол, при цьому вміст нерозчинних у хіноліні не перевищував 2 % [265–266].

Складність компонентного складу смоли а також її властивості, як дисперсної системи спричинюють значні розбіжності розрахункових і експериментально отриманих значень в'язкості. Реологічна оцінка смоли без урахування особливостей її компонентного та групового складу, а також впливу диспергованих складових буде досить приблизною як у теоретичному, так і в практичному аспектах. Особливо значення це набуває для смол низького ступеню піролізу, що наразі є найліквіднішими на вітчизняному та світовому ринках. Вплив зазначених чинників на реологію смоли низького ступеню піролізу представляє інтерес з точки зору викриття причин стійкості емульсій на основі малопіролізованих смол.

Реологічні характеристики досліджуваних смол визначали на ротаційному віскозиметрі Brookfield DV2T з термоячейкою при зміні температури термостатування і швидкості зсуву. Кам'яновугільні смоли різного ступеню піролізованості були відібрані на діючих коксохімічних підприємствах України на стадії їх виділення та проаналізовані стандартними методами визначення.

Залежність в'язкості від температури оцінювали за широко використовуваними в літературі залежностями. Попередні підрахунки показали, що найменші середньоквадратичні відхилення експериментальних значень від розрахункових спостерігаються при застосуванні формули (4.4) Корнеллісен–Уотермана.

Крім того, перевірялося використання формули DIPPR 101, застосовуваної для розрахунку температурної залежності в'язкості органічних рідин (формула 4.5).

В'язкість кам'яновугільної смоли оцінювали на її пробах зі схожими властивостями (таблиця 4.22).

Як випливає з наведених даних, обидві смоли належать до низькопіролізованих і характеризуються досить близькими базовими показниками. Смола R2 характеризується дещо нижчою густиною, нижчим вмістом α та α_1 – фракції, вищим вмістом фенолів і виходом фракції 180–200 °С, нижчим вмістом нафталіну і нижчим виходом фракції 200–230 °С.

Таблиця 4.22 – Порівняльна характеристика проб смоли

Показники	Зразок смоли кам'яновугільної	
	R1	R2
Густина смоли при 20 °С, кг/м ³	1186	1172
Масова частка, %: α_1 -фракції	2,0	1,6
α -фракції	6,3	3,6
β -фракції	22,6	28,4
γ -фракції	71,1	68,0
Вміст, %: фенолів	2,55	3,6
нафталіну	9,9	4,9
Масовий вміст відгону, %: <180 °С	2,5	2,1
180–200 °С	1,3	0,92
200–230 °С	0,6	0,87
230–300 °С	9,2	6,55
300–360 °С	6,5	12,65
>360 °С	16,2	13,91

Перераховані вище показники характеризують смолу R2 як таку, що утворилася в результаті дещо м'якішого піролізу випарів вуглеводнів у підсклепінному просторі коксової камери. Експериментальні та розрахункові залежності в'язкості від температури для смол R1 і R2 наведено на рисунку 4.6.

Порівняння отриманих залежностей показує, що в діапазоні температур 30–53 °С в'язкість смоли R2 істотно більша за в'язкість смоли R1, а вище за цю температуру в'язкість смоли R2 нижча. Таким чином, "початковий рівень в'язкості" для зразка R2 вищий, але й залежність в'язкості цього зразка від температури також вища. Причиною такої поведінки смоли R2 слід вважати міцні міжмолекулярні зв'язки, які вище 53 °С руйнуються. Вже при 55 °С абсолютні значення в'язкості для смоли R1 становлять 135 мПа*с, а для смоли R2 – 92 мПа*с, що узгоджується з раніше зробленими висновками про дещо нижчий ступінь її піролізованості. Порівняння температурних залежностей також показує, що реологічна поведінка смоли R1 добре узгоджується з характером течії, оціненим за залежностями (4.4) і (4.5), а поведінку смоли R2 можна вважати відмінною від тієї, що вважається характерною для кам'яновугільних смол у широкому інтервалі густини (1,17–1,22 г/см³).

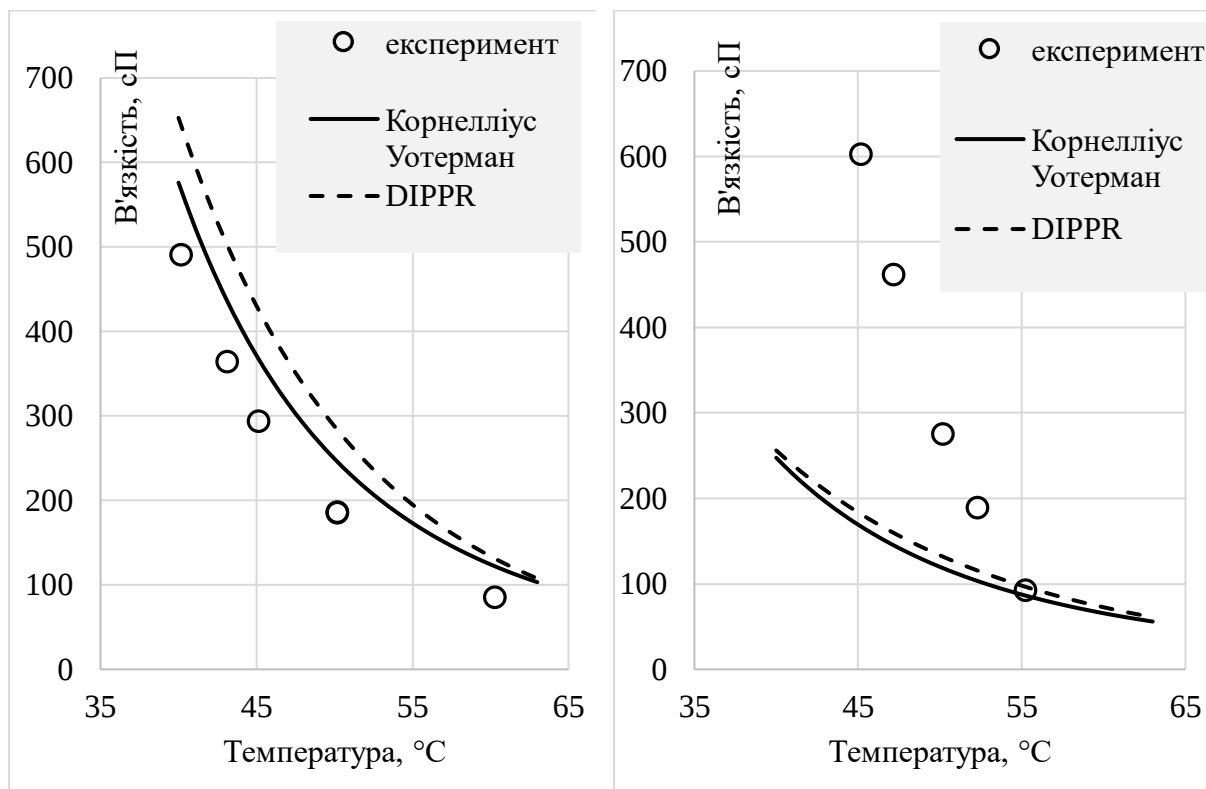


Рисунок 4.6 – Залежність в'язкості досліджуваних смол від температури

При цьому відоме положення, ніби низький вміст γ -фракції є характерним для в'язких смол, не пояснює крутіший нахил кривої температурної залежності смоли R2 [40].

Реологічні особливості смоли R2 можна пояснити, виходячи з того, що в'язкість є результатом міжмолекулярної взаємодії одиниць течії. В'язкість тим вища, чим більші сили міжмолекулярного тяжіння і чим полярніша речовина [267]. Також відомо, що полярні ароматичні речовини мають більшу в'язкість, ніж неполярні [268], а пологіші в'язкісно-температурні криві притаманні вуглеводням з малим дипольним моментом. Полярні полімери необхідно нагрівати до більш високої температури, ніж неполярні, щоб викликати переміщення надмолекулярних ланцюгів [269].

Більш висока полярність смоли R2 узгоджується з відносно високим вмістом фенолів, істотно меншим вмістом неполярного нафталіну, і відповідним вмістом фенольної (відгін 180–200 °C) і нафталінової (відгін 200–230 °C) фракцій.

Полярність компонентів смоли спричинює міжмолекулярну взаємодію, що ускладнює плин смоли. Нижчий ступінь піролізованості смоли R2 і низький вміст нафталіну також свідчать про більшу розгалуженість молекул, які, маючи трохи більшу полярність, можуть також просторово ускладнювати течію за низьких температур. При підвищенні температури відбувається перебудова надмолекулярних структур, а за температур вище 53 °С зв'язки між молекулярними структурами слабкішають до такої міри, що реалізується потенціал R2 як низьков'язкої смоли нижчого ступеня піролізованості.

Вплив вмісту дисперсної фази (води) на в'язкість смоли оцінювали із застосуванням штучного обводнення смоли на лабораторному гомогенізаторі за числа обертів 6000 хв⁻¹ і температури змішування 40 °С. Для дослідження було взято зразок малопіролізованої смоли, оскільки на течію смол середнього і високого ступеня піролізованості впливає наявність і характер речовин, нерозчинних у хіноліні. Основні характеристики наведено в таблиці 4.23, результати представлені на рисунку 4.7.

Розрахунок в'язкості смоли R3 за температур вимірювання проводили за формулами (1) і (2), середні арифметичні обчислених значень на рисунку 4.7 позначені як горизонтальні пунктирні лінії. Апроксимація залежностей в'язкості від кількості диспергованої води в смолі до $x=0$ призводить до отримання значень, що практично збігаються з розрахованими за формулами (1) і (2).

Таблиця 4.23 – Характеристика зразка смоли R3 для приготування емульсії

Параметр	Значення
Густина, г/см ³	1,166
Масова частка води, %	3,6
Масова частка α -фракції, %	3,3
Масова частка α_1 -фракції, %	1,8

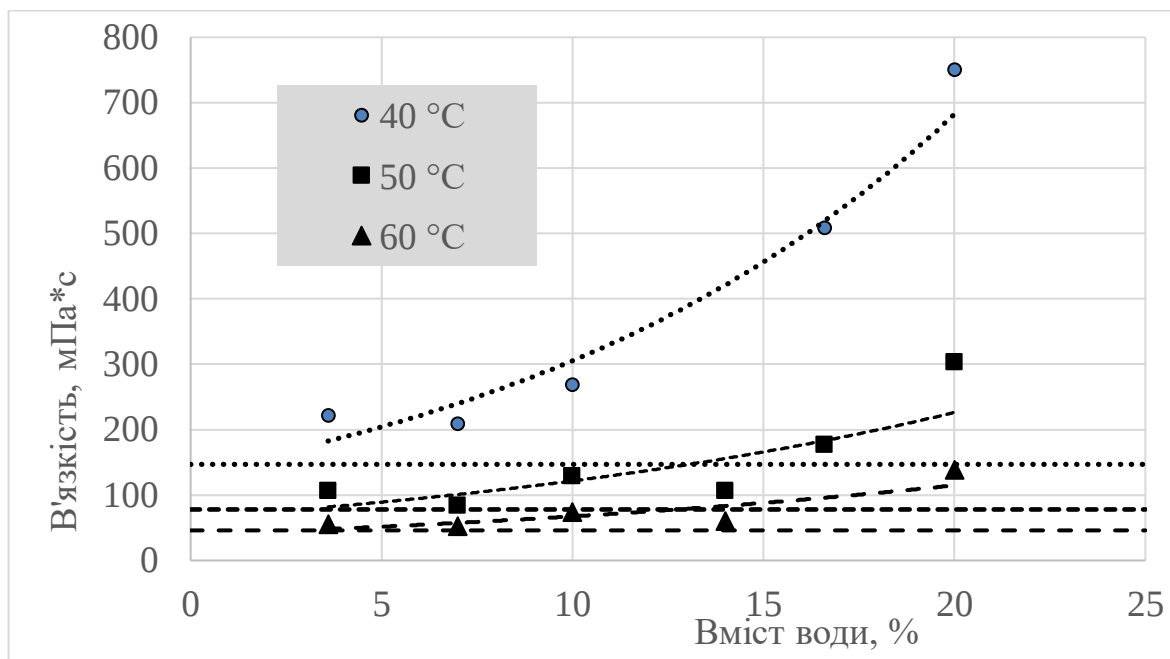


Рисунок 4.7 – Залежність в'язкості смоли від вмісту води, як дисперсної фази, при різних температурах вимірювання (горизонтальними пунктирними лініями зазначено розрахункові значення в'язкості)

Результати вимірювань показують, що зі зростанням вмісту води в емульсії "вода в смолі" в'язкість системи підвищується тим значніше, чим нижча температура. Деякий розкид експериментальних точок від лінії тренду можна пояснити різним розміром крапельок води в отриманих емульсіях. Так, відомо, що гранулометричний склад також впливає на в'язкість емульсій і суспензій за одного й того самого вмісту дисперсної фази [270].

Наведені приклади показують, наскільки умовними є наявні емпіричні та напівемпіричні залежності в'язкості такої складної системи як кам'яновугільна смола. Отримані дані вказують на необхідність внесення коригування розрахункових значень в'язкості за розглянутих вище умов, а для відповідальних випадків необхідно передбачити виконання вимірювань в'язкості конкретних зразків кам'яновугільної смоли.

Наявні табличні значення в'язкості залежно від густини смоли не враховують вплив природи дисперсійної фази смоли, а також вміст і гранулометричний склад дисперсної фази. Відхилення від табличних і

розрахункових значень виявляються навіть для смол низького ступеня піролізованості. Для важчих смол з більш високою концентрацією дисперсних речовин різного ступеня дисперсності, нерозчинних у толуолі та хіноліні, слід очікувати ще більших відхилень.

Причиною відхилення розрахункових значень в'язкості від фактичних може бути зміна природи дисперсійного середовища, а також концентрація і природа дисперсної фази. Збільшення вмісту полярних речовин у смолі підвищує нахил в'язкісно–температурної залежності, внаслідок чого в області невисоких температур в'язкість смоли істотно перевищує прогнозні залежності. Відхилення розрахункових значень в'язкості обводненої смоли від фактичних збільшуються зі зростанням вмісту емульгованої води [271].

Зі зростанням температури вплив вищевикладених факторів знижується, що підкреслює визначальну роль нагріву смоли для її ефективного відстоювання і перекачування.

4.4 В'язкість смоли середнього ступеня піролізованості залежно від компонентного складу

Збільшення в'язкості смоли зі зростанням ступеня піролізованості ускладнює коалесценцію крапель води і гравітаційне розділення. З одного боку, при підвищенні ступеня піролізованості смоли збільшується її середня молекулярна маса, але і зростає вміст нафталіну, добре розчинного компонента в смолі. Іншим значущим за вмістом компонентом кам'яновугільної смоли є антрацен, який можна сприйняти як індивідуальну ароматичну сполуку, яка важко розчинна в смолі і моделює збільшення молекулярної маси. Таким чином, різноманітність впливу компонентного складу смоли на її в'язкість можна відобразити вмістом двох модельних речовин, властивості котрих наведено в таблиці 4.24.

Таблиця 4.24 – Деякі характеристики розчинності модельних компонентів

Показники		Нафталін	Антрацен
Молекулярна маса		128	178
Температура плавлення		80,3	216,6
Температура кипіння		218,0	342,6
Масова частка в кам'яновугільній смолі, %		8–14	0,9–1,4
Розчинність у толуолі, %, за температури, °С	30	41	1,2
	50	61	3,1

Характеристика смоли, що використовувалася для дослідження, наведена в таблиці 4.25.

Таблиця 4.25 – Показники якості смоли кам'яновугільної

Густина при 20 °С, г/см ³	Масова частка води, %	Масова частка речовин, у перерахунку на безводну смолу, %, нерозчинних		Масова частка золи, у перерахунку на безводну смолу, %
		у толуолі	у хіноліні	
1188	3,0	9,2	6,8	0,16

Показники смоли свідчать про її середній ступінь піролізованості, що є важливим під час дослідження впливу окремих компонентів на в'язкість системи кам'яновугільної смоли.

В'язкість смоли вимірювали в інтервалі температур 40–80 °С ротаційним віскозиметром Brookfield DV2T за швидкості зсуву 186 с⁻¹. Як добавки використовували кристалічні нафталін і антрацен (марки ХЧ). Добавки вносили в розігріту до 70 °С смолу, перемішували лабораторним гомогенізатором на мінімальній швидкості і термостатували до температури вимірювання. Результати вимірювань представлені в таблицях 4.26–4.27.

Реологічна поведінка смоли при внесенні добавок різна, внесення нафталіну сприяє розведенню смоли і в'язкість знижується. Добавка антрацену, як малорозчинного в органічних розчинниках і фракціях кам'яновугільної смоли, призводить до підвищення в'язкості системи.

Таблиця 4.26 – Залежність в'язкості (мПа*с) кам'яновугільної смоли від температури за додавання нафталіну

Добавка нафталіну, г/100 г смоли	Температура, °С			
	40	50	60	70
0	69,55	37,01	24,35	16,75
3	64,60	33,03	23,60	16,35
5	53,45	28,00	20,09	15,80
10	39,60	23,10	18,75	14,75
15	44,20	21,00	14,75	13,79
20	20,71	16,02	12,00	8,38

Таблиця 4.27 – Залежність в'язкості (мПа*с) кам'яновугільної смоли від температури за додавання антрацену

Добавка антрацену, г/100 г смоли	Температура, °С			
	50	60	70	80
0	43,00	25,00	16,25	12,00
5	57,50	26,0	18,30	16,00
15	83,80	50,00	29,80	25,00

Така поведінка добавок має аналогічний характер у поглинальному маслі, зі збільшенням вмісту нафталіну в робочому поглиначі, вище за 12–14 %, зростає вміст відгону до 270° до величини >70 %. Навпаки, поява антрацену в поглинальному маслі (вище 4–5 %) підвищує схильність системи до кристалізації. Схожа поведінка різних добавок під час їхнього розчинення в α -метилнафталіні, наводиться в [181]. Згідно цих даних, нафталін знижує в'язкість α -метилнафталіну, а відносно висококиплячі (аценафтен, дифеніленоксид, флуорен) – підвищують. Таким чином, реологічна поведінка смоли під час додавання нафталіну й антрацену має свої аналогії в поведінці індивідуальних ароматичних речовин та їх сумішах.

Уявлення про смолу, як про дисперсну систему, дає змогу пояснити реологічну дію добавок. Очевидно, внесення добре розчинного нафталіну сприяє збільшенню дисперсійної фази смоли, а погано розчинного антрацену –

збільшенню дисперсної фази. Відповідно змінюється в'язкість, причому при більш низьких температурах визначень, ця залежність виражена сильніше.

Обробку даних вели за допомогою відомих емпіричних залежностей, коефіцієнти яких встановлювали підбором. Зі зростанням добавки точність емпіричних залежностей в'язкості від температури знижується. Велика кількість безлічі формул, що описують залежність в'язкості від температури, свідчить про відсутність єдиної думки про реологію кам'яновугільної смоли. Так, одна й та сама система може бути описана кількома формулами, і навпаки, різні системи можуть бути задовільно охарактеризовані однією теж самою залежністю. Кількісно оцінити температурні залежності отриманих значень в'язкості можна наявними емпіричними залежностями. Одним із способів, що дозволяють передбачити в'язкість смол, є формула Фогеля [253]:

$$\eta = a \times e^{\frac{b}{T-c}}, \quad (4.18)$$

де: η – динамічна в'язкість;

T – температура, К;

a, b, c – константи залежності.

Залежність Фогеля вважається одним із найточніших для інженерних розрахунків. Форма залежності Фогеля порівняна із загальновідомою формулою Антуана для розрахунку тиску парів. Константи залежності Фогеля визначаються експериментально, константа " a " має фізичний сенс "початкової" в'язкості системи, тобто є в'язкістю рідини за нескінченно високої температури. Константа " b " якоюсь мірою характеризує швидкість зміни в'язкості відносно температури.

Результати розрахунку коефіцієнтів залежності Фогеля для даних таблиць 4.26–4.27 наведено в таблицях 4.28–4.29.

Зі зростанням добавки збільшується похибка розрахунків, зростають значення $AARD$ і зменшується коефіцієнт кореляції експериментальних і розрахункових даних (K). Встановити фізичний сенс коефіцієнтів за наведеними даними складно, оскільки завдання досягнення найвищого K за найменшого

AARD, передбачало зміну всіх трьох параметрів a , b , c одночасно. Тому зміна їхніх значень у міру зростання вмісту добавки не має впорядкованого характеру.

Таблиця 4.28 – Значення коефіцієнтів формули Фогеля для смоли з добавкою нафталіну

Кількість добавки, г/100 г смоли	a	b	c	Коефіцієнт кореляції експериментальних і розрахункових даних	Середнє абсолютне відносне відхилення (<i>AARD</i> , %)
0	3,56	104,25	278	0,999	2,8
3	1,69	175	265	0,999	3,5
5	3,75	82	282	1,000	4,9
10	2,3	150	260	0,993	4,7
15	4,5	52	290	0,997	5,7
20	2,2	140	250,5	0,987	5,5

Таблиця 4.29 – Значення коефіцієнтів формули Фогеля для смоли, залежно від добавки антрацену

Кількість добавки, г/100 г смоли	a	b	c	Коефіцієнт кореляції експериментальних і розрахункових даних	Середнє абсолютне відносне відхилення (<i>AARD</i> , %)
0	2,795	104,88	284,65	0,999	3,4
5	12,05	14,06	314	0,999	4,3
15	1,18	290	255	0,998	4,8

Оцінка температурної залежності в'язкості кам'яновугільної смоли може бути виконана при використанні залежності Вальтера в логарифмічній формі (4.3). Результати розрахунку констант залежності Вальтера для виконаних вимірювань в'язкості наведено в таблицях 4.30–4.31.

Результати добору коефіцієнтів показали, що залежність Вальтера трохи менш точно описує в'язкісні характеристики смоли при введенні різних добавок.

Таблиця 4.30 – Значення коефіцієнтів залежності Вальтера для смоли, залежно від добавки нафталіну

Кількість добавки, г/100 г смоли	K	K_1	Коефіцієнт кореляції експериментальних і розрахункових даних	Середнє абсолютне відносне відхилення (AARD, %)
0	12,751	5,0029	0,999	6,1
3	12,485	4,9	0,996	8,0
5	11,715	4,6	0,992	7,6
10	10,184	4	0,987	8,5
15	13,438	5,3	0,981	13,5
20	12,88	5,1	0,981	10,3

Таблиця 4.31 – Значення коефіцієнтів залежності Вальтера для смоли, залежно від добавки антрацену

Кількість добавки, г/100 г смоли	K	K_1	Коефіцієнт кореляції експериментальних і розрахункових даних	Середнє абсолютне відносне відхилення (AARD, %)
0	12,77	5,0029	1,000	3,5
5	14,2973	5,6	0,985	12,9
15	12,59	4,9	0,998	11,1

Формула Корнеліссен–Уотермана, зокрема, використовується для оцінювання реологічних властивостей кам'яновугільного пеку та кам'яновугільної смоли (залежність 4.4). У таблицях 4.32–4.33 наведено обчислені за даними експериментів константи формули Корнеліссен–Уотермана.

Можна відзначити високе значення середнього абсолютного відносного відхилення при високому значенні коефіцієнт кореляції експериментальних і розрахункових даних. за додавання антрацену 15 г/100 г. Можливо, у цьому випадку через низьку розчинність відбулося випадання осаду, тому що крива залежності Корнеліссен–Уотермана в цьому випадку тільки має характерний вигляд, але не описує адекватно отримані експериментально результати.

Таблиця 4.32 – Значення коефіцієнтів формули Корнеліссен–Уотермана для смоли, залежно від добавки нафталіну

Кількість добавки, г/100 г смоли	A	B	Коефіцієнт кореляції експериментальних і розрахункових даних	Середнє абсолютне відносне відхилення (AARD, %)
0	$5,012 \times 10^{12}$	0,162	0,999	2,2
3	$5,623 \times 10^{12}$	-0,057	0,997	10,6
5	$4,982 \times 10^{12}$	0,07	0,993	8,2
10	$4,891 \times 10^{12}$	-0,029	0,993	18,9
15	$6,50 \times 10^{12}$	-0,52	0,988	30,8
20	$2,50 \times 10^{12}$	0,48	0,992	6,0

Таблиця 4.33 – Значення коефіцієнтів формули Корнеліссен–Уотермана для смоли, залежно від добавки антрацену

Кількість добавки, г/100 г смоли	A	B	Коефіцієнт кореляції експериментальних і розрахункових даних	Середнє абсолютне відносне відхилення (AARD, %)
0	$5,24807 \times 10^{12}$	0,13	0,999	3,3
5	$6,30957 \times 10^{12}$	-0,04	0,982	12,3
15	$1,11 \times 10^{13}$	-0,86	0,991	39,7

Аналіз величини середнього абсолютного відносного відхилення показує, що всі отримані розрахункові залежності за наявними емпіричними функціями задовільно описують експериментальні дані в області відсутності добавки, або її малої величини. Зі зростанням добавки точність усіх емпіричних залежностей знижується, найбільш застосовною в присутності добавки є формула Фогеля, у відсутності добавки – залежність Корнеліссен–Уотермана. Це свідчить про вплив добавок на температурний характер зміни в'язкості, що відрізняється від встановлених емпіричних залежностей. Таким чином, введення добавок змінює сформований характер взаємодії макромолекул і дисперсних структур кам'яновугільної смоли.

У разі добавки антрацену аномалія в'язкості спостерігається, зокрема за рахунок утворення просторових структурних решіток із частинок внутрішньої фази, що складається з кристалів, за умови зниження температури, що тягне за собою, в цьому разі, неможливість підбору коефіцієнтів залежностей Фогеля, Вальтера, Корнеліссен–Уотермана на досліджуваному температурному інтервалі. Добавка нафталіну, навпаки, спричиняє зниження в'язкості завдяки розчиненню і розукрупненню сформованої надмолекулярної структури смоли.

Відомо, що константа K_2 модифікованої залежності Вальтера і константа B формула Корнеліссен–Уотермана є мірою температурної залежності в'язкості безвідносно до самого рівня в'язкості рідини [254].

Аналіз даних таблиць 4.25;4.27;4.29;4.31 показав, що отримані емпіричні константи залежностей Вальтера (K_2) і Корнеліссен–Уотермана (B) мають мінімальні значення в області добавки нафталіну 10–15 г/100 г смоли. Можливо, це пов'язано з енергетичним станом системи, який оцінили за розрахунком енергії активації в'язкісної течії (формула 4.15).

У таблиці 4.34 представлено результати розрахунку енергії активації в разі додавання нафталіну й антрацену.

Таблиця 4.34 – Значення енергії активації в'язкісної течії, E_a , кДж/моль, у разі додавання нафталіну й антрацену

Кількість добавки нафталіну, г/100 г смоли	Інтервал температур, °C		
	40–50	50–60	60–70
0	53,0	37,4	35,5
3	56,5	30,0	34,9
5	54,3	29,7	22,8
10	45,7	18,3	22,8
15	62,6	31,6	6,4
20	21,7	25,7	34,1
Кількість добавки антрацену, г/100 г смоли	Інтервал температур, °C		
	50–60	60–70	70–80
0	48,5	40,9	30,5
5	71,0	33,6	13,2
15	46,2	49,0	17,8

Збільшення значення E_a означає перехід системи в більш структурований стан. Менш структуровані системи відповідають добавці нафталіну 15 г/100 г смоли при переході системи від 60 до 70 °С. Очевидно, мінімум E_a , пов'язаний з оптимальною кількістю внесеного нафталіну для розчинення структурних одиниць течії. Подальше підвищення добавки, можливо, викликає утворення нових локалізованих просторових структур за участю внесеного нафталіну, хоча в'язкість системи завдяки збільшенню об'єму дисперсійного середовища при цьому продовжує знижуватися. Практичне значення для поліпшення зневоднення мають мінімуми E_a в області температур відстоювання смол (40–60 °С) за додавання нафталіну 15 г/100 г смоли. Це пояснює істотне поліпшення відстоювання смоли при внесенні збагаченої нафталіном смоли холодильного циклу.

Невеликій добавці антрацену в ділянці 50–60 °С відповідає утворенню структурованої системи, звідси випливає, що для високопіролізованих смол температура відстоювання має бути не нижчою за 60–70 °С, інакше реологічна система переходить у більш структурований стан [252, 272].

4.5 В'язкість важких кам'яновугільних смол з точки зору гранулометричного складу нерозчинних у хіноліні частинок

На відміну від періоду роботи коксової батареї з повним навантаженням, сьогодні високопіролізована смола може мати високу густину ($> 1250\text{--}1270 \text{ кг/м}^3$) і високий вміст речовин, нерозчинних у хіноліні ($> 15\text{--}20\%$). Такий в'язкий продукт дуже важко відстоюється від води і практично втрачає плинність.

В'язкість високопіролізованих смол обумовлена збільшенням їх молекулярної маси і вмістом в них дисперсних частинок. Дисперсна фаза кам'яновугільної смоли складається з крапель води, ароматичних речовин з пониженою розчинністю, надмолекулярних структур, продуктів унесення частинок пилу з коксової камери, висококонденсованих утворень (речовин, нерозчинних в хіноліні). Підвищення ступеня піролізу кам'яновугільної смоли

супроводжується збільшенням в'язкості дисперсійного середовища, це призводить до погіршення умов поділу дисперсних частинок (води і твердих суспензій). В свою чергу, це викликає ще більше збільшення в'язкості емульсій та суспензій відповідно.

Зниження в'язкості смоли шляхом дезагрегації надмолекулярних структур шляхом введення присадок, представляло інтерес як спосіб підвищення ефективності перегонки смоли [262]. Для зниження в'язкості кам'яновугільних смол застосовують промивні масла та змішані розчинники, однак для цього використовують смоли з вмістом нерозчинних у хіноліні речовин не вище 2,5% [273]. Такі системи мають низьку в'язкість і відносяться до низькопіролізованих смол, та й витрата розчинників компенсується одержанням продуктів з високою доданою вартістю.

Аналогічна проблема зневоднення важких середовищ існує у нафтових технологіях і висока в'язкість сприяє стабільності суспензії [274]. При цьому в'язкість отриманої суспензії збільшується за рахунок концентрації дисперсних частинок і їх можливої агрегації; такі процеси відбуваються при збільшенні вмісту асфальтенів і їх агрегатів в високов'язких нафтах [275]. Висока в'язкість сприяє утворенню стійких емульсій, навколо крапель утворюється еластичний шар за рахунок міжмолекулярної взаємодії смол і асфальтенів [275], в свою чергу, в'язкість емульсії значно зростає зі збільшенням об'ємної концентрації дисперсної фази [276]. Таким чином, високов'язкі системи, незалежно від їх походження, мають складну картину течії, пов'язану зі стійкістю дисперсних систем, а концентрація асфальтенів в нафті, починаючи з 1% мас. достатня для зміни характеру течії від ньютонівської рідини до неньютонівської [277].

Аналогічно кам'яновугільних смол можна також стверджувати, що різне заповнення вільного об'єму в дисперсійному середовищі дисперсною фазою визначає їх реологічну поведінку і може служити мірою їх структурування. Так як дисперсні системи в складних високов'язких рідинах на основі нафтових і кам'яновугільних смол мають неньютонівський характер течії, гранулометричний склад також впливає на їх в'язкість. Стосовно кам'яновугільних смол встановлено,

що при рівному вмісті речовин, нерозчинних у хіноліні, більш в'язкими були системи з вищим ступенем дисперсності [270]. Вплив факторів на в'язкість кам'яновугільних смол з високим ступенем піролізу є менш вивченим, практичний і науковий інтерес представляє встановлення впливу характеристик дисперсної фази на плинність смол і стабілізацію емульсій. Важливим завданням також залишається пошук шляхів зниження в'язкості шляхом зміни характеристик дисперсної фази за рахунок, наприклад, змішуванням смол. Подібні рішення були використані для покращення реологічних властивостей полімерів [278].

Для досліджень було обрано зразки важких кам'яновугільних смол, відібраних після проміжних механізованих освітлювачів перед другою стадією відстоювання. В результаті послідовного відбору проб були отримані три смоли з трьох коксових батарей, які були порівнянні за вмістом твердої і водно-дисперсної фаз. У таблиці 4.35 наведені результати визначень основних показників якості.

Таблиця 4.35 – Характеристика досліджуваних смол

Показники		P1	P2	P3
Густина при 25 °C, г/дм ³		1279	1300	1354
Масова частка води, %		23	21	19
Масова частка речовин, у перерахунку на безводну смолу, %, нерозчинних	у толуолі (TI)	33,7	32,8	35,3
	у хіноліні (QI)	31,3	30,0	34,0
Масова частка золи, у перерахунку на безводну смолу, %		0,25	0,17	0,18

Тип отриманих емульсій та гранулометричний склад речовин QI визначали на мікроскопі "Neofot" у відбитому світлі та на скануючому оптичному мікроскопі Jeol JSM 840. Реологічні характеристики визначали на ротаційному віскозиметрі Brookfield DV2T

Виходячи з надзвичайно високих значень вмісту нерозчинних у хіноліні та толуолі речовин, що в декілька разів перевищують нормативні значення, отримані

зразки кам'яновугільних смол мали безсумнівні ознаки піролізу твердих летких продуктів коксування. Такий високий вміст води в зразках також зовсім не характерний для технологічних смол з низьким ступенем піролізу. Результати динамічного вимірювання в'язкості зразків при різних температурах наведені на рисунку 4.8.

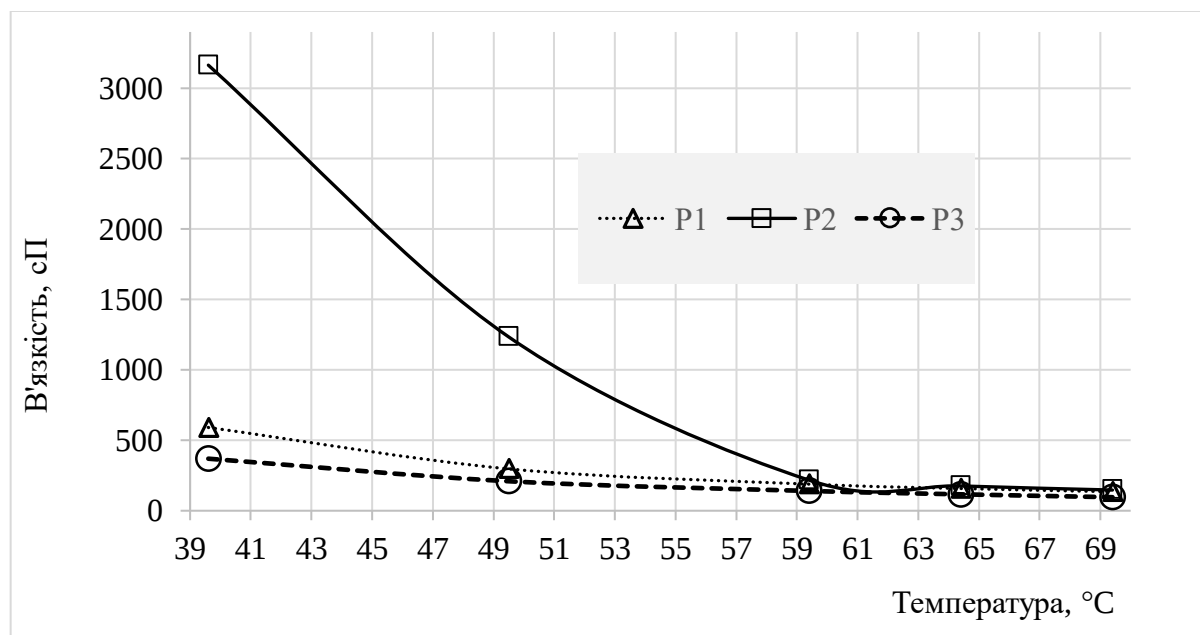


Рисунок 4.8 – Залежність в'язкості зразків смол з приблизно однаковим вмістом нерозчинних у хіноліні речовин і приблизно однаковим вмістом води

В'язкість зразка смоли P2 значно перевищує в'язкість інших зразків, особливо при низьких температурах, що важливо в практиці перекачування в умовах холодного навколишнього середовища. Взагалі, чутливість в'язкості до температури залежить також від хімічного складу вуглеводнів і механізму міжмолекулярної взаємодії, кількості атомів вуглецю в молекулах, розгалуженості молекули, наявності полярних функціональних груп. Для зразка кам'яновугільної смоли важко виміряти власну в'язкість дисперсійного середовища; в загальному випадку в'язкість вуглеводнів зростає зі збільшенням молекулярної маси (або температури кипіння), для поліциклічних ароматичних вуглеводнів в'язкість

зростає зі зростанням числа циклів в молекулі. Таким чином, в'язкість смол з більш високою густиною і ступенем піролізу збільшується.

Як вже зазначалося вище, наявність дисперсної фази, а саме крапель води і частинок, нерозчинних у хіноліні, також є причиною збільшення в'язкості кам'яновугільних смол. Для порівняння, в'язкість смоли з вмістом QI 8,0 % не перевищувала 95 сП за порівнянних умов [263]. Внесок розподілених крапель води у смоли для температури 40 °С можна оцінити, використовуючи існуючу експоненціальну залежність [279]:

$$\eta_e = \eta_t \times e^{4,58\varphi}, \quad (4.19)$$

де: η_e – в'язкість емульсії (мПа*с) з об'ємною часткою води, φ ;

η_t – в'язкість безводної смоли, мПа*с.

Згідно з наведеними даними, у випадку, що розглядається, обводнена кам'яновугільна смола, порівняно з безводною, збільшує свою в'язкість у 2,3-2,9 рази (40 °С). Якщо розглядати досліджувані смоли як суспензії, то за формулою Ейнштейна [280] об'ємна концентрація наповнювача суспензії збільшує її в'язкість (μ_s):

$$\mu_s = \mu_l \times (1 + 2,5\varphi), \quad (4.20)$$

де: μ_l – в'язкість суцільної фази.

Залежність (4.20) справедлива для нерозбавлених систем з вмістом наповнювача (φ) менше ніж 10%. Для розглянутого випадку для кам'яновугільної смоли з таким високим вмістом нерозчинних у хіноліні речовин 30–34% формула непридатна. Існують дані для кам'яновугільного пеку про залежність в'язкості кам'яновугільного пеку від вмісту нерозчинних у толуолі речовин [241], однак така залежність для кам'яновугільного пеку не може бути використана через вираз в'язкості суцільної фази пеку через температуру розм'якшення.

Як впливає з рисунку 4.8, кожен зразок смоли підпорядковується власній залежності динамічної в'язкості від температури, тому різниця у в'язкості не може

бути пояснена в концепції концентрації дисперсних частинок емульсії (або суспензії). Всі представлені залежності можуть бути з достатньою точністю апроксимовані в досліджуваному діапазоні температур (t) степеневими функціями у вигляді:

$$\eta = A/t^n, \quad (4.21)$$

де: A і n – параметри степеневі залежності.

Результати обробки залежності «в'язкість/температура» для зразків смол наведено в таблиці 4.36.

Таблиця 4.36 – Степенева залежність в'язкості зразків смоли від температури

Показники	Зразки смол		
	P1	P2	P3
Коефіцієнт детермінації залежності (4.21), R^2	0,995	0,980	0,999
Константа A	$9,0 \times 10^6$	$1,0 \times 10^{13}$	$2,0 \times 10^6$
Показник степені n	2,63	5,95	2,37
при температурі 60–70 °C			
R^2	0,9998	0,9996	0,9991
A	$1,0 \times 10^6$	$6,0 \times 10^6$	$3,0 \times 10^6$
n	2,16	2,50	2,44

Порівняння представлених степеневих залежностей показує, що в'язкість зразків має порівнянну чутливість до температури в області 60–70 °C. При зниженні температури у зразка P2 спостерігається зростання показника степені n при змінній t , що свідчить про значне підвищення температурної чутливості в'язкості смол.

Залежність похідної $d\eta/dt$ від в'язкості η , отримана в результаті диференціювання формули (4.21) відносно температури, графічно представлена на рисунку 4.9.

Вважається [281], що розраховані точки на графіку повинні лежати на одній прямій, якщо залежність в'язкості від температури має термофлуктуаційний

характер, тобто течія рідини відбувається за рахунок розриву зв'язків між елементами потоку з підвищенням температури.

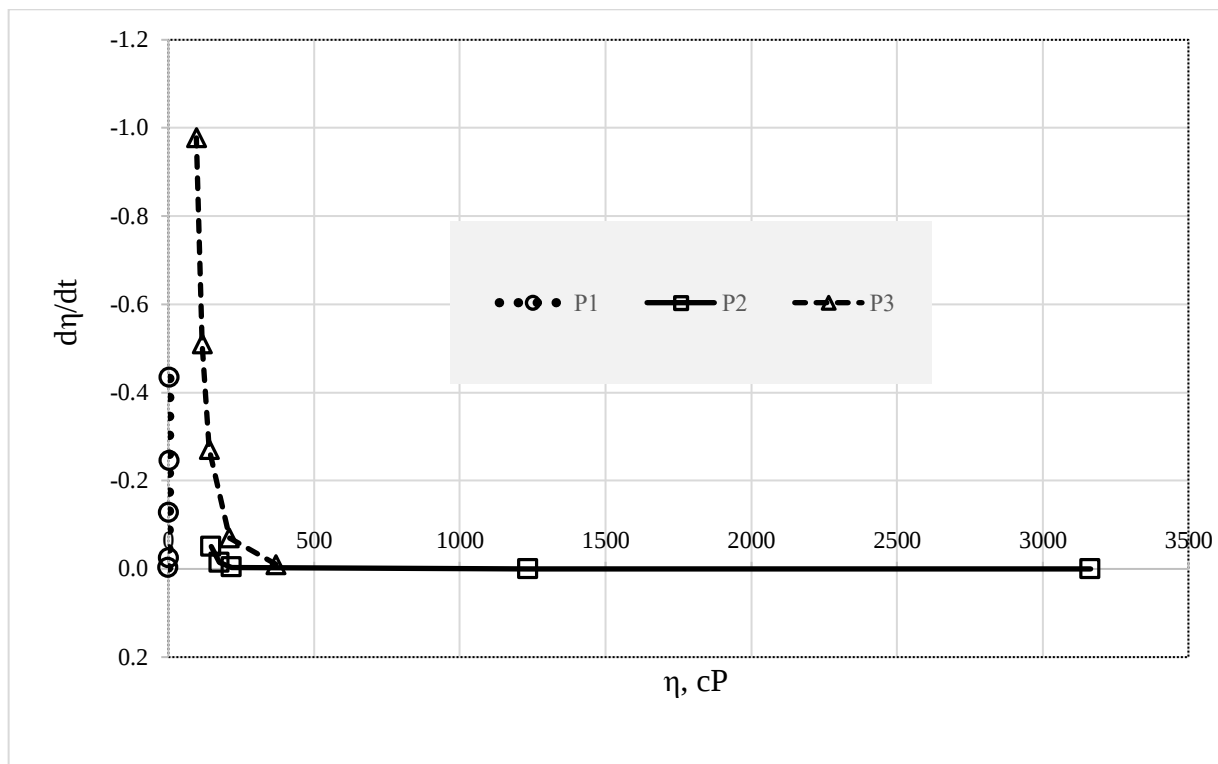


Рисунок 4.9 – Залежність похідної $d\eta/dt$ від в'язкості

Аналізуючи отримані залежності, видно, що точки для зразків P1 і P3 лежать на прямій з коефіцієнтом детермінації 0,54 і 0,58, а точки для зразка P2 тільки з коефіцієнтом 0,25. Отже, залежність в'язкості від температури, особливо для зразка P2, має інший характер, ніж реологія мінеральних масел [250]. На відміну від них досліджувані смоли містять дисперсну фазу: воду і частинки, нерозчинні в толуолі і хіноліні. Але, оскільки вміст води і нерозчинних частинок одного порядку, мабуть, наявність дисперсної фази з різними характеристиками в досліджуваних смолах є причиною нелінійності залежності $d\eta/dt = f(\eta)$.

Оцінити характер течії смол в точці їх переходу з неструктурованої системи в структуровану можна шляхом визначення температури точки зламу прямолінійної залежності $\lg \eta = f(10^3/T)$. На рисунку 4.10 наведено залежність в'язкості смол від температури у відповідних координатах, а в таблиці 4.37 – температури перегину отриманих функцій.

Найбільший злам спостерігається двічі для зразка смоли P2, а смоли P1 і P3 мають незначний перехід при одній і тій же температурі. Наявність зламів лінійної залежності $\lg\eta=f(10^3/T)$ пояснюється зміною енергії активації в'язкої течії, імовірно, в результаті структурних змін, пов'язаних з ослабленням зв'язків між дисперсними частинками в смолах.

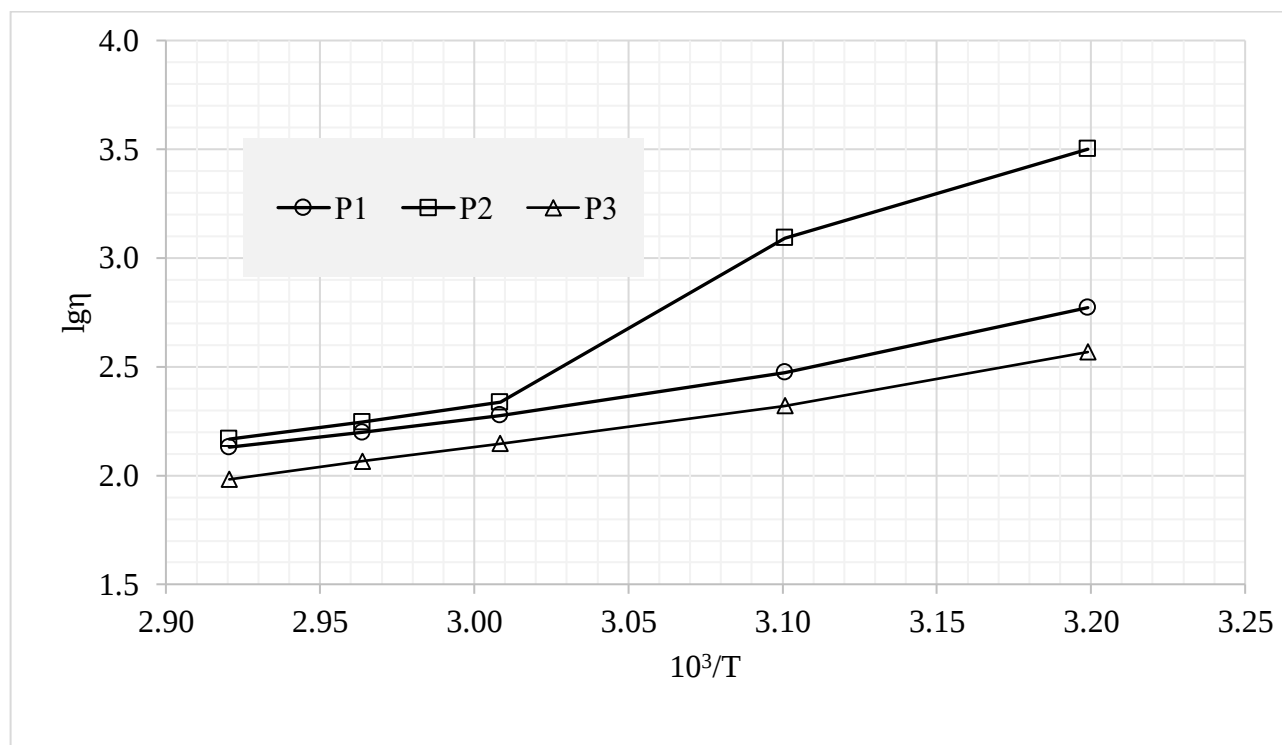


Рисунок 4.10 – Залежність в'язкості смоли від температури в координатах формули Арреніуса $\lg\eta=f(10^3/T)$ для визначення точки зламу

Таблиця 4.37 – Характеристика точок зламу функції $\lg\eta=f(10^3/T)$

Зразки смоли	Температура переходу структурованої системи в неструктуровану, °C	
P1	49,5	-
P2	59,4	49,5
P3	49,5	-

При цьому енергія таких зв'язків була значно вищою для зразка P2, що підтверджується результатами розрахунку енергії активації (табл. 4.38), яку визначали з трансформованої залежності Френкеля–Ейрінга (формула 4.15).

Таблиця 4.38 – Значення енергії активації в'язкої течії (кДж/моль) у відповідних точках зламу

Температурний інтервал, °С	Зразки смоли		
	P1	P2	P3
45–55	53,7	108,0	41,4
55–65	31,4	112,0	28,3

Як видно з даних, представлених в таблиці 4.38, для переходу системи в неструктурований стан потрібно значно менше енергії для зразків смол P1 і P3, хоча вміст дисперсної фази в трьох зразках смол є порівнянним. Отже, природа дисперсної фази має визначальний вплив на в'язкість досліджуваних смол, як це було раніше встановлено для кам'яновугільних пеків [241].

Характеристики гранулометричного складу твердих дисперсних частинок, нерозчинних у хіноліні, отримані на оптичному мікроскопі "Neofot" при збільшенні 1×250 разів, представлені в таблиці 4.39, а також на рисунку 4.11.

Як впливає з наведених зображень, отримані дані відносяться до агрегатів дисперсних частинок.

Таблиця 4.39 – Результати підрахунку нерозчинних у хіноліні частинок при збільшенні 250 разів

Показники	Зразки смоли		
	P1	P2	P3
Мінімальний діаметр, мкм	1,0	1,0	2,0
Максимальний діаметр, мкм	166	100	470
Середнє арифметичне діаметрів, D_N , мкм, $D_N = \Sigma(N \times d) / \Sigma N$	12,2	4,1	15,8
Середньоквадратичне відхилення	20,7	6,02	27,7
Середній об'ємний діаметр, мкм, $D_V = \Sigma(N \times d^4) / \Sigma(N \times d^3)$	135,15	82,05	449,02
Індекс полідисперсності: $P_D = D_V / D_N$	11,1	20,07	28,44
Питома міжфазна поверхня, мкм ⁻¹ , $S_s = 6 / D_N$	0,5	1,5	0,4

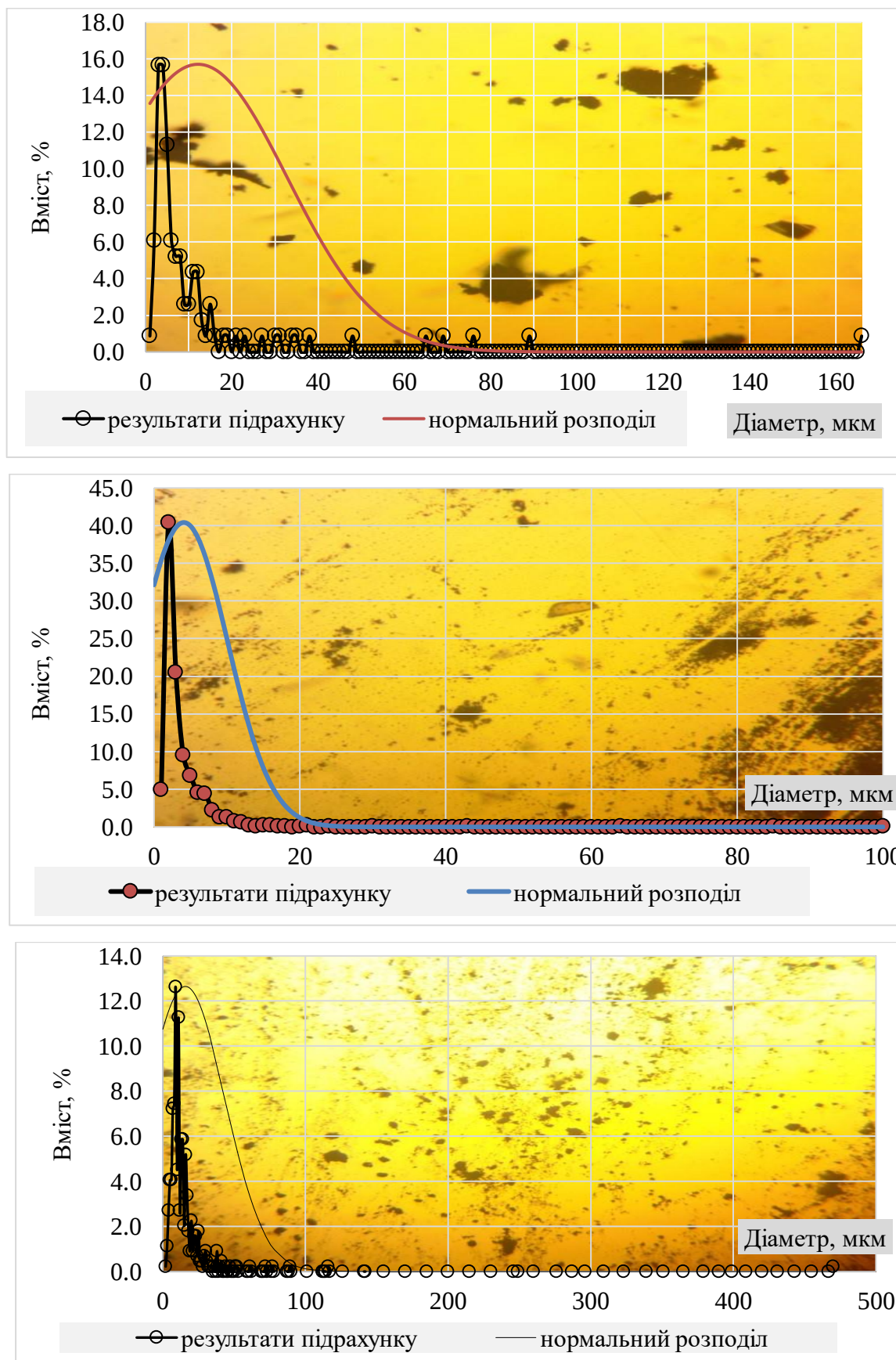


Рисунок 4.11 – Фотографії нерозчинних у хіноліні частинок та криві розподілу за розмірами, зразок P1 (верх), P2, P3 (низ), збільшення 1×250

Гранулометричний склад поодиноких частинок, нерозчинних у хіноліні, визначали за фотографіями (рисунк4.12). В таблиці 4.40 наведено результати обробки підрахунку розмірів частинок, а на рисунку 4.12 – характерні зображення зразків.

Таблиця 4.40 – Результати підрахунку частинок, нерозчинних у хіноліні, за допомогою електронного мікроскопа зі збільшенням 1×5000

	Зразки смоли		
	P1	P2	P3
Мінімальний діаметр, мкм	0,2	0,2	0,2
Максимальний діаметр, мкм	1,3	2,3	1,5
Середнє арифметичне діаметрів, D_N , мкм, $D_N = \Sigma(N \times d) / \Sigma N$	0,44	0,57	0,57
Середньоквадратичне відхилення	0,18	0,21	0,19
Середній об'ємний діаметр, мкм, $D_V = \Sigma(N \times d^4) / \Sigma(N \times d^3)$	0,71	0,99	0,78
Індекс полідисперсності: $P_D = D_V / D_N$	1,62	1,75	1,36
Питома міжфазна поверхня, мкм ⁻¹ , $S_s = 6 / D_N$	13,6	10,6	10,5

Результати показують, що досліджувані смоли з вмістом QI 30–34% мають поодинокі частинки приблизно однакового середнього діаметру (0,44–0,57 мкм). Однак ці дисперсні частинки утворюють агрегати, розмір яких корелює з характером течії досліджуваних зразків смол. Агрегування частинок, по всій видимості, відбувається зі збільшенням їх концентрації внаслідок інтенсифікації процесів піролізу парів смоли в підсклепінному просторі коксової камери.

Утворені агрегати, які відносяться в основному до тонкодисперсних (до 20 мкм) систем, впливають на реологічну поведінку смоли. За аналогією з кам'яновугільними смолами [270], гранулометричний склад проби дисперсних твердих частинок смоли P2 на 80% представлений класами 1–5 мкм, що суттєво відрізняється від проб P1 і P3 (2–13 і 3–17 мкм відповідно).

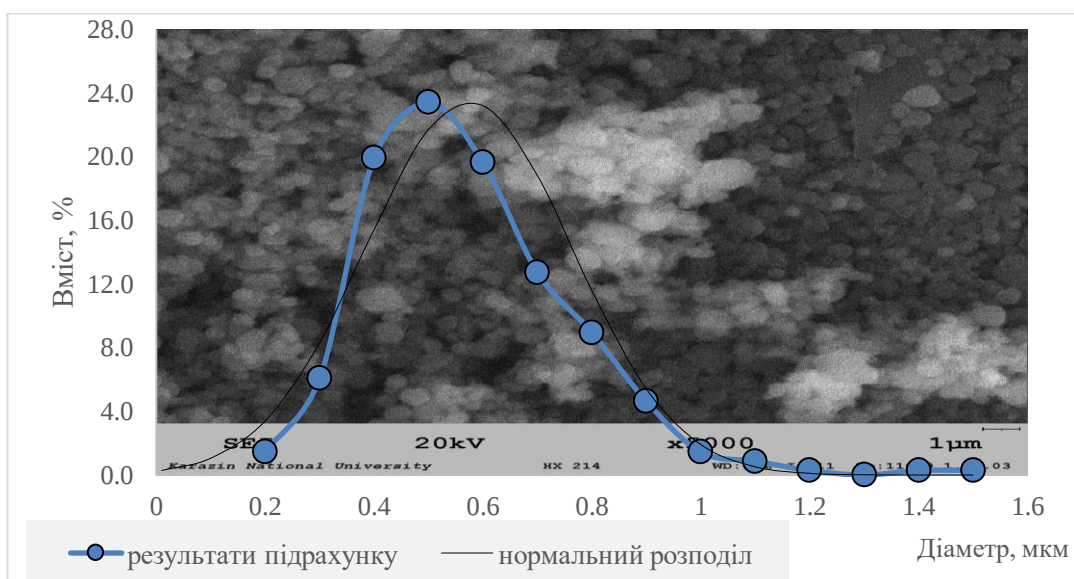
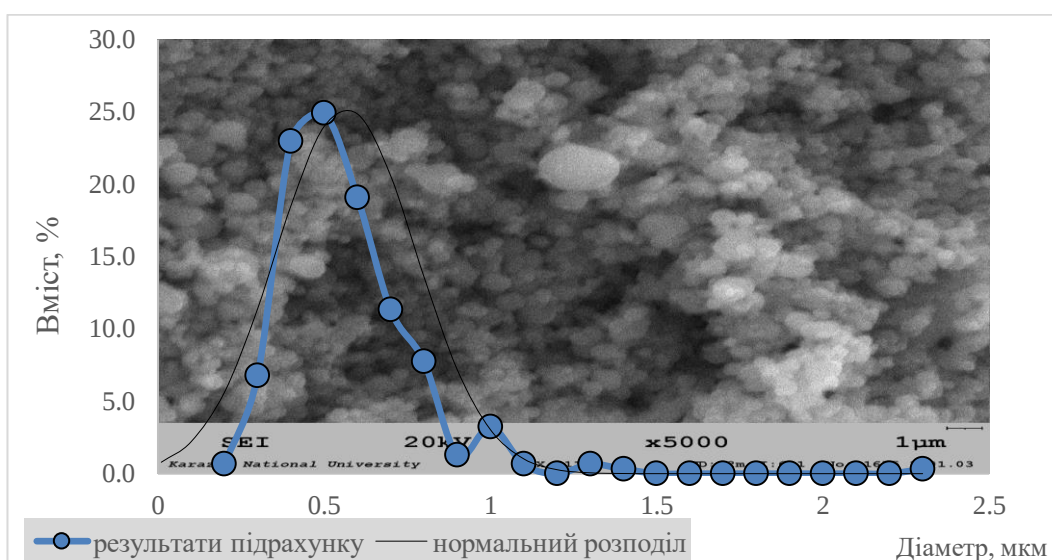
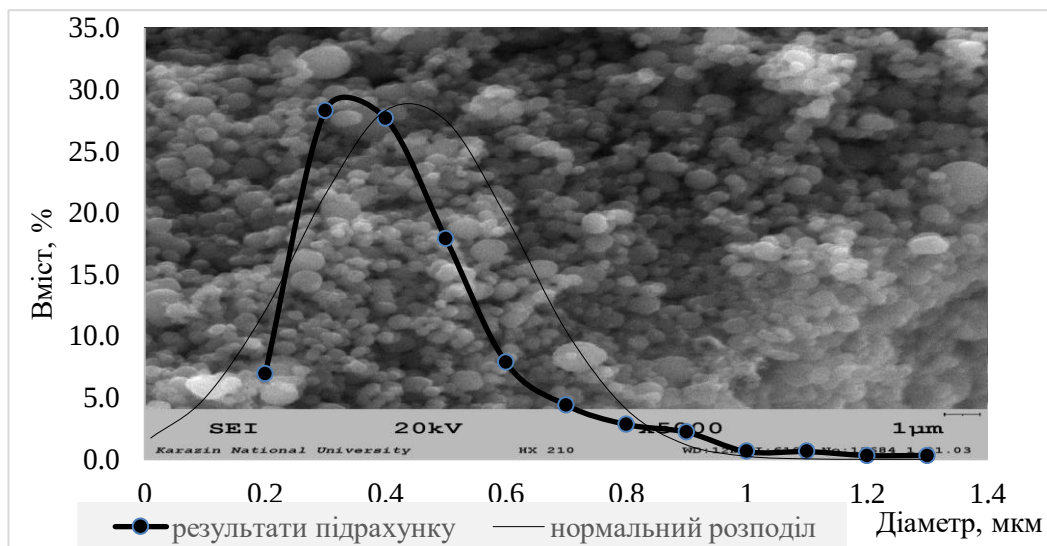


Рисунок 4.12 – Фотографії нерозчинних у хіноліні частинок та криві розподілу за розмірами, зразок P1–P3, збільшення 1×5000

Незважаючи на однакову концентрацію нерозчинних у хіноліні частинок, їх агрегатні діаметри в досліджуваних зразках суттєво відрізняються: смола Р2 має найменші агрегати і найвищу в'язкість. Смола Р3, навпаки, має найбільші агрегати і найнижчу в'язкість. Це твердження узгоджується з теоретичними уявленнями про в'язкість суспензій. Зменшення розмірів твердих частинок в суспензії збільшує їх кількість, при цьому зростає ступінь взаємодії між частинками. Взаємодія, що виникає при цьому, ускладнює течію рідини і її в'язкість зростає.

Мірою дисперсності є питома міжфазна поверхня (S_s), тобто відношення сумарної поверхні крапель до їх загального об'єму. Ця величина у високов'язких смолах найбільша, що є наслідком збільшення ступеня взаємодії між агрегатами з високою питомою поверхнею. Показник полідисперсності (P_D) характеризує ширину функції розподілу частинок і являє собою відношення середнього діаметра частинок до середнього діаметра частинок в суспензії. Для структурованих систем ця величина становить менше 2 одиниць [209].

Показник полідисперсності максимальний для нев'язкої смоли, що узгоджується з наявними даними про те, що в'язкість зменшується зі збільшенням ширини кривої гранулометричного складу і мінімальна для бімодального розподілу [282].

Проаналізувати розмір агрегатів твердих дисперсних частинок під мікроскопом можна безпосередньо в зразку смоли в суміші з таким сильним розчинником, як хінолін. Однак агрегати розпадаються на більш дрібні одиниці, і несподівано в хіноліновому розчині смоли Р2 виділилася вода (рисунок 4.13).

Причиною цього явища може бути більш висока міжфазна поверхня твердих дисперсних частинок зразка Р2 ($1,5 \text{ мкм}^{-1}$) проти $0,4\text{--}0,5 \text{ мкм}^{-1}$ для зразків Р1 і Р3. Це призвело до зменшення в'язкості дисперсійного середовища, послаблення бронювального шару навколо крапель і переходу блокуючих твердих дисперсних частинок в дисперсійне середовище.

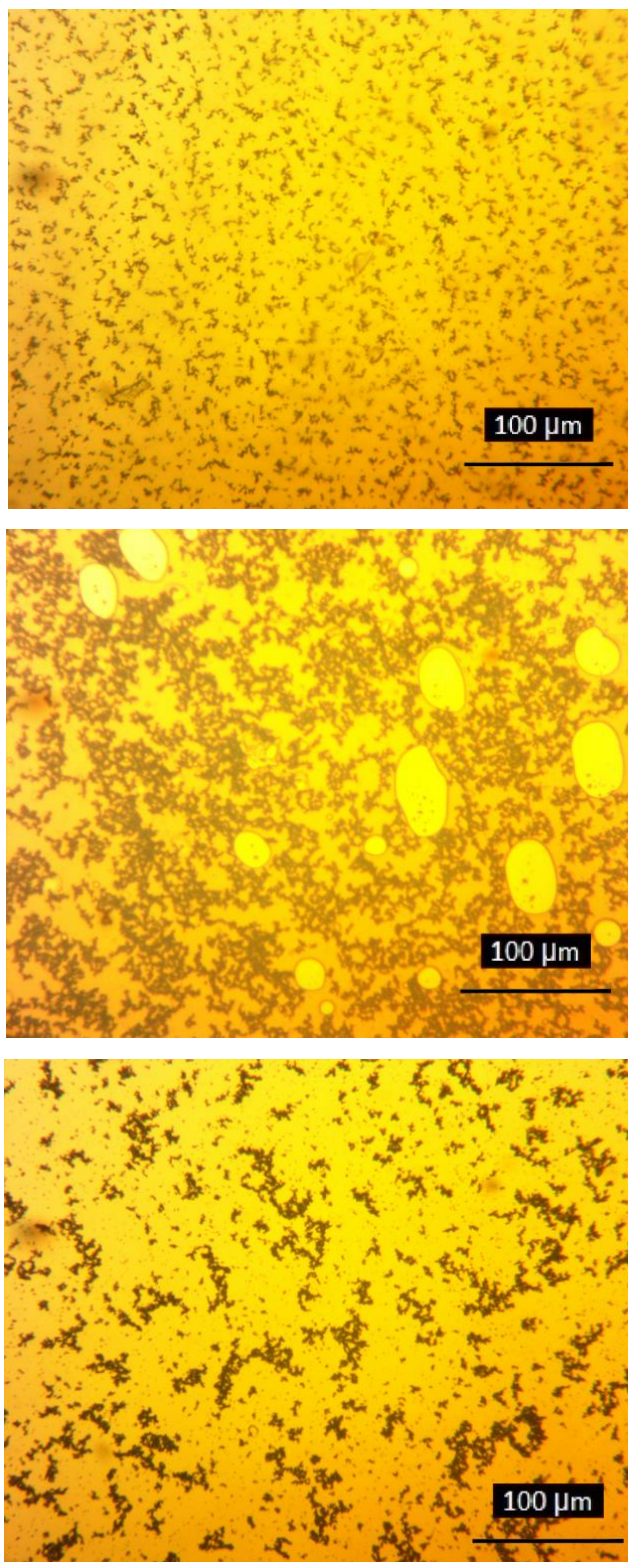


Рисунок 4.13 – Зображення суміші зразків смол з хіноліновим розведенням під оптичним мікроскопом, збільшення 1×250 (зверху P1, в центрі P2, знизу P3)

Імовірно, існує існування міцних зв'язків між великими агрегатами речовин QI, які протидіють такому полярному розчиннику, як хінолін, і не дають

змоги послабити бронюючий шар та ініціювати коалесценцію крапель. Очевидно, більші агрегати утворюють навколо крапель води міцніший броньовий шар, ніж менші. Явище самоагрегації нерозчинних у хіноліні речовин виникає за рахунок зв'язків між функціональними групами, які знижують полярність утворених агрегатів [103].

Для визначення поведінки твердих дисперсних частинок при зміні властивостей суміші змішували смоли з найменшим і найбільшим розмірами агрегатів (P2 і P3). В таблиці 4.41 наведені відповідні виміряні значення в'язкості.

Таблиця 4.41 – Порівняння в'язкості смол при швидкості зсуву 186 c^{-1} і при $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Номер експерименту	Вміст зразка смоли у суміші, %		В'язкість, мПа*с
	P2	P3	
1	100	0	217
2	0	100	140
3	80	20	219
4	50	50	225

Додавання більш в'язкої смоли (P2) до менш в'язкої (P3) не призводило до суттєвої зміни вимірних значень. Слід зазначити, що при меншій швидкості зсуву різниця у в'язкості сумішей більш суттєва, згідно з [283] вплив гранулометричного складу дисперсної фази на в'язкість суміші при високій швидкості зсуву мінімальний.

Однак в досліді № 3 при вимірюванні в'язкості на ротаційному віскозиметрі відбулося виділення води, що, скоріш за все, пов'язано зі зміною гранулометричного складу твердої дисперсної фази. При змішуванні смол з однаковою концентрацією, але різнорідними твердими дисперсними речовинами відбувається збільшення індексу полідисперсності суміші, що є показником зниження структурованості системи. Послаблення структурованості суміші сприяє злиттю крапель води і подальшому частковому зневодненню. Очевидно,

при змішуванні смол з різним гранулометричним складом речовин QI в певному співвідношенні порушується ступінь структурованості та асоціації агрегатів.

Можливою причиною утрудненого відстоювання високопіролізованих смол є не тільки висока концентрація твердої дисперсної фази і висока в'язкість суцільної фази, але і збільшення ступеня агрегації речовин QI. Останні утворюють навколо крапель води більш міцний бронюючий шар, що володіє меншою змочуваністю, ніж дрібні агрегати.

За аналогією з процесами утворення електродних пеків в реакторах повітряного дуття можна припустити, що при піролізі парів смоли в підсклепінному просторі коксової камери в умовах теплового нагріву при нестачі атмосферного кисню утворюються великі агрегати. Утворення дрібних агрегатів, навпаки, не вимагає тривалого теплового впливу, а відбувається в більш термодинамічно сприятливих умовах окислювального піролізу.

Встановлено суттєвий вплив гранулометричного складу агрегатів речовин QI на в'язкість смол з однаковим вмістом твердих дисперсних речовин та емульгованої води. Аналогічно відомим дисперсним системам, збільшення в'язкості кам'яновугільних смол з високим ступенем піролізу обумовлено наявністю більш дрібних агрегатів при однакових розмірах одиничних частинок QI.

Для зразків смол з великими агрегатами дисперсних речовин перехід системи в неструктурований стан вимагає значно меншої кількості енергії активації в'язкої течії, хоча вміст дисперсної фази в трьох зразках смол є порівнянним. Розмір дисперсної фази має визначальний вплив на в'язкість досліджуваних зразків, як це було раніше встановлено для кам'яновугільних пеків.

Великі агрегати утворюють навколо крапель води більш міцний броньовий шар, ніж дрібні. Швидше за все, між великими агрегатами нерозчинних у хіноліні речовин виникають більш міцні зв'язки, які протидіють такому полярному розчиннику, як хінолін.

При змішуванні смол з однаковою концентрацією, але різнорідних твердих дисперсних речовин відбувається збільшення показника полідисперсності суміші,

що призводить до порушення ступеня структурування і асоціації агрегатів. В кінцевому підсумку це полегшує коалесценцію крапель води і призводить до часткового зневоднення [284].

Висновок за розділом 4

Для зневоднення кам'яновугільної смоли шляхом реагентної обробки в'язкість дисперсійного середовища має ключове призначення. Підвищені її значення для надважких смол високого ступеню піролізу перешкоджають коалесценції крапель, дифузії деемульгатора до межі розділу фаз, осадженню твердих включень, які є згущувачами та емульгаторами, тощо. Тож вивчення залежності в'язкості від температури та інших засобів її пониження дозволяє вирішувати проблеми зневоднення, знесолення і знезолення смоли. Для обґрунтування температурного інтервалу реагентного зневоднення кам'яновугільної смоли необхідно вимірювати або прогнозувати значення в'язкості такої надскладної системи як кам'яновугільна смола, за деякими даними [210], температура обробки емульсій деемульгатором повинна бути нижче 4 мм²/с.

Абсолютні значення коефіцієнтів наявних лінійних залежностей логарифма в'язкості смоли від температури зростають зі збільшенням ступеня її піролізованості. Вільний член залежності відображає "початковий" рівень в'язкості поза температурною залежністю, коефіцієнт при змінній температурі у формулі відображає чутливість в'язкості кам'яновугільної смоли до температурних змін. Зі зростанням молекулярної маси смоли, абсолютні значення коефіцієнтів зростають, це зростання при підвищенні ступеня конденсованості ароматичних речовин вище зростання коефіцієнтів для алкіл-похідних відповідної залежності. Збільшення абсолютних значень коефіцієнтів залежностей логарифма в'язкості від логарифма температури відображають насамперед збільшення ступеня конденсованості ароматичних молекул смоли і молекулярної маси. Таким чином, при підвищенні ступеня піролізованості кам'яновугільних смол зростання

в'язкості дисперсійного середовища її системи відображає зріст ступеня конденсованості молекул.

Залежність Корнеліссена-Уотермана, яка була розроблено для смол і пеків, відрізняється присутністю показника ступеня, який раніше для кам'яновугільної смоли був прийнятий рівним 5. Однак, підбір коефіцієнтів залежності показав, що її значення в досліджуваному діапазоні питомих ваг смоли змінюються пропорційно густині з високим коефіцієнтом детермінації. Аналогічну форму має кореляційна формула Мехротри, у якому показник ступеню залежить від молекулярної маси та ступеню конденсованості ароматичних молекул. Зменшення коефіцієнта x у залежності Корнеліссена-Уотермана зі збільшенням ступеня піролізу відображає зростання ступеня конденсації ароматичних кілець в речовинах кам'яновугільної смоли та підвищення середньої молекулярної маси.

Уперше показано принципову застосовність формули DIPPR 101 для визначення температурної залежності в'язкості кам'яновугільної смоли в широкому інтервалі питомих ваг і визначено відповідні коефіцієнти цієї залежності. Порівняння коефіцієнтів формули DIPPR 101 для індивідуальних ароматичних класів сполук і кам'яновугільної смоли дало змогу трактувати характер зміни в'язкості смоли залежно від питомої ваги. Коефіцієнт A формули вказує на рівень в'язкості речовини незалежно від температури; за значенням коефіцієнта A найближчими класами сполук є алкіл похідні нафталіну та феноли. Однак за ступенем зміни в'язкості в залежності від температури (коефіцієнт B) кам'яновугільна смола не має близьких аналогів серед розглянутих класів ароматичних сполук. Це свідчить про унікальну здатність компонентів кам'яновугільної смоли утворювати і руйнувати структурні одиниці потоку під впливом кінетичної енергії тепла. Мабуть, це пов'язано з різною полярністю і здатністю поляризуватися численних ароматичних речовин кам'яновугільної смоли, які утворюють велику кількість міжмолекулярних зв'язків багатоманітної міцності, які послідовно руйнуються з підвищенням температури.

Кам'яновугільна смола з високим ступенем піролізу має найнижчу передбачуваність рівня в'язкості та її температурну залежність. Найвищі значення

AARD для розглянутих залежностей найчастіше відносяться до зразків кам'яновугільних смол з питомою вагою вище $1,19 \text{ г/см}^3$. Температурна залежність в'язкості важких смол більш індивідуальна і вимагає підбору параметрів наявних моделей в конкретному випадку.

При додаванні холодильникової смоли до газозбірникової найбільші перевищення розрахункових даних над виміряними спостерігаються при додаванні 10 % холодильникової смоли при 55–65 °С. В цій точці мінімальна енергія активації в'язкісної течії є мінімальною так як відбувається розукрупнення і розчинення наявних структур та перехід системи в менш структурований стан. У таких системах швидкість руху кожної частинки менше залежить від положення і швидкості інших частинок. Отримані розрахункові величини енергії активації в'язкісної течії підтверджують не випадковий характер відхилень експериментальних даних від розрахункових за формулами Арреніуса, Кендалль–Монро та Рефутаса. Можливо, це пов'язано також зі збільшенням об'єму дисперсійного середовища за рахунок збагачення нафталіном, що є високо розчинним компонентом.

Найвищу значущість для використання прогнозування в'язкості високопіролізованої смоли при додаванні антраценової фракції має також формула Ледерера–Регерса. При додаванні антраценової фракції до смоли нахил кривих "в'язкість/температура" для сумішей став більш пологим, ніж для смоли, тому додавання антраценової фракції істотно знижує в'язкість смоли особливо за знижених температур. При цьому, на відміну від системи "газозбірникова смола – холодильникова смола", значення параметра α формули Ледерера–Регерса вищі за нижчих температур визначення. Це може бути пов'язано з розукрупненням агрегатів, нерозчинних у хіноліні, за рахунок дії антраценової фракції, що прискорюється зі зростанням температури. Поява дрібних агрегатів, нерозчинних у хіноліні, призводить до певного підвищення в'язкості, про що свідчить більш полого частина температурної залежності сумішей, ніж та, що прогнозується за формулами Грюнберга–Ніссана і Ледерера–Регерса. Цей факт має важливе значення для процесу зневоднення смоли, оскільки знижує міцність структурної

плівки навколо крапель води, створеної агрегатами нерозчинних у хіноліні речовин високопіролізованих смол.

Внесення нафталіну сприяє розведенню смоли і в'язкість знижується. Добавка антрацену, як малорозчинного в органічних розчинниках і фракціях кам'яновугільної смоли, призводить до підвищення в'язкості системи. Така реологічна поведінка смоли під час додавання нафталіну й антрацену має свої аналогії в поведінці індивідуальних ароматичних речовин та їх сумішах.

Отримані емпіричні константи формули Вальтера (K_1 і K_2) мають мінімальні значення в області добавки нафталіну 10г/100 г смоли та максимальні при добавці 5 % антрацену до кам'яновугільної смоли. У останньому випадку збільшення розрахункового значення E_a означає перехід системи в більш структурований стан. Схожі залежності спостерігаються для констант формули Корнеліссен–Уотермана: при додаванні 10–15 % нафталіну встановлено мінімальні значення коефіцієнтів A і B . У цьому випадку мінімум E_a , пов'язаний з оптимальною кількістю внесеного нафталіну для розчинення структурних одиниць течії. Подальше підвищення добавки, можливо, викликає утворення нових локалізованих просторових структур за участю внесеного нафталіну, хоча в'язкість системи завдяки збільшенню об'єму дисперсійного середовища при цьому продовжує знижуватися. Практичне значення для поліпшення зневоднення мають мінімуми E_a в області температур відстоювання смол (40–60 °C) за додавання нафталіну 15 г/100 г смоли за рахунок добавки смол або фракцій, що містять нафталін. Це пояснює істотне поліпшення відстоювання смоли при внесенні збагаченої нафталіном смоли холодильникового циклу.

В'язкість високопіролізованих смол обумовлена збільшенням їх не тільки молекулярної маси, але і вмісту та характеру агрегації дисперсних частинок. Встановлено, що для однакових за густиною та вмістом твердої і водно-дисперсної фаз зразках важких кам'яновугільних смол, зразки, що мають найменші за розміром агрегати речовин, нерозчинних у хіноліні, мають і найвищу в'язкість. Встановлено відмінності реології смоли з найменшими за розміром агрегатами речовин, нерозчинних у хіноліні. Вона характеризується суттєвим

зростанням показника степеню n при температурі у відповідній залежності в'язкості, що свідчить про значне підвищення температурної чутливості.

Розраховані точки на графіку залежності похідної $d\eta/dt$ від в'язкості для смол з крупними агрегатами нерозчинних у хіноліні більш впорядковані та наближаються до прямої лінії. Це свідчить, що залежність їх значень в'язкості від температури має термофлуктуаційний характер, тобто течія рідини відбувається за рахунок розриву зв'язків між елементами потоку з підвищенням температури. Інший характер течії має смола з найменшими за розміром агрегатами речовин, нерозчинних у хіноліні, для якої залежність $d\eta/dt = f(\eta)$ нелінійна. Це можна пояснити впливом посиленої взаємодії між більш меншими частинками при зростанні їх чисельності. Температура переходу структурованої системи в неструктуровану для такої смоли також на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ вища ніж для зразків з крупними агрегатами речовин, що нерозчинні у хіноліні. Значення енергії активації в'язкої течії (кДж/моль) у температурному інтервалі $55\text{--}65\text{ }^{\circ}\text{C}$ для зразка смоли з найменшими за розміром агрегатами речовин, нерозчинних у хіноліні, також значно вища (112 кДж/моль проти 28–31 кДж/моль). Отже, для переходу системи в неструктурований стан потрібно значно менше енергії для зразків смол з крупними агрегатами, хоча вміст дисперсної фази в зразках смол є порівнянним.

Встановлено, що при змішуванні смол з різним гранулометричним складом речовин нерозчинних у хіноліні, в певному співвідношенні порушується ступінь структурованості та асоціації агрегатів. Послаблення структурованості системи сприяє злиттю крапель води і подальшому частковому зневодненню. Це наводить нас на погляди, що можливою причиною утрудненого відстоювання високопіролізованих смол є не тільки висока концентрація твердої дисперсної фази і висока в'язкість суцільної фази, але і збільшення ступеня агрегації речовин, нерозчинних у хіноліні.

РОЗДІЛ 5 НАУКОВІ ОСНОВИ РЕАГЕНТНОГО РУЙНУВАННЯ ЕМУЛЬСІЙ ТИПУ «ВОДА У КАМ'ЯНОВУГІЛЬНІЙ СМОЛІ»

5.1 Вибір та особливості використання деемульгатора "ПМ" для зневоднення емульсій кам'яновугільної смоли

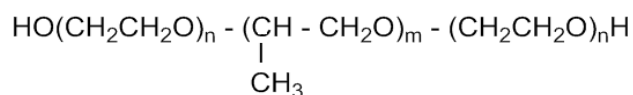
5.1.1 Характеристика поверхневої активності

Найбільш широко застосовуваним методом руйнування емульсій на основі кам'яновугільної смоли є гравітаційне відстоювання при температурі до 70–80 °С. Одним із найефективніших методів інтенсифікації власне гравітаційного відстоювання є застосування деемульгаторів, іншими словами такий процес називають реагентним способом руйнування емульсій. Треба ще раз відзначити роль підвищення температури, унаслідок сильної схильності до впливу температури в'язкість дисперсійного середовища смоли знижується, так само як і міцність в'язкої оболонки стабілізаторів навколо дисперсних крапель води.

Складність технології руйнування водосмоляних емульсій полягає в необхідності одночасного врахування значної кількості непостійних параметрів. До них належать: компонентний склад смоли, ступінь її обводненості, температурний режим відстоювання, фактори, що стабілізують емульсію, її в'язкість, густина тощо. Крім того, існує необхідність індивідуального підбору хімічних реагентів-деемульгаторів з урахуванням їхньої вартості, а також засобів, що знижують в'язкість емульсії, з одночасним коригуванням їхніх дозувань залежно від зміни умов.

Як деемульгатори зворотних емульсій у нафтовидобувній і нафтопереробній промисловості набули поширення неіоногенні реагенти на основі блок-сополімерів оксидів етилену і пропілену. Представником цього класу речовин є синтезований і вироблений в Україні деемульгатор нафтових емульсій "ПМ", розроблений під керівництвом Топільницького П.І. (ДУ Львівська

Політехніка") [180]. Він характеризується середньою молекулярною масою 3000–3600 а.о.м. і середньою молекулярною масою поліоксипропіленового блоку 1750–2200 а.о.м., структурна формула молекули наступна:



Для молекули з відношенням полі оксіетиленових блоків до поліоксипропіленових 91/9 і молекулярною масою 3212 а.о. $m=5$ і $n=33$, і, відповідно, для 85/15 і 3444 а.о. $m=9$ і $n=33$. На рис. 5.1 наведено фрагмент структури центральної гідрофобної частини молекули з $m=9$.

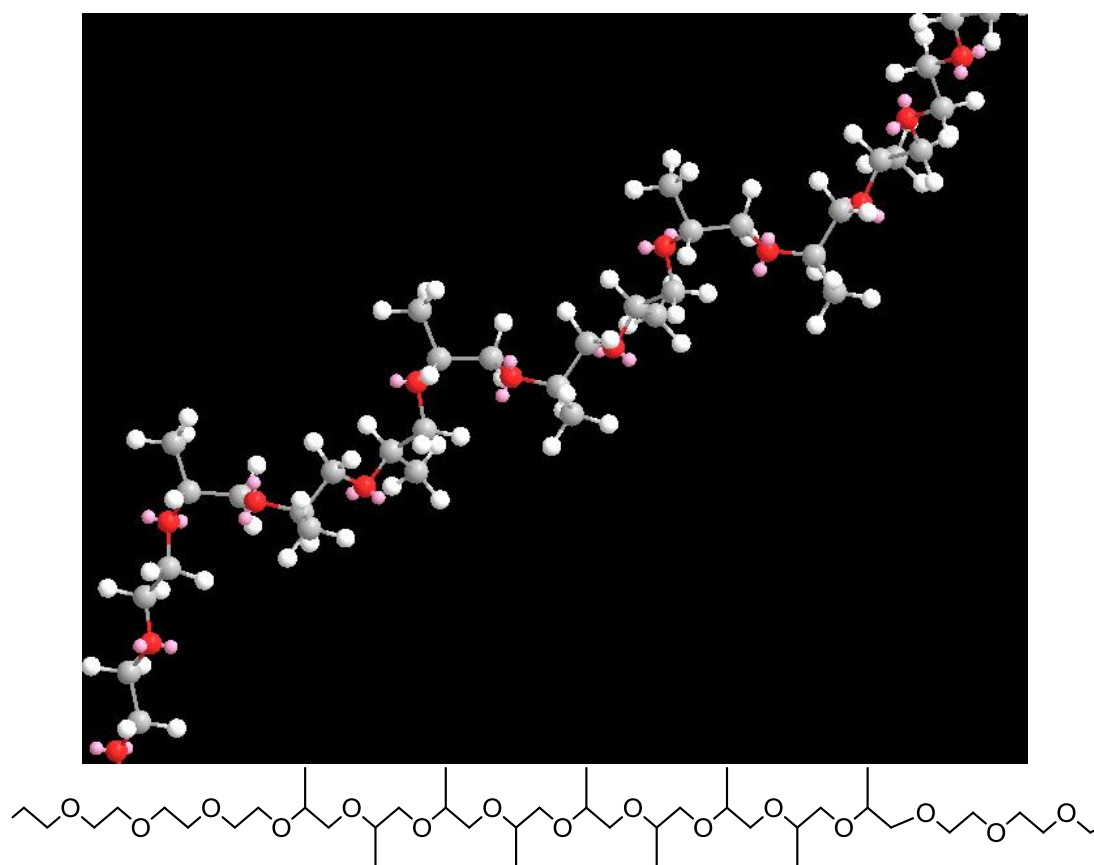


Рисунок 5.1 – Фрагмент структури молекули деемульгатора з $m=9$

Висока ефективність сполук такого типу обумовлена наявністю поліпропіленгліколю в якості гідрофобної поверхнево-активної частини. Змінюючи співвідношення молекулярних мас поліоксипропіленгліколю і

поліоксіетиленгліколю в макромолекулах блок – кополімерів можна отримати регулювати гідрофобно–гідрофільні властивості деємульгатору [96].

Аналогом цього деємульгатора є імпортований реагент "Проксанол 350–50", але для посилення його ефективності збільшили гідрофобність молекул блок-кополімеру, не впливаючи на його гідрофільні властивості. Це підвищило універсальність дії реагенту для суміші нафт, що переробляється в Україні, а питома витрата деємульгатора при цьому знизилася в 1,5–1,8 рази [96, 180]. Характеристика деємульгатора "ПМ" наведена в табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Деємульгатори "ПМ" виробництва ПАТ "Завод тонкого органічного синтезу "Барва"

Показники якості	Водорозчинний		Маслорозчинний	
	ПМ марка А	ПМ марка Б	ПМ 1441 А	ПМ 1441 Б
Зовнішній вигляд при 20 °С	Прозора або мутнувата рідина (від прозорого до світло-жовтого кольору)			
Температура посвітління 10 %-ного розчину деємульгатора ПМ у 5 %-ному розчині NaCl, °С	50–60	44–54	–	–
Кінематична в'язкість за 20 °С, сСт	40–70	65–85	12	10
Масова частка активної речовини, %	63–67	48–52	48–52	38–42
рН 2 %-ного водного розчину	6–8	6–8	–	–
Температура застигання, °С	-35	-35	-25	-30

Згідно нашої рекомендації деємульгатор "ПМ" був застосований для інтенсифікації відстоювання кам'яновугільної смоли у відділенні конденсації спочатку на двох вітчизняних КХП починаючи з 2010 року [265, 285].

Деємульгатори, як поверхнево-активні речовини, розподіляються між водною і вуглеводневою фазою, незважаючи на їхню приналежність до водо- або маслорозчинних марок. Водорозчинні марки "ПМ" мають вищий коефіцієнт розподілу у воді, а маслорозчинні деємульгатори – у вуглеводнях. Так як віджимні води направляються в цикл зрошення газозбірника, відсутність в них

поверхнево-активних речовин небажана. Окрім того, вміст смолистих речовин лімітується на рівні $0,55 \text{ г/дм}^3$, тому перевага повинна бути надана маслорозчинним.

Одним із методів оцінки залежності ефективності деемульгування від способу внесення реагенту є порівняння ізотерм міжфазного поверхневого натягу на межі розділу "смола–вода" [153, 286–288]. Деемульгатор має здатність концентруватися на поверхні розділу фаз. Мірою поверхневої активності деемульгатора є його здатність знижувати міжфазний натяг, у випадку, що розглядається, – на межі води зі смолою. Властивості міжфазної поверхні зумовлені вмістом речовин, що бронюють дисперсну фазу (мінеральних домішок, високомолекулярних сполук, нерозчинних у толуолі та хіноліні), які здатні адсорбувати на своїй поверхні деемульгатор. При цьому відбувається зміна змочуваності бронювальних речовин, що і переводить їх з межі розділу фаз в об'єм води або смоли. Місце бронювальних речовин на міжфазній поверхні займають поверхнево–активні деемульгатори, що спричиняє зниження міжфазного натягу.

Порівняння ізотерм міжфазного поверхневого натягу також може характеризувати спосіб внесення реагенту: у водну фазу або у вуглеводневу.

Для досліджень було обрано смолу з такою характеристикою: густина – 1135 кг/м^3 , вологість – 2,4 %, зольність – 0,08 %; масові частки нерозчинних у толуолі та хіноліні – відповідно 2,5 і 0,6 %. Як деемульгатори були взяті зразки виробництва "БАРВА": маслорозчинний "ПМ 1441 А" і водорозчинний "ПМ марка А". Останній під час розчинення у воді утворював прозорий водний розчин, а "ПМ 1441 А" – каламутні дисперсії.

Вимірювання міжфазного поверхневого натягу на межі розділу середовищ "кам'яновугільна смола–водний розчин (дисперсна суміш) деемульгатора" проводили оптичним методом "висячої краплі", формування краплі здійснювали на сталагмометрі СТ–3. Смола надходила зі шприца в калібровану голку, на кінці якої відбувалося формування і відрив краплі в середовищі водного розчину (дисперсної суміші) деемульгатора, що знаходиться в кюветі з оптичного скла.

Радіус кривизни краплі визначає тиск, що діє на краплю, що дає можливість визначити величину поверхневого натягу.

Для спостереження і фіксування геометричних розмірів висячої краплі використовували цифрову камеру із зовнішнім джерелом світла. Графічне зображення краплі обробляли за допомогою програмного забезпечення TourView. За співвідношенням геометричних параметрів краплі, визначених у пікселях, розраховували значення міжфазного поверхневого натягу (γ):

$$\gamma = \frac{\Delta \rho g d_e^2}{H}, \quad (5.1)$$

де: $\Delta \rho$ – різниця густини між фазами;

d_e – екваторіальний діаметр краплі;

g – прискорення вільного падіння;

$1/H$ – параметр краплі, що залежить від її форми.

Параметр $1/H$ визначається за спеціальними таблицями, виходячи з розрахунку величини $S = d_s/d_e$. У свою чергу, параметр d_s дорівнює діаметру краплі, вимірюваному на відстані d_e від основи краплі [153, 287–288].

Оцінку зміни характеристик водних розчинів і дисперсних сумішей деемульгаторів додатково проводили вимірюванням характеристик розчинів за допомогою мультипараметричного приладу MP551 (рН-метр/оксиметр/ОВП-метр/кондуктометр) і фотоелектроколориметра КФК–2.

Отримані значення міжфазного натягу лежали в інтервалі від 0,9 до 33,3 мН/м, причому мінімальні та максимальні значення можна було відрізнити навіть за зовнішнім виглядом крапель (рисунки 5.2–5.3).

Концентрація маслорозчинного деемульгатора у воді не перевищувала 12 г/дм³, тому що за вищою концентрацією він утворював пластівчасту суспензію, яка погано усереднюється у воді.

Порівняння вимірних значень з даними, отриманими для системи "нафта–вода" в присутності деемульгатора "Діссолван 4411" [286] показало зіставні

результати: міжфазний натяг знизився при введенні деемульгатора з 31,0 до 20,2 мН/м.



Рисунок 5.2 – Зображення краплі смоли в чистій воді (міжфазний натяг 33,3 мН/м)



Рисунок 5.3 – Зображення краплі смоли у водорозчинному "ПМ марка А" (міжфазний натяг 0,9 мН/м)

Результати обчислень міжфазного поверхневого натягу при внесенні деемульгаторів у воду і в смолу представлені на рисунку 5.4.

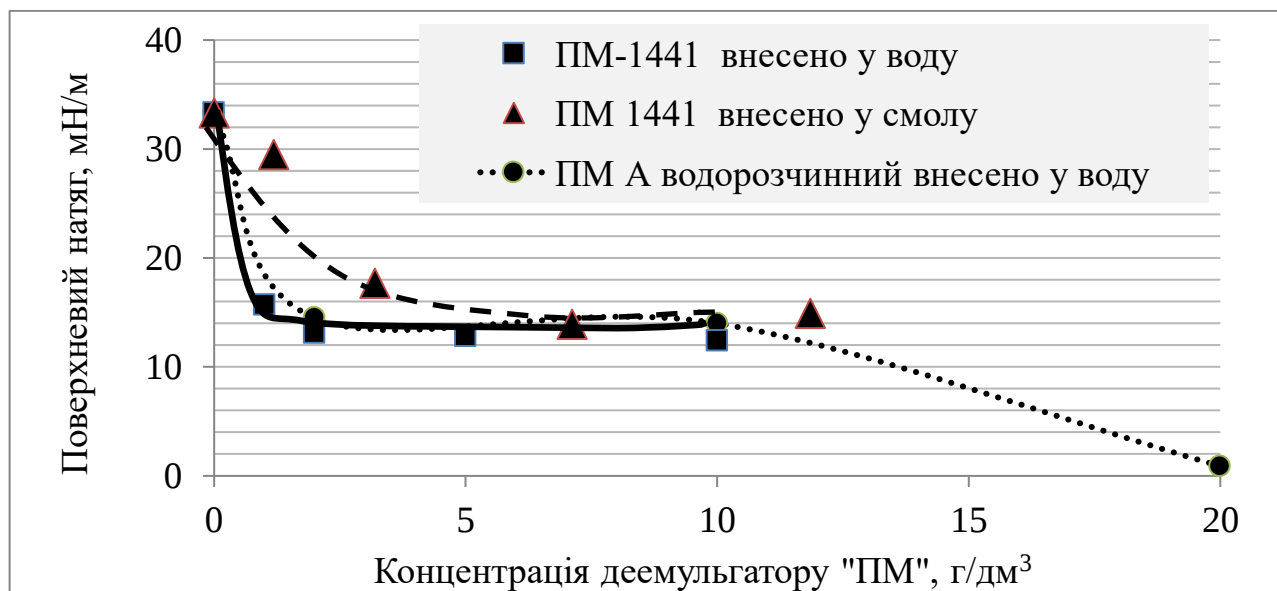
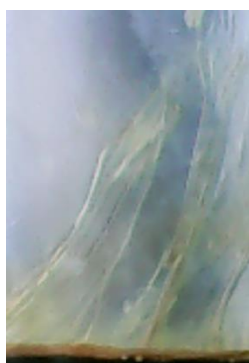


Рисунок 5.4 – Ізотерми міжфазного натягу на межі "кам'яновугільна смола – вода" за присутності водо- та маслорозчинних деемульгаторів "ПМ", введених у різні фази

Виходячи з більш глибокого зниження міжфазного поверхневого натягу, деемульгатор "ПМ", за будь-якого способу внесення, має досить високий потенціал для зневоднення кам'яновугільної смоли. Форма отриманих ізотерм свідчить про активну адсорбцію деемульгатора на міжфазній границі, особливо при внесенні його у водну фазу. Таким чином, поверхнева активність деемульгатора "ПМ" за його розчинення у воді значно вища, що виражається у здатності витіснити бронювальні речовини з поверхні розділу в об'єм однієї з фаз. Збільшення концентрації водорозчинного деемульгатора "ПМ" до 20 г/дм^3 знизило міжфазний поверхневий натяг до критичної величини: менше $1,0 \text{ мН/м}$. Зазначене вирівнювання величин поверхневого натягу фаз (на рівні концентрації деемульгатора $3\text{--}5 \text{ г/дм}^3$) свідчить, що реалізувалося мимовільне диспергування шару кам'яновугільної смоли з низу кювети з утворенням прямої емульсії (рисунок 5.5).



через 5 хв.



через 10 хв.



через 20 хв.

Рисунок 5.5 – Мимовільне емульгування смоли у водорозчинному деемульгаторі "ПМ марка А" після внесення краплі смоли

Подібне явище описано для нафтових систем [153, 288]. Спостерігалася "турбулізація" поверхні та утворення високодисперсних крапель мікроемульсії, що надало розчину водорозчинного "ПМ" однорідного забарвлення.

За отриманими ізотермами (рисунок 5.4) визначається мінімальна концентрація деемульгатора ($1\text{--}3 \text{ г/дм}^3$), нижче за яку деемульгування не настільки ефективне. Така порогова концентрація (критична концентрація

міцелоутворення, ККМ) супроводжується різкою зміною фізико-хімічних властивостей розчину (дисперсної суміші). На рисунках 5.6–5.7 наведено порівняльні характеристики розчину деемульгаторів, отримані під час вимірювань оптичної густини, питомого електроопору та рН розчинів різної концентрації.

Виходячи з даних рисунка 5.4 і рисунків 5.6–5.7, підвищення ефективності зневоднення смоли для всіх деемульгаторів досягається за їхнього використання у водному розчині вище 2–10 г/дм³.

Маслорозчинний деемульгатор ефективний за дещо вищої концентрації в смолі. З цієї причини, а також з урахуванням виробничих умов, його розчинення у вуглеводневій фазі (кам'яновугільній смолі) недоцільне.

Подача водорозчинного деемульгатора безпосередньо в тракт руху смоли після механізованого освітлювача небажана, тому що зазвичай у збірнику, розташованому за технологічним трактом після цього апарату, відбувається декантування води, з якою і вимивається певна частина водорозчинного деемульгатора.

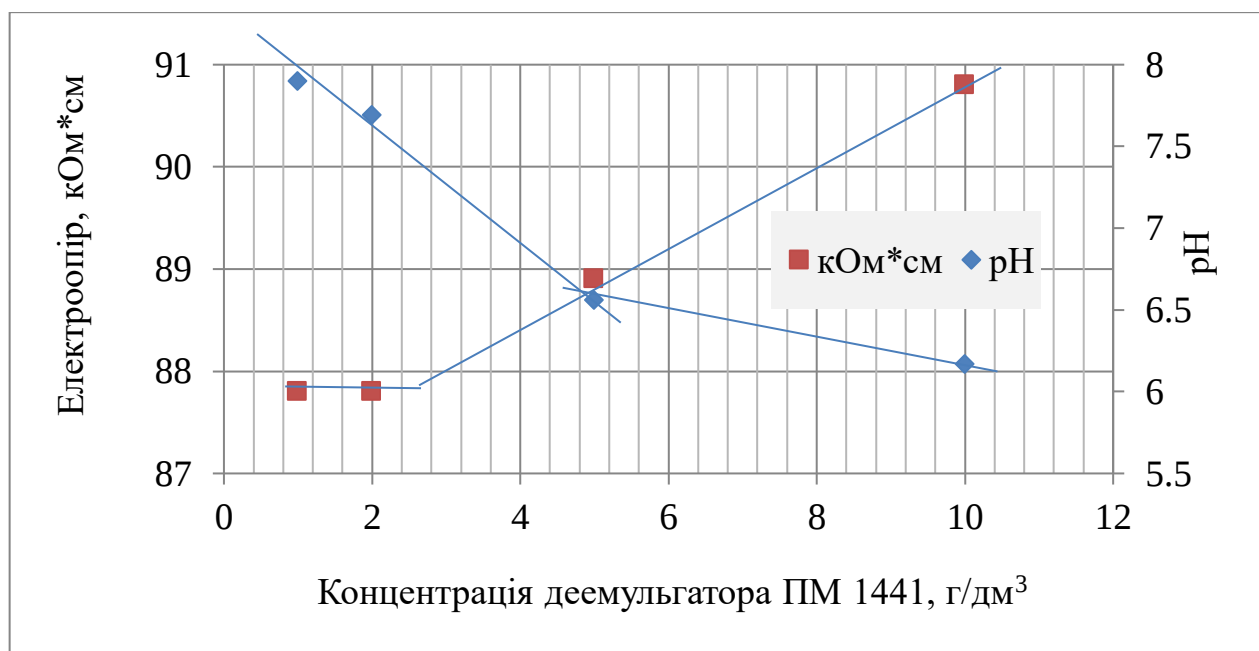


Рисунок 5.6 – Графічне визначення ККМ дисперсної суміші води та маслорозчинного "ПМ 1441 А": за водневим показником (~5 г/дм³) та електроопором (~2,3 г/дм³)

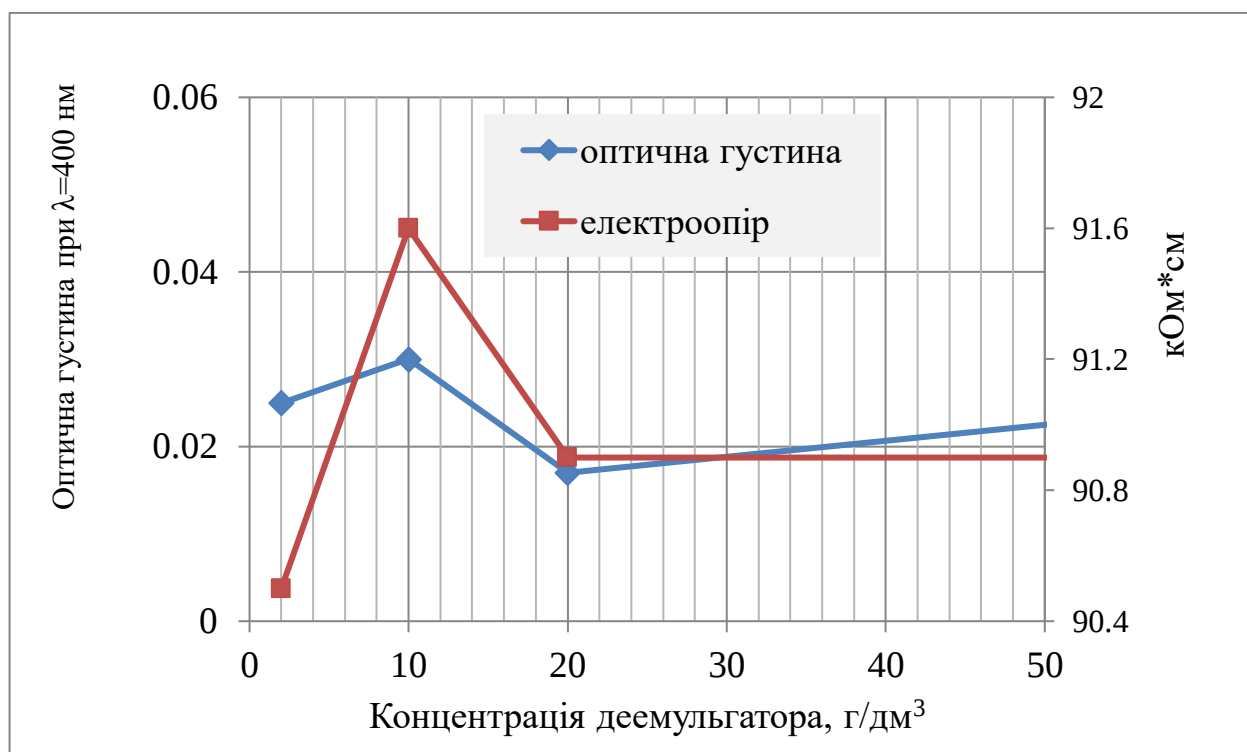


Рисунок 5.7 – Графічне визначення ККМ водорозчинного "ПМ" марки А": за оптичною густиною (~ 10 г/дм³) та електроопором (~ 10 г/дм³)

Виходячи з ізотерми водорозчинного деемульгатора (рисунок 5.4), реагент, що розглядається, залишаючись у водній фазі, сприяє ефективному зневодненню смоли, проте, на відміну від маслорозчинного деемульгатора, вміст смолистих у воді, що відстоялася, у разі його застосування може бути вищим. Цей факт пояснюється зниженням міжфазного натягу до критичних величин з утворенням стійкої прямої емульсії (смола у воді). Таким чином, підтверджується відомий факт, що водорозчинні деемульгатори можуть за певних умов слугувати емульгаторами системи "вуглеводні у воді" [153].

Наявний досвід застосування деемульгатора "ПМ" (маслорозчинного і водорозчинного) у відділенні конденсації вітчизняних коксохімічних підприємств засвідчив високу ефективність зневоднення зворотних емульсій, зокрема й високопіролізованих кам'яновугільних смол за питомої витрати 30–100 г/т обводненої смоли. При дозуванні маслорозчинного деемульгатора "ПМ" у тракт смоли після механізованого освітлювача (з поверненням відстояних вод у цикл

газозбірника за максимального розведення) не відбувається вторинного деемульгування і спінювання рідин.

Вимірювання міжфазного поверхневого натягу на межі "кам'яновугільна смола – водний розчин деемульгатора" дають змогу оцінити ефективність процесу зневоднення при введенні реагенту в органічну або водну фазу для конкретних досліджуваних зразків кам'яновугільної смоли та деемульгатора [114].

5.1.2 Обґрунтування вибору деемульгатору ПМ та порівняння його з аналогами

Виходячи із загальної логіки реагентного руйнування емульсій можна сформулювати такі принципи підбору поверхнево активної речовини: економічна виправданість витрат на реагент; низький поверхневий натяг щодо кам'яновугільної смоли; сумісність із сольовим складом надсмольної води. Так, останній принцип визначає застосування неіоногенних ПАР, тобто речовин, які не є електролітами. Такі реагенти не реагують із солями надсмольної води, не дисоціюють і тому не мають корозійної агресивності. У разі використання неіоногенних ПАР вміст смолистих у воді значно нижчий, оскільки ці ПАР не сприяють утворенню емульсії типу "смола у воді".

Під час розроблення технологій деемульгування нафтових емульсій вважають, що перспективнішим є застосування нафторозчинних деемульгаторів, які відрізняються від водорозчинних вищою ефективністю, забезпечують нижчий залишковий вміст нафтопродуктів у дренажній воді, що скидається з установок підготовки нафти, та не забруднюють її, оскільки у водну фазу практично не переходять [153].

Тривалий час на коксохімічних заводах застосовували реагент "ОЖК", на основі оксіетильованих жирних кислот. Гідрофільну частину молекули цього реагенту становив окис етилену, а гідрофобну – кислота жирного ряду.

У наступному поколінні деемульгаторів гідрофобна частина представлена оксидами пропілену. Висока деемульгуюча ефективність блоксополімерів

поліоксіалкіленів зумовлюється, мабуть, тим, що гідрофобна частина (оксіпропіленовий ланцюг) ПАР не спрямована всередину нафтової фази, як у звичайних деемульгаторів типу «ОЖК», а частково поширена вздовж міжфазної поверхні емульсії. Саме цим пояснюється дуже мала витрата деемульгаторів з блоксополімерів у процесах зневоднення і знесолення нафти [289].

Виходячи з вартості реагентів, перевага має бути віддана вітчизняній групі ПАР для нафтогазовидобувної та нафтопереробної промисловості. На підприємстві "Барва" в класі оксіетильованих жирних кислот виробляють такі найменування: «Стеарокс – 6»; «Стеарокс – 920»; «Жиринокс – С»; «Рипокс – 6»; «Рицинокс – 80». Ці речовини мають бути порівняні за ефективністю з обраним нами деемульгатором "ПМ".

На початку провели порівняльні дослідження на низькопіролізованих смолах методом "пляшкового іспиту". Характеристика таких смол наведена у таблиці 5. 2.

Таблиця 5.2 – Показники якості смол низького ступеню піролізованості

Показники	Смола:			
	T1	T2	T3	T4
Густина, г/см ³	1136	1206	1,1517	1,1514
В'язкість динамічна, сП (80 °C)	0,08	20,1	4	6
Вміст води, %	13,0	3,9	4,47	2,0
Вміст речовин, нерозчинних у толуолі, %	3,3	5,0	5,1	5,5
Вміст речовин, нерозчинних у хіноліні, %	1,6	1,9	2,8	2,6
Зольність, %	0,08	0,07	0,09	0,08

Результати дослідження ефективності різних деемульгаторів у порівнянні з деемульгатором «ПМ» представлені у таблицях 5.3 – 5.4. Результати зневоднення різними реагентами показують відносну легкість руйнування емульсій на основі легкої смоли, наведені дані можна інтерпретувати щодо впливу різних факторів на процес.

Таблиця 5.3 – Ефективність зневоднення смоли Т1 реагентами–деемульгаторами при дозуванні реагентів 20 г/т смоли

Початкова масова частка води, %	38	38	38	13	13	13	13	13
Температура, °С	20	20	20	20	60	20	20	20
Проміжок часу, годин	0,5	2	48	0,5	2	1	1	1
Добавка аміаку, г/дм ³ емульсії	–	–	–	–	–	–	9,6	16
Ефективність відстоювання для реагентів, %								
Стеарокс–6	0	0	100	0	83	63	78	78
Ріпокс–6	50	50	60	0	71	63	23	48
ПМ Б	58	58	58	0	100	22	78	62
ПМ А	0	38	47	0	88	23	63	63
ПМ 1441	65	65	80	0	50	57	85	78
ОЖК	40	40	41	0	73	40	62	47
Без деемульгатору	0	20	21	0	32	20	19	19

Таблиця 5.4 – Ефективність зневоднення смоли Т2 реагентами–деемульгаторами при дозуванні реагентів 20 г/т смоли

Початкова масова частка води, %	10	10	10	10
Температура, °С	20	60	20	60
Проміжок часу, годин	1	1	1	1
Добавка аміаку, г/дм ³ емульсії	–	–	9,6	9,6
Ефективність відстоювання для реагентів, %				
Стеарокс–6	40	91	42	77
Ріпокс–6	40	90	38	75
ПМ Б	25	50	31	78
ПМ А	25	50	30	61
ПМ 1441	42	83	41	92
ОЖК	32	65	38	78
Без деемульгатору	8,5	32	15	30

Фактор температури. Слід зазначити, що зневоднення малов'язких смол з низьким ступенем піролізованості відбувається навіть на холоду за кімнатної

температури, що кардинально відрізняє їх від смол високого ступеня піролізованості. Витримка смоли з низьким вихідним вмістом води в присутності деемульгаторів за температури 60 °С кардинальним чином покращує дію всіх реагентів.

Фактор обводненості смоли. Зниження обводненості смоли призводить до зниження ефективності дії всіх випробуваних деемульгаторів, особливо на холод. Збільшення температури призводить до поліпшення роботи насамперед водорозчинних марок деемульгаторів, мабуть, завдяки підвищенню швидкості дифузії до межі розділу фаз.

Фактор тривалості часу. Реагенти можна розділити на дві групи: неефективні в початковий період відстоювання показують більшу ефективність під час тривалої витримки («Стеарокс–6»), ефективні в початковий період відстоювання не покращують ефективність під час тривалої витримки («Ріпокс–6», «ОЖК»). Однак, деемульгатор «ПМ 1441 маслорозчинний» показав найвищу ефективність у початковий період відстоювання та другий результат за ефективністю, як порівняти з рештою реагентів, за тривалої витримки.

Фактор присутності аміаку. Додавання аміаку в систему призводить до погіршення дії одних деемульгаторів («Ріпокс–6», «ОЖК») і підвищення дії водорозчинних марок «ПМ», очевидно, завдяки ефекту "висалювання" водорозчинних марок з водного середовища до межі розділу фаз. Тільки реагенти «Стеарокс–6» і «ПМ 1441» дещо покращують свою ефективність зневоднення зі зростанням концентрації аміаку.

Результати дослідження впливу дозування деемульгаторів на ефективність зневоднення наведено в таблиці 5.5

Результати показують, що більшість досліджених реагентів підвищують свою ефективність при збільшенні дозування до 300 г/т смоли. Але при збільшенні дозування деемульгатор «ПМ 1441» показує найвищу ефективність зневоднення порівняно з іншими реагентами.

Таблиця 5.5 – Ефективність зневоднення смоли ТЗ реагентами–деемульгаторами при різних рівнях дозування

Найменування реагенту	Кам'яновугільна смола:				
	ТЗ			Т4	
	рівень дозування, г/т смоли				
	100	200	300	100	300
ПМ	51	62	93	27	77
ПМ А	47	47	78	27	68
ПМ Б	9	54	86	14	73
Стеарокс–6	39	35	70	32	73
Ріпокс–6	62	62	70	27	77
Проксанол 268	9	23	39	9	76
Проксанол ЦЛЗ	47	61	54	32	76
Без деемульгатору	10	12	13	11	14

Однак, абсолютне значення величини дозування пов'язане з недостатністю перемішування в умовах пляшкового іспиту порівняно з промисловими умовами роботи деемульгатора. Деемульгатор "ОЖК" є сумішшю фракцій кислот, що пояснює його універсальність дії та хорошу ефективність застосування на коксохімічних підприємствах тривалий час. Порівняно з деемульгатором «ПМ 1441» окремі однокомпонентні оксіетильовані жирні кислоти, які випускаються вітчизняною промисловістю, не володіють широким спектром дії на водосмоляну емульсію, хоча є досить ефективними за певних властивостей середовищ, які розділяються. У результаті узагальнення даних табл. 5.3–5.5 отримали, що середня ефективність зневоднення на різних смолах низького ступеня піролізованості та в різних умовах становить: 62 % «ПМ 1441»; 55 % «Ріпокс–6»; 54 % «Проксанол ЦЛЗ»; 52 % «Стеарокс–6»; 49 % «ПМ Б»; 47% «ПМ А»; 46 % «ОЖК». Отже, за близьких значень ефективності зневоднення інших досліджуваних реагентів, реагент «ПМ 1441» показав найбільшу середню ефективність зневоднення легких кам'яновугільних смол.

Отже, для збільшення ефективності гравітаційного відстоювання емульсій на основі кам'яновугільних смол доцільно використовувати реагентний вплив, що передбачає збільшення числа зіткнень розподілених крапель води в смолі, які

призводять до їх укрупнення після злиття і подальшої сепарації води від смоли. Роль температури зводиться до підвищення швидкості руху крапель і зниження в'язкості дисперсійного середовища. Роль реагентів зводиться до зниження міцності оболонки та її руйнування, внаслідок чого відбувається коалесценція крапель [153].

Висока здатність знижувати міжфазний натяг на межі води зі смолою показала, що деемульгатор «ПМ» має досить високий потенціал для зневоднення кам'яновугільної смоли. Форма отриманих ізотерм свідчить про активну адсорбцію деемульгатора на міжфазній границі. Результати «пляшкового тесту» зневоднення різних смол у різних умовах показали, що середня ефективність «ПМ 1441» перевищує існуючі аналоги на базі оксигетильованих кислот та проксанолів.

5.2 Поліпшення реагентного зневоднення важкої кам'яновугільної смоли запровадженням добавки до основного деемульгатора

Для емульсій кам'яновугільної смоли доцільна зміна гідрофільності реагенту в разі зміни ступеню піролізу смоли, або введення змочувально-миючої добавки при зміні характеру пилу на виході з камери коксування. Найбільш актуальна стала розробка композиції на основі неіоногенного деемульгатора "ПМ 1441 маслорозчинний" для підвищення його ефективності при зневодненні кам'яновугільних смол з високим ступенем піролізу.

Для дослідження руйнування емульсії була відібрана проба кам'яновугільної смоли на проміжній стадії зневоднення з високим ступенем піролізу. Показники якості кам'яновугільної смоли представлені у таблиці 5.6.

В якості основного деемульгатора використовувався неіоногенний реагент на основі блок-кополімерів оксидів етилену і пропілену "ПМ 1441", для порівняння також використовували реагенти компанії Clariant Oil Services (Швейцарія). Вибір добавки здійснювався шляхом підбору поверхнево-активної речовини з доступних комерційних ПАР, особливо миючих засобів та змочувачів.

Загалом, змочувачі мають індекс ГЛБ 7–8, а миючі засоби 12–15, крім того, тип реагентів може бути вказаний на сайтах виробників.

Таблиця 5.6 – Характеристики кам'яновугільної емульсії

Технічні характеристики		Значення
Густина при 20°C в перерахунку на зневоднену кам'яновугільну смолу, кг/м ³		1261
Масова частка води, %.		31,2
Масова частка речовин у перерахунку на зневоднену кам'яновугільну смолу, %:	нерозчинних у толуолі	20,3
	нерозчинних у хіноліні	18,7
	золи	0,16

Характеристики досліджуваних поверхнево-активних речовин – добавок наведені в таблиці 5.7.

Таблиця 5.7 – Характеристика поверхнево-активних речовин як потенційних добавок до деемульгуючої композиції

Торгова назва поверхнево-активної речовини	Клас поверхнево-активних речовин	Область застосування	Молекулярна маса	Кількість оксигенових груп
1	2	3	4	5
Твін 80	Поліетиленгліколеві ефіри жирних кислот і багатоатомних спиртів	солубілізатор	1308	20
Синтанол ДС-10	Спирти жирні оксигетильовані	миючий і змочувальний засіб	609	9
Синтанол АЛМ-2	Спирти жирні оксигетильовані	миючий засіб	273	2
ПЕГ-200	Ефіри етиленгліколю поліоксигетилгліколю	миючий засіб	200	3

Продовження таблиці 5.7

1	2	3	4	5
ОС 25	Спирти жирні оксиетильовані	змочувач, антистатик і миючий засіб	1369	25
Стеарокс 6	Оксиетильовані жирні кислоти	антистатик	464	6
Проксанол 268	Блок-сополімери оксидів етилену та пропілену	гідрофільна основа у виробництві косметики	14068	260
ОС 20	Спирти жирні оксиетильовані	антистатик	1149	20
Проксанол ЦЛ 3	Блок-сополімери оксидів етилену та пропілену	змочувач	3604	38
Ріпокс–6	Оксиетильовані жирні кислоти	піногасник	462	6

Методика порівняння змочувальної здатності різних ПАР по відношенню до органічних речовин, що беруть участь у стабілізації зворотних емульсій, наведена в роботах [110, 121]. Змочувальну здатність розчинів оцінювали по відношенню до твердої поверхні нафталіну, як основного модельного компонента кам'яновугільної смоли, і до передбачуваних механічних стабілізаторів емульсій, тобто до вугілля і коксу. Оцінку змочувальної здатності проводили шляхом вимірювання контактного кута методом "краплі, що лежить". Мийну активність ПАР по відношенню до модельних ПАР оцінювали шляхом фотометричної оцінки оптичної густини розчинів різних ПАР до і після обробки дисперсних частинок передбачуваних твердих стабілізаторів емульсій. Ефективність розробленої композиції для руйнування емульсій оцінювали методом пляшкового тесту.

Для руйнування агрегатів, що блокують коалесценцію крапель води, бажано, щоб комплекс ПАР мав змочувальну і миючу дію. У таблиці 5.8 наведено результати визначення контактних кутів змочування, виміряних за формою крапель розчинів ПАР на поверхні вугілля, коксу та кристалічної поверхні

нафталіну на предметному склі, що утворюється при охолодженні його розплаву. Розчини готували з концентрацією 1 г/дм³, рівноважні значення встановлювали, як правило, протягом 1 хв, результати отримували шляхом обробки не менше трьох зображень крапель, зроблених у випадковому порядку.

Таблиця 5.8 – Значення рівноважних контактних кутів змочування

Торгова назва поверхнево-активної речовини	Кут контакту, градуси		
	вугілля	кокс	нафталін
Твін 80	38	54	55
Синтанол ДС–10	30	34	41
Синтанол АЛМ-2	40	44	58
ПЕГ–200	46	52	57
ОС 25	41	53	54
Стеарокс 6	35	45	56
Проксанол 268	52	53	56
ОС 20	39	50	56
Проксанол ЦІ 3	47	56	57
Ріпокс–6	37	38	43

Результати показали високу гідрофобність нафталіну як модельного компонента, вміст якого є найвищим серед інших індивідуальних компонентів кам'яновугільної смоли. Змочуваність механічних емульгаторів (частинок вугілля та коксу) вища, як за рахунок мінеральних включень, так і за рахунок вмісту гетероатомів (О; N; S). Найменші контактні кути показали розчини наступних поверхнево-активних речовин: "Синтанол ДС–10", "Ріпокс–6", "Стеарокс–6" та "Синтанол АЛМ". Чіткої залежності величини контактного кута від концентрації розчинів не спостерігалось, як правило, для змочування досліджуваних поверхонь достатньо концентрації 1 г/дм³, подальше збільшення концентрації до 10 г/дм³ практично не впливало на виміряні значення контактних кутів. У таблиці 5.9 наведено результати оцінки миючої здатності розчинів ПАР по відношенню до досліджуваних модельних речовин.

Таблиця 5.9 –Відносна миюча активність ПАР по відношенню до модельних стабілізаторів емульсій

Торгова назва поверхнево-активної речовини	Відносна активність, %.		
	вугілля	кокс	нафталін
Твін 80	76,6	14,9	3,5
Синтанол ДС–10	48,0	13,0	2,6
Синтанол АЛМ–2	20,8	5,9	3,1
ПЕГ–200	20,3	4,7	0,3
ОС 25	98,5	15,5	2,2
Стеарокс 6	43,7	9,9	0,3
Проксанол 268	34,5	9,4	0,9
ОС 20	73,5	18,9	1,8
Проксанол ЦЛ 3	100,0	24,8	1,0
Ріпокс–6	0,3	1,0	3,4

Більш високу спорідненість до гідрофобного нафталіну мають поверхнево-активні речовини, які характеризуються більш низькими числами ГЛБ і температурами помутніння розчинів. Найбільшу уявну розчинність по відношенню до нафталіну мають "Твін 80", "Синтанол АЛМ–2", "Ріпокс–6". Найвищі властивості розчинення вугільних речовин показали "Проксанол ЦЛ–3", "ОС–25", "Твін 80", "ОС–20".

Результати показали, що з трьох потенційних змочувачів ("ДС–10", "Ріпокс–6", "ОС–25") і двох потенційних миючих засобів ("Проксанол ЦЛ–3", "ОС–25") доцільно готувати п'ять композицій, що включають один змочувач і один миючий засіб. Однак, враховуючи наявність реагентів на ринку на сьогоднішній день, раціональною є лише одна композиція, що містить універсальну речовину "ОС–25", яка має як змочувальні, так і мийні властивості.

Для підтвердження ефективності обраної композиції були підготовлені контрольні суміші (таблиця 5.10) з різним вмістом основного деемульгатора «ПМ 1441» та присадки ("ОС–25").

Таблиця 5.10 – Деемульгуючі композиції для досліджуваних емульсій

Параметр:	Номер композиції									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Вміст композиції	Суміш ОС–25/ПМ 1441					Індивідуальні реагенти				Тест на холосту пробу
ОС–25, % мас.	17	29	57	73	89	100	–	–	–	–
ПМ 1441, % мас.	83	71	43	27	11	–	–	-	100	–
Дисольван, % мас.	–	–	–	–	–	–	100	100	–	–

Досліди проводили на важкій кам'яновугільній смолі, відібраній після першої стадії декантації, вміст води в емульсії становив 15%. Для порівняння ефективності в якості маркерів використовували два деемульгатори компанії Clariant Oil Services (Швейцарія), які раніше показали відносно хорошу ефективність зневоднення емульсії кам'яновугільних смол. Дозування деемульгаторів у всіх дослідах становило 200 г/т кам'яновугільної смоли. Результати випробувань композицій деемульгаторів наведені на рисунку 5.8.

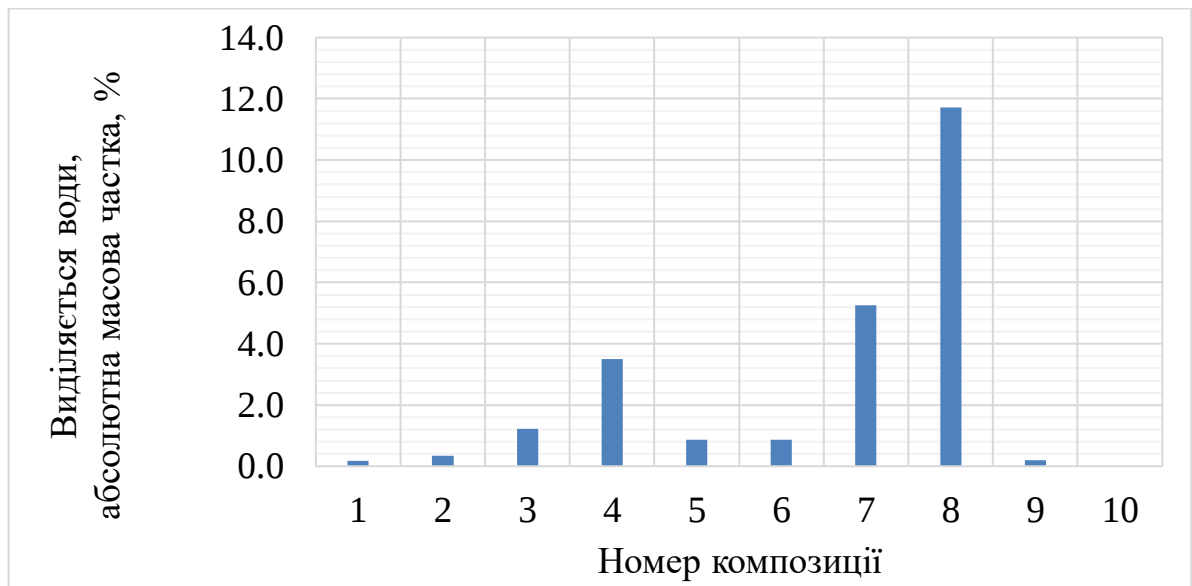


Рисунок 5.8 – Результати реагентного зневоднення емульсії кам'яновугільної смоли (нумерація згідно з таблиці 5.10)

Як і очікувалося, реагенти «Dissolvan» (7, 8), призначені для розділення важких нафт, показали високу ефективність. В експерименті без деемульгатора виділення води не відбувалося, що свідчить про стабільність досліджуваної емульсії. Базовий неіоногенний деемульгатор "ПМ 1441" показав незначну ефективність. Композиції 3 та 4 показали обнадійливі результати, що дає можливість припустити, що синергізм зневоднення буде очікуваним при орієнтовному співвідношенні "ОС-25"/"ПМ 1441" = $65 \div 80 / 35 \div 20$.

На ефективність деемульгуючих композицій також впливає їх дозування, на деяких коксохімічних заводах ефективність зневоднення була зафіксована вже при 30 г/т. В окремих випадках витрата деемульгаторів до 200 г/т може виявитися недостатньою. Тому необхідно дослідити ефективність розробленої композиції в діапазоні витрат реагентів 50–250 г/т.

На процес дифузії компонентів деемульгатора до диспергованої води в емульсії впливає середовище, в якому розчиняється діюча речовина деемульгатора. У попередніх дослідях деемульгатори вводилися у вигляді водної дисперсії. Проведене нами раніше порівняння різних деемульгаторів при зневодненні кам'яновугільної смоли показало, що більш ефективним є розчинення реагентів у спиртах. Тому представляє інтерес вивчення впливу розчинника на ефективність розроблених композицій.

На основі проведених досліджень продовжено пошук оптимального складу сумішей з урахуванням впливу більш вузького діапазону співвідношень "ОС–25"/"ПМ 1441", витрат деемульгатора та співвідношення розчинників етанол/вода. Концентрація основної речовини ("ОС–25"+"ПМ 1441") в розчині була прийнята на рівні 5%. Вибрані фактори задовольняють вимогам керованості, взаємозалежності та однозначності, область планування наведена в таблиці 5.11.

В якості функції відгуку було прийнято абсолютне зниження вологовмісту водно–смоляної емульсії, (W , %). Для отримання максимальної кількості об'єктивної інформації про вплив обраних факторів на зневоднення смоли при найменшій кількості спостережень використано метод планування Бокса–Бенкена.

Таблиця 5.11 – Область факторного планування експерименту

Фактор	Код фактору	Одиниця виміру	Рівні факторів		
			-1	0	1
Концентрація "ОС–25" в суміші	X_1	%	30	60	90
Дозування деємульгатора	X_2	г/т	50	150	250
Концентрація етилового спирту в суміші з водою	X_3	%	0	50	100

План являє собою симетричний некомпозиційний трирівневий план другого порядку і є комбінацією дворівневого (-1; +1) повного факторного експерименту з неповним блочним збалансованим планом. За рядом статистичних характеристик плани Бокса–Бенкена перевершують центральні композиційні ортогональні та ротаційні плани, які широко використовуються в промислових експериментах [178]. Матриця планування була згенерована за допомогою програми STATGRAPHICS і представлена в таблиці 5.12.

Таблиця 5.12 – Матриця планування та експериментальні дані

Номер експерименту	X_1	X_2	X_3	W, %
1	-1	-1	0	0,74
2	1	-1	0	3,76
3	-1	1	0	5,33
4	1	1	0	8,56
5	-1	0	-1	3,48
6	1	0	-1	6,71
7	-1	0	1	5,50
8	1	0	1	8,73
9	0	-1	-1	3,82
10	0	1	-1	9,03
11	0	-1	1	5,93
12	0	1	1	11,05
13	0	0	0	8,88
14	0	0	0	9,05
15	0	0	0	9,20

Значущість коефіцієнтів моделі перевірялася за допомогою діаграми Парето (рисунок 5.9), горизонтальні стовпчики, які перетинають вертикальну лінію 95% довірчого рівня, вказують на статистичну значущість наступних коефіцієнтів моделі: X_2 , X_{12} , X_1 , X_{22} , X_3 .

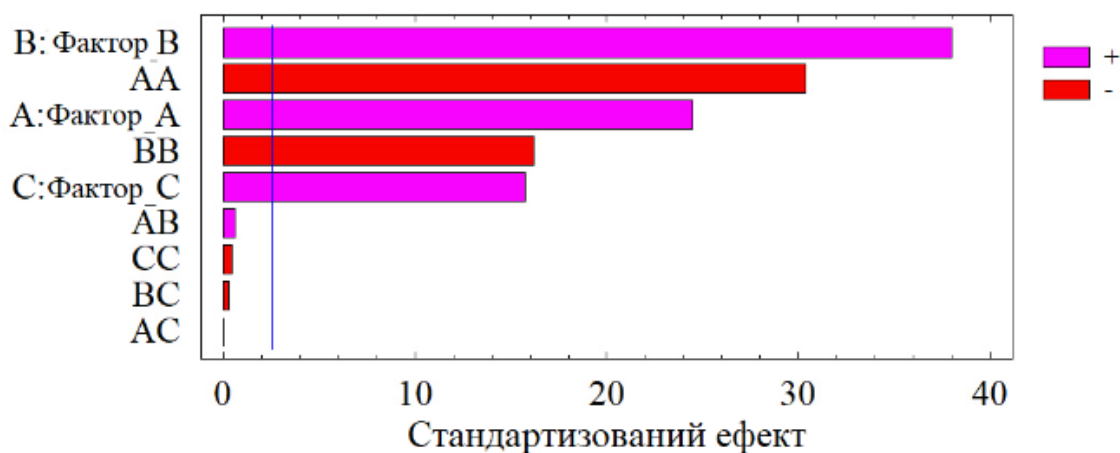


Рисунок 5.9 – Карта Парето коефіцієнтів моделі

Найбільш суттєвий вплив на зневоднення кам'яновугільної емульсії здійснює змінна питомої витрати деемульгатора, яка сприяє зростанню цільової функції. Серед індивідуальних змінних другий за значимістю вплив на реагентне зневоднення емульсії кам'яновугільної смоли має вміст "ОС-25" в деемульгуючій композиції, а менший вплив – вміст етилового спирту у водно-спиртовій суміші. Коефіцієнти при квадратах змінних X_{12} , X_{22} , знак яких відповідає зменшенню зневоднення, мають високу значущість. Це може свідчити про наявність оптимальних значень змінних X_1 , X_2 . Інші комбінації факторів не є статистично значущими.

Залежності регресії представлені у вигляді полінома другого ступеня, а з урахуванням значущості коефіцієнтів вони мають вигляд:

$$W = 9,04 + 1,58875 \times X_1 + 2,465 \times X_2 + 1,02125 \times X_3 - 2,89917 \times X_1^2 - 1,54667 \times X_2^2 . \quad (5.2)$$

Адекватність отриманої моделі процесу реагентного зневоднення кам'яновугільних смол з використанням композиційного деемульгатора підтверджується високим значенням коефіцієнта детермінації $R^2 = 99,59\%$, а також малим значенням стандартної похибки $SE = 0,18$. Відповідність експериментальних і розрахункових даних проілюстровано на рисунку 5.10.

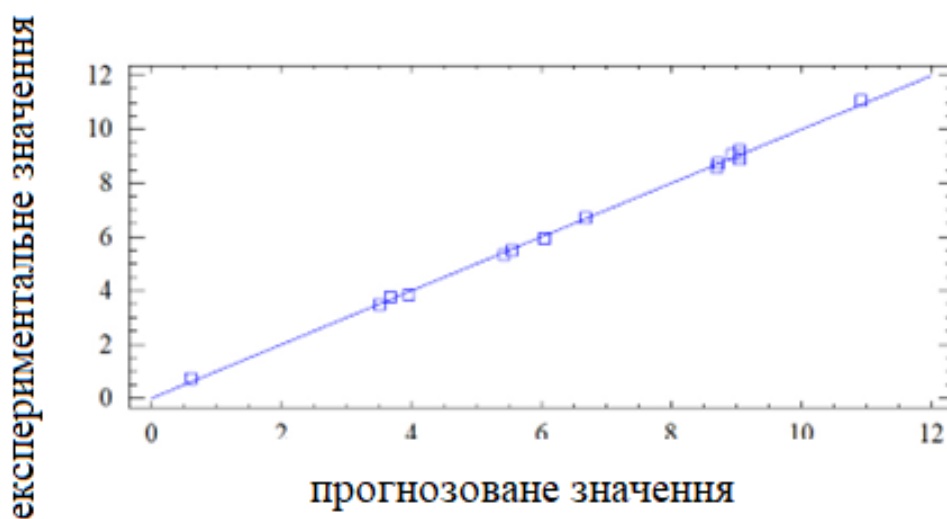


Рисунок 5.10 – Графік порівняння спостережених і прогнозованих значень критеріальної функції

Як випливає з рисунку 5.10, у більшості випадків різниця між даними невелика і більшість експериментальних точок розташовані поблизу прямої лінії.

Об'ємний графік залежності критеріальної функції W від факторів X_1 і X_2 наведено на рисунку 5.11, а контурний – на рисунку 5.12. Менш значущий фактор X_3 , який лінійно збільшує зменшення вмісту вологи у емульсії кам'яновугільної смоли, зафіксовано на нульовому рівні.

Як видно з тривимірних перерізів гіперповерхонь (W) і контурних кривих цих поверхонь, реагентне зневоднення важких кам'яновугільних смол зростає зі збільшенням витрати деемульгатора і вмісту етанолу в розчиннику 5% концентрації.

З рисунку 5.11 випливає, що збільшення вмісту "ОС–25" в суміші з "ПМ 1441" сприяє зневодненню до певної межі, подальше збільшення вмісту "ОС–25" знижує ефективність процесу в умовах експерименту. Це доводить, що підвищення мийної та змочувальної здатності деемульгатора за рахунок зниження основного реагента–зневоднювача підвищує ефективність деемульгації до певної межі.

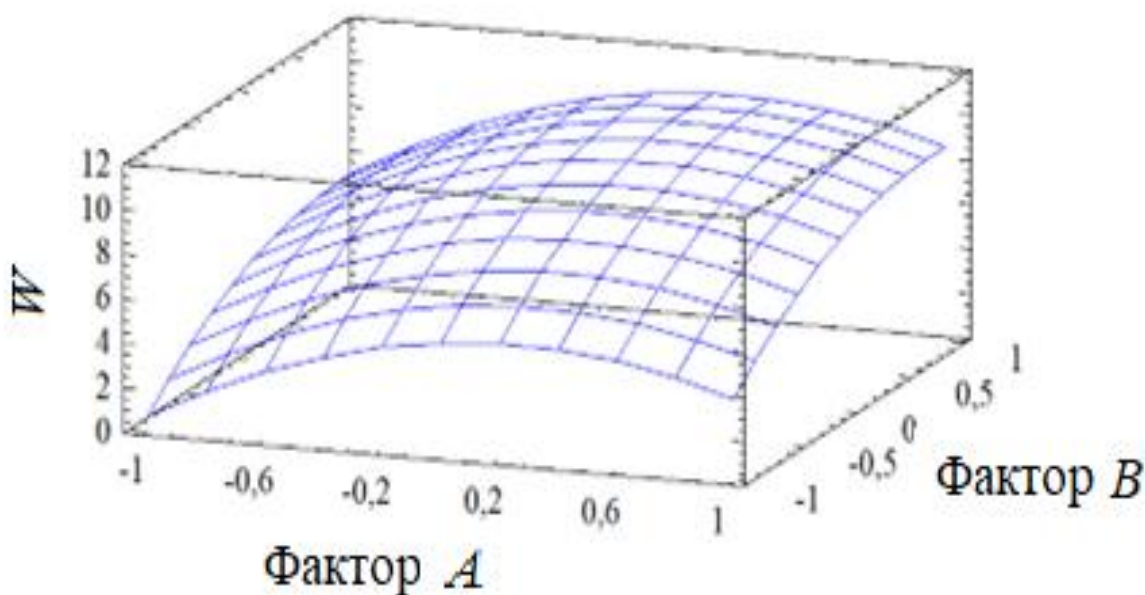


Рисунок 5.11 – Тривимірний графік залежності абсолютного зниження вологовмісту кам'яновугільної емульсії (W , %) після контакту з деемульгуючою композицією в залежності від вмісту «ОС–25» в композиції (фактор A) та витрати деемульгатора (фактор B)

Більш значне підвищення зневоднення досягається за рахунок збільшення витрати деемульгатора. Однак вище певного значення введення додаткової кількості деемульгатора практично не впливає на реагентне зневоднення. Це відповідає класичним уявленням про вплив витрати деемульгатора в обраному діапазоні на зневоднення емульсій.

Менш впливовим фактором є співвідношення між вмістом універсального реагенту "ОС–25" (змочувач і миючий агент) і вмістом базового реагенту ("ПМ

1441"). При цьому "ОС–25" сприяє видаленню частинок коксу і вугілля, але, в основному, більш гідрофобних конденсованих ароматичних дисперсних нерозчинних в толуолі, для яких за модельну речовину був прийнятий нафталін.

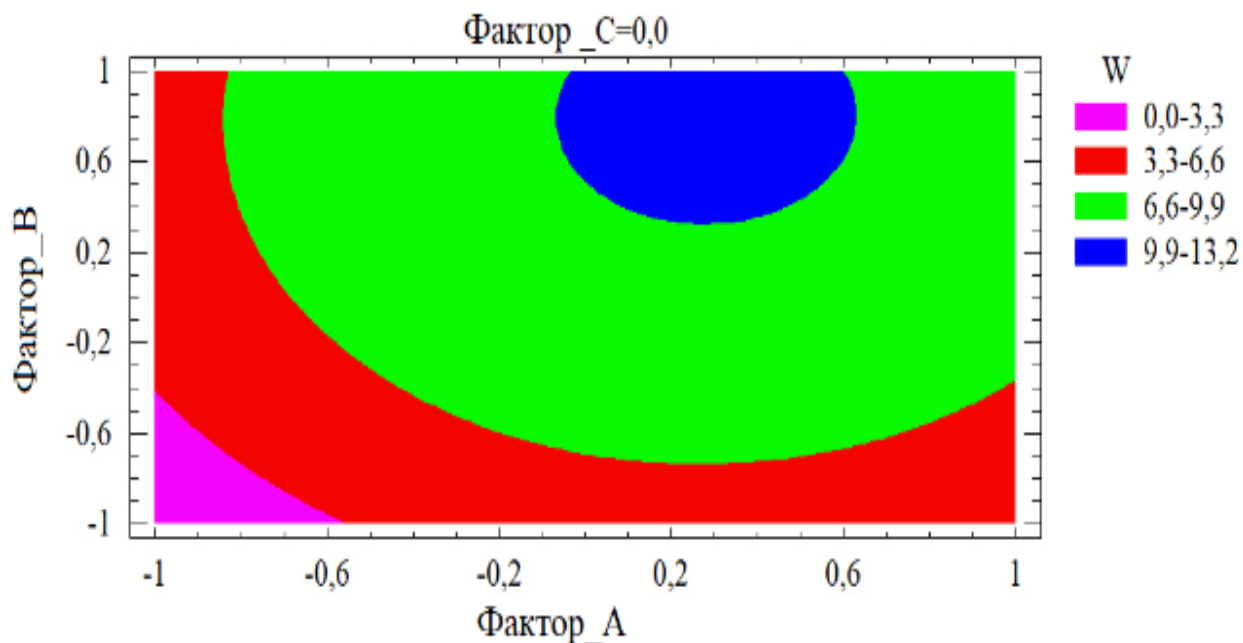


Рисунок 5.12 – Графік контурів поверхні відгуку

Область максимальної ефективності процесу (рисунок 5.12) досягається при значеннях $X_1 = 0,27$ та $X_2 = 0,75$. Враховуючи лінійний характер впливу фактора X_3 на процес і в натуральному вираженні значень, найбільше зневоднення кам'яновугільної емульсії досягається при дозуванні деемульгатора 225 г/т з вмістом активної речовини ("ОС–25" 68% і "ПМ 1441" 32%), а також при розчиненні даної композиції в технічному етанолі (5% розчин).

Таким чином, ефективність розділення водно-смоляних емульсій на основі важких кам'яновугільних смол підвищувалася за рахунок надання поліфункціональності композиції, приготовленої на основі неіоногенного деемульгатора вітчизняного виробництва "ПМ 1441". Зниження ефективності цього реагенту, швидше за все, відбулося за рахунок зміцнення броньової оболонки навколо диспергованих крапель води у важких смолах. Імовірно,

відбулося підвищення гідрофобності нерозчинних в толуолі дисперсних частинок, що пов'язано зі збільшенням їх вмісту в кам'яновугільних смолах в 3–4 рази. Таке підвищення гідрофобності могло відбуватися за рахунок їх самоагрегації, при цьому між функціональними групами виникали міжмолекулярні взаємодії, які знижували полярність утворених агрегатів. Такі агрегати, замкнуті на себе функціональними групами, втратили здатність до змочування через зниження полярності.

Тому композиційні деемульгуючі композиції є більш ефективними і універсальними реагентами, оскільки мають широкий спектр поверхнево-активних властивостей і можуть застосовуватися для реологічно складних емульсій кам'яновугільних смол, стабілізованих підвищеним вмістом дисперсних речовин, нерозчинних в толуолі, а також дисперсних частинок вугілля, напівкоксу і коксового пилу.

Обраний підхід до розробки композицій для розділення нафтових емульсій виявився принципово придатним для приготування композиційного реагенту, призначеного для розщеплення емульсій на основі вископіролізованих кам'яновугільних смол. Розроблено композицію на основі неіоногенного деемульгатора "ПМ–1441 нафторозчинний" та спирту етоксильованого "ОС–25" у масовому співвідношенні 32/68 для розчинення діючої речовини у 5% розчиннику на основі етилового спирту. Зазначений склад дозволяє більш ефективно зневоднювати кам'яновугільні смоли з високим ступенем піролізу, ніж при використанні базового реагенту "ПМ 1441" [103].

Доцільність введення до складу деемульгуючої композиції універсального змочувально–миючого реагенту побічно підтверджує припущення про те, що зниження ефективності базового неіоногенного реагенту при зневодненні важких кам'яновугільних смол пов'язано з підвищенням гідрофобності заблокованих речовин на межі поділу фаз «смола–вода». Це явище можна пояснити тенденцією до агрегації дисперсних хіноліно–нерозчинних речовин при збільшенні їх концентрації в смолі з високим ступенем піролізу.

Обмежений асортимент дешевих поверхнево-активних речовин вітчизняного виробництва звужує область використання окремих миючих і змочувальних реагентів. Незважаючи на це, даний спосіб дозволяє змінювати гідрофільність деемульгатора, його змочувальні і миючі характеристики, а також модифікувати базовий реагент при зміні характеру пиловинесення з камери коксування і в разі зміни ступеня піролізу кам'яновугільної смоли.

5.3 Поліпшення реагентного зневоднення кам'яновугільної смоли за допомогою композиційних реагентів-зневоднювачів важких нафт

Застосування реагентів для руйнування нафтових емульсій, можливо, поширюється і на зневоднення емульсій кам'яновугільних смол при високому ступені піролізу. Використання більш гідрофобних композицій є необхідним, головним чином тому, що гідрофобні речовини потребують настільки ж гідрофобних поверхнево-активних речовин для ефективного зневоднення [99]. Тому метою даного дослідження є емпіричне виведення оптимальних складів деемульгаторів для потенційного використання при зневодненні кам'яновугільних смол високого ступеню піролізу.

Реагентне зневоднення емульсій типу "вода в смолі" досліджували на трьох відібраних зразках: $R1$ і $R2$ (найвищий ступінь піролізу, тобто важка кам'яновугільна смола) і $R3$ (легка кам'яновугільна смола). Зразки $R1-R3$ були отримані або з лінії перекачування, або з потоку емульсії (тобто після попередньої стадії відстоювання і без вмісту деемульгатора) на різних заводах (що працюють з різною сировиною і складом). Якість кам'яновугільної смоли визначається складом шихти (ступенем її усадки) і, в більшій мірі, умовами проведення процесів коксування.

На руйнування емульсії «вода/смола» вирішальний вплив мають ті характеристики, які визначають властивості суцільної фази емульсії (в'язкість, густина) і природа стабілізаторів емульсії (дисперсні частинки, нерозчинні в хіноліні). Характеристики смол наведені в таблицях 5.13. – 5.14.

Таблиця 5.13 – Вихід продуктів перегонки з кам'яновугільних смол, масова частка

Інтервал википання, °С	Зразки смоли:		
	R1	R2	R3
< 180	0,74	1,5	2,22
180–200	0,24	0,9	0,8
200–230	9,4	13,18	19,32
230–300	5,5	10,2	11,7
300–360	13,05	10,2	11,16
>360	71,07	64,02	54,8

Таблиця 5.14 – Характеристики випробувальних смол

Показники		R1	R2	R3
Густина при 20 °С в перерахунку на зневоднену кам'яновугільну смолу кг/м ³		1261	1243	1185
Масова частка води		11,2	19,9	3,5
Масова частка речовин у перерахунку на зневоднену кам'яновугільну смолу, %:	нерозчинні у толуолі (α -фракція)	20,3	15,2	7,8
	нерозчинні у хіноліні (α_1 -фракція)	18,70	12,87	2,00
	зольні речовини	0,16	0,14	0,13
Динамічна в'язкість, мПа*с (60 °С)		250,7	132,6	9,2

Зі збільшенням ступеня піролізу летких продуктів коксування зростають густина і в'язкість смоли, вихід масел при перегонці (до 360 °С) знижується. Особлива роль відводиться дисперсним речовинам, нерозчинним у хіноліні, які стабілізують емульсію і захищають краплі води від коалесценції. Збільшення в'язкості смоли також ускладнює коалесценцію крапель води в емульсії, тому на практиці смоли низького ступеня піролізу легко осідають.

Основними активними компонентами, що використовуються для приготування деемульгаторів, є: С1 – зшитий оксипропілований полімер ПО/ЕО-блоку $(C_{15}H_{16}O_2 \cdot C_3H_6O \cdot C_3H_5ClO \cdot C_2H_4O)_x$, фенол, 4,4'– (1-метилетиліден)біс–; полімер з 2– (хлорметил)оксираном; 2-метилоксиран; оксиран; С2 –

аміноалкоксилат (оксипропілований поліамін); С3 – поліефір; С4 – оксалкілована (оксиетильована) смола у висококиплячому розчиннику вуглеводнів (С10), RSN=12. 5; С5 – оксалкілована (оксиетильована) смола в розчиннику висококиплячих вуглеводнів (С10), RSN=22,1; С6 – оксиетильований полімер ПО/ЕО–блоку $C_4H_{11}NO_3 \cdot C_3H_6O \cdot C_2H_4O)_x$, 1,3–пропандіол, 2–аміно–2–(гідроксиметил) –; полімер з 2–метилоксираном; оксиран; С7 – оксалкілована (оксиетильована) смола у висококиплячому розчиннику вуглеводнів (С10).

Характеристики компонентів, що використовувалися для синтезу досліджуваних деемульгаторів, наведені в таблиці 5.15. Для порівняння використовували неіоногенний деемульгатор (D9 – розчин блок–сополімеру етиленоксиду та пропіленоксиду), що практикується на підприємстві, де були отримані зразки для даного дослідження «ПМ – 1441» [290]. Паралельно під час дослідження проводили також контрольоване зневоднення без реагентів.

У цьому дослідженні для порівняння деемульгуючої активності використовувалися внутрішні стандарти пляшкового тесту, що застосовуються нафтовими компаніями.

Розділення емульсій кам'яновугільних смол є більш складним, ніж нафтових систем, оскільки полярність і поляризованість компонентів смоли є вищими, ніж у нафти. Тому в даному дослідженні передбачається, що реагентна обробка кам'яновугільної смоли може бути порівняна тільки з важкими нафтовими середовищами. Підбір деемульгаторів кам'яновугільних смол проводився відповідно до рекомендацій виробника для руйнування емульсій важких нафт. Композиції підбирали таким чином, щоб отримати компоненти концентрату, які є більш нафторозчинними і більш водорозчинними (з ліофільними і ліофобними властивостями). Склади досліджуваних деемульгаторів наведені в таблиці 5.16.

Таблиця 5.15 – Характеристика основних компонентів, що використовуються для приготування деемульгаторів

Компоненти	Індекс відносної розчинності у воді, (RSN_{Ci})	Активна речовина, масова частка, %	Розчинність у воді (20 °C)	Густина при 20°C, г/см ³	Температура помутніння, °C	Температура початку кипіння, °C	Температура спалаху, °C	Температура самозаймання, °C	Температура розкладання, °C	Динамічна в'язкість (20 °C) мПа*сек
C1	9,0	100	розчинна каламутна	1,03	-9	>300	>200	>455	345,8	10000
C2	6,5	100	нерозчинний	1,00	-24	86	>100	>300	361,15	4000
C3	4,0	80	утворює гель	1,01	-6	186	63	510	250,0	2000
C4	12,5	70	нерозчинний	1,02	7	185	60	520	258	21000
C5	22,1	80	змішується, розділення фаз	1,05	5	185	63	520	-	8000
C6	19,0	100	розчинний	1,04	-12	>320	>100)	-	>455	1300
C7	20,5	72	нерозчинний	1,04	-12	186	63	510	-	5500

Таблиця 5.16 – Склади досліджуваних деемульгаторів

Компоненти	Склад деемульгаторів, масова частка, %							
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8
C1	50	40	40	40	40	40	30	40
C2		10					10	
C3			10					
C4				10				
C5					10			
C6						10	10	
C7								10
Ізопропанол	10	10	10	10	10	10	10	10
Сольвент	40	40	40	40	40	40	40	40

З таблиці 5.16 видно, що основним компонентом був C1 (30–40% мас.), а інші були виявлені в кількості 10% мас. Отримані дані свідчать про те, що C1 є основним компонентом при зневодненні важких нафт з використанням деемульгаторів. Перед підбором компонентів композиції було зроблено припущення, що зміна значень RSN присадок деемульгаторів вище або нижче базового деемульгатора C1 ($RSN = 9$) може підвищити ефективність зневоднення. У першому випадку це може відбуватися за рахунок більшої змочувальної здатності реагенту з високим значенням RSN. У другому випадку відповідно збільшується спорідненість деемульгатора до кам'яновугільної смоли. На коксохімічних заводах практикується додавання деемульгаторів як у вигляді водної дисперсії, так і у вигляді ароматичного розчинника (так званої "легкого масла"). До досліджуваних деемульгаторів, що додаються з різними розчинниками, відносяться:

- серія А – у воді
- серія В – в ксилолі;
- серія С – в етиловому спирті;
- серія D – антифриз (моноетиленгліколь)

Вибір розчинників проводився з урахуванням наявних на підприємстві реагентів (легка нафта, спирти) для їх використання при низьких температурах навколишнього середовища. Оскільки експериментальні дослідження проводили у виробничих умовах, для кожної серії (А, В, С і D) відбирали свіжі зразки, то їх основні характеристики могли дещо відрізнятися від значень, наведених у таблицях 5.13–5.14. Вологість обводнених зразків визначалася після проведення експериментів зі свіжими зразками, при цьому початкова вологість коливалася в межах 36–47%.

5.3.1 Емульсія важких смол

Результати дослідження зневоднення штучно приготованих емульсій з використанням R1 та R2 наведені на рисунках 5.13–5.14 відповідно.

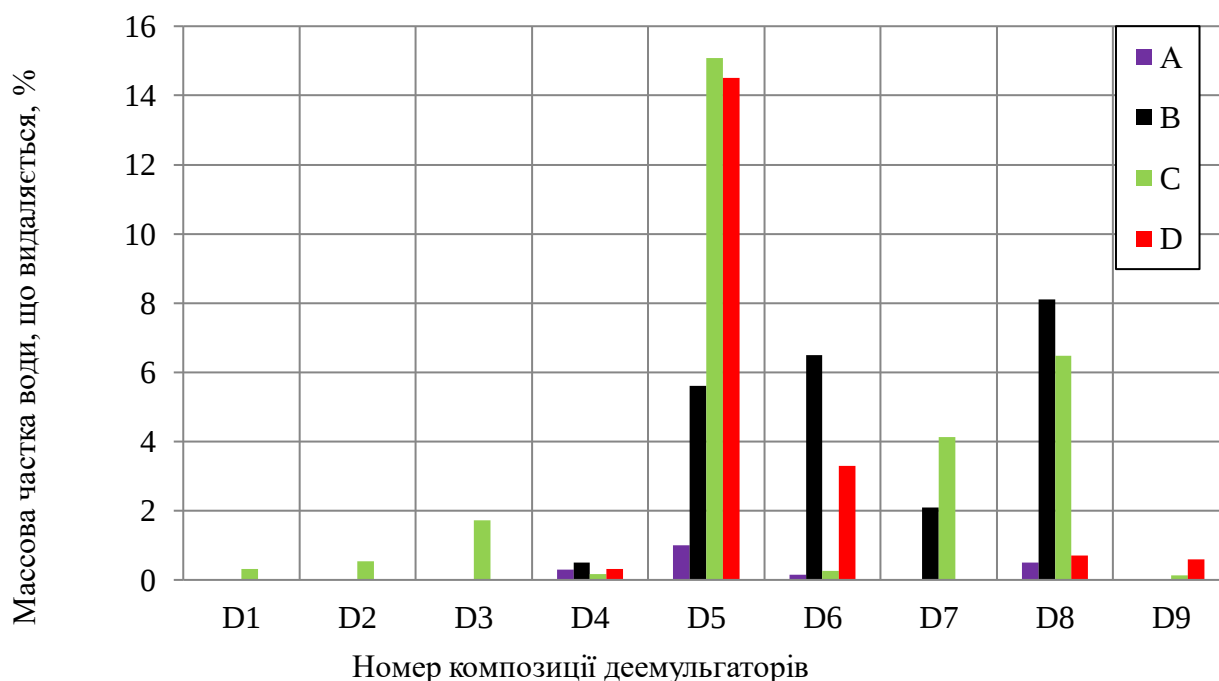


Рисунок 5.13 – Результати випробувань деемульгуючих композицій для руйнування емульсій на основі кам'яновугільної смоли R1. Розчинник для 5% розчину: А – вода; В – ксилол; С – антифриз; D – етанол. Початковий вміст води в емульсіях 37–47%

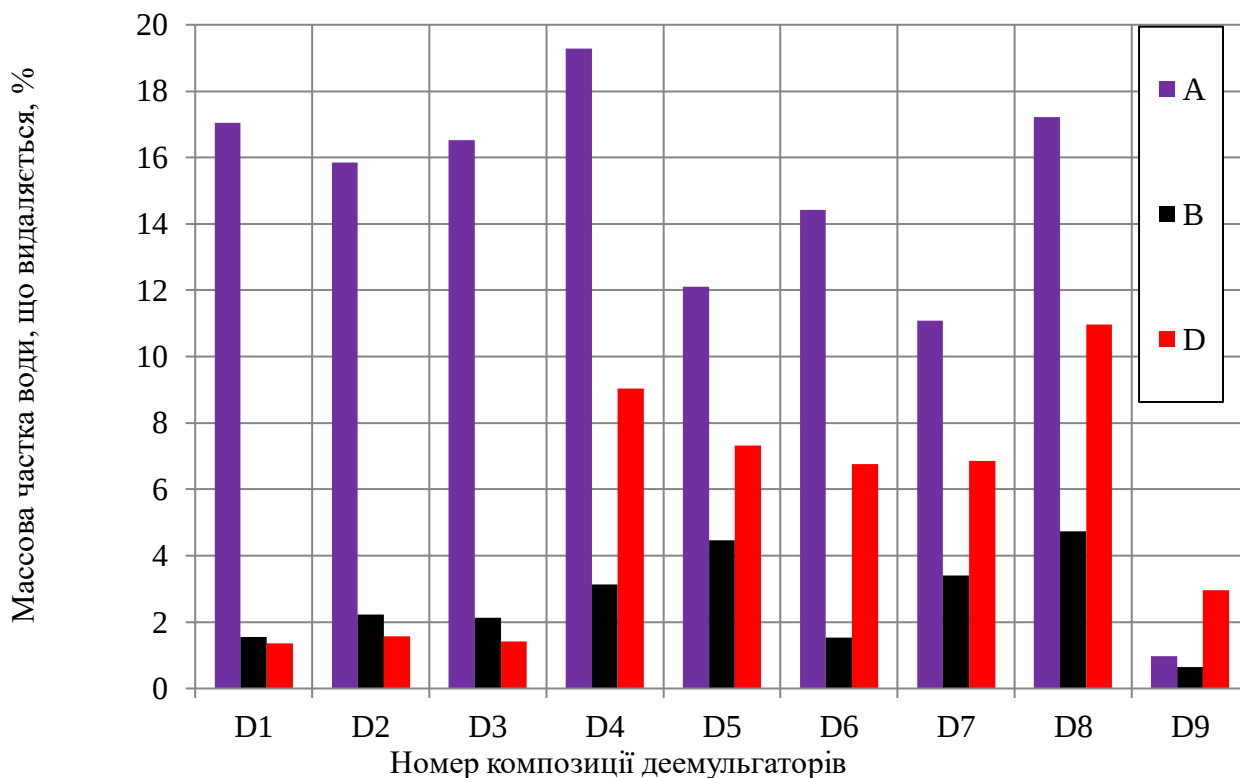


Рисунок 5.14 – Результати випробувань деемульгуючих композицій для розщеплення емульсій на основі кам'яновугільної смоли R2. Розчинник для 5% розчину: А – вода; В – ксилол; D – етанол. Початковий вміст води в емульсіях становить 36–42%

Під час проведення експериментів холостий зразок без деемульгатора не виділяв відстояної води, що свідчить про високу стабільність емульсій, сформованих на основі кам'яновугільних смол (R1 і R2) з високим ступенем піролізу. Деемульгатор, що використовується в поточних умовах виробництва (D9 на рисунках 5.13–5.14), показав відносно низьке зниження вмісту води після відстоювання. Слід зазначити, що для зневоднення менш густих малопіролізованих смол даний деемульгатор виявився досить ефективним. Витрата деемульгатора D9 знизилася у виробничих умовах до 30 ppm. Значно більша витрата, що спостерігалася під час лабораторного експерименту (200 ppm), була пов'язана з неможливістю відтворення умов змішування і природи високопіролізованих смол.

Зневоднення важкої смоли R1 (таблиця 5.14) характеризувалося найвищими значеннями густини (1261 кг/м^3) за рахунок нерозчинних компонентів у толуолі (20,3 % мас.) та хіноліні (18,7 % мас.). Крім того, композиція деемульгатора D5 (рисунок 5.12), що містить активні речовини, наприклад, зшитий оксипропілований полімер ПО/ЕО-блоку (40 мас. %) та оксалкіловану смолу (10 мас. %), продемонструвала найвищу дегідратуючу здатність. Це спостереження було особливо очевидним після додавання до емульсії розчинних спиртів (етанол та етиленгліколь, серії С та D). Однак композиції деемульгаторів D1–D4 і D9 при зневодненні R1 практично не проявили ніякого ефекту. Додавання всіх досліджуваних композицій у вигляді водної дисперсії також істотно не вплинуло на процес зневоднення кам'яновугільної смоли R1. Для зневоднення більш легкої кам'яновугільної смоли R2 (таблиця 5.14), яка характеризується меншою густиною, нерозчинним вмістом в толуолі та хіноліні досліджувані композиції показали відносно високу зневоднюючу здатність після додавання до обводненої смоли у вигляді водних дисперсій. Для встановлення здатності досліджуваних деемульгаторів розділяти емульсії на основі широкого спектру важких зразків були проведені дослідження на суміші смол R1 і R2 у співвідношенні 1:1 за масою з подальшим обводненням. На рисунку 5.15 наведені результати розділення штучно обводнених емульсій суміші смол R1 і R2 у співвідношенні 1:1 за масою.

З рисунку 5.15 видно, що зневоднення двох сумішей важких смол (R1 і R2) суттєво відрізняється від зневоднення індивідуальних смол R1 і R2. Дві композиції деемульгаторів, D5 і D8, показали досить високу ефективність після додавання у вигляді водної дисперсії.

Як видно з рисунків 5.13–5.15, при додаванні водних розчинів D5 і D8 до R1 ефекту зневоднення не спостерігалось, хоча комбінація R1 і R2 показала значний ефект. Це спостереження можна пояснити природою і складом смол. Наприклад, R1 містить більші макромолекулярні сполуки, які стабілізують ці емульсії і пояснюють низький ефект зневоднення цих смол.

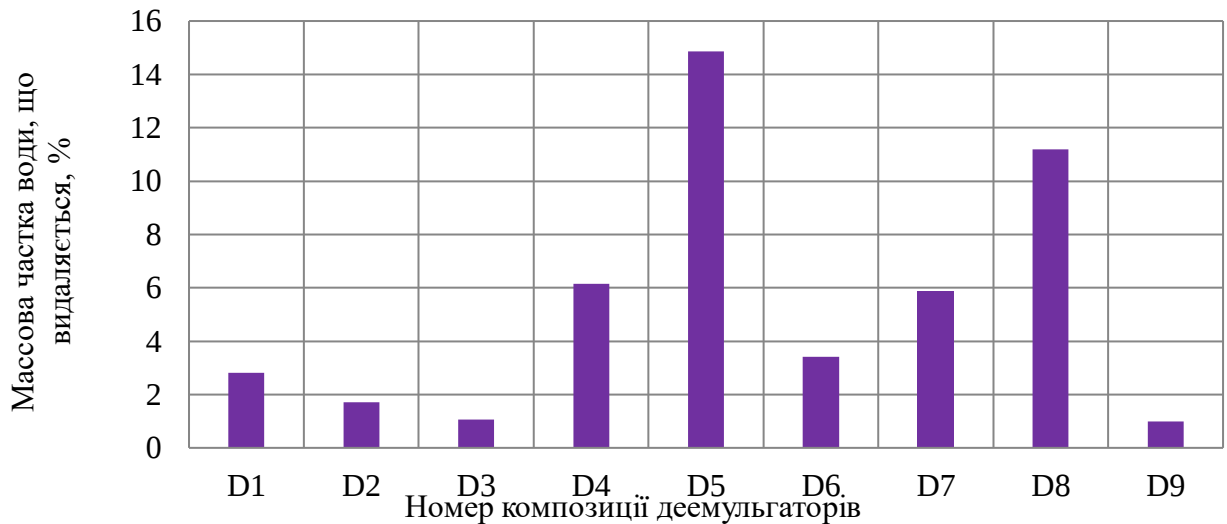


Рисунок 5.15 – Результати випробувань деемульгуючих композицій для руйнування емульсій на основі кам'яновугільної суміш смол R1 в R2 у співвідношенні 1:1 за масою. Розчинник для 5% розчину – вода. Початковий вміст води в емульсіях 23%

Порівняння D5 і D8, доданих до емульсії різних важких смол у вигляді водної дисперсії, показано на рисунку 5.16.

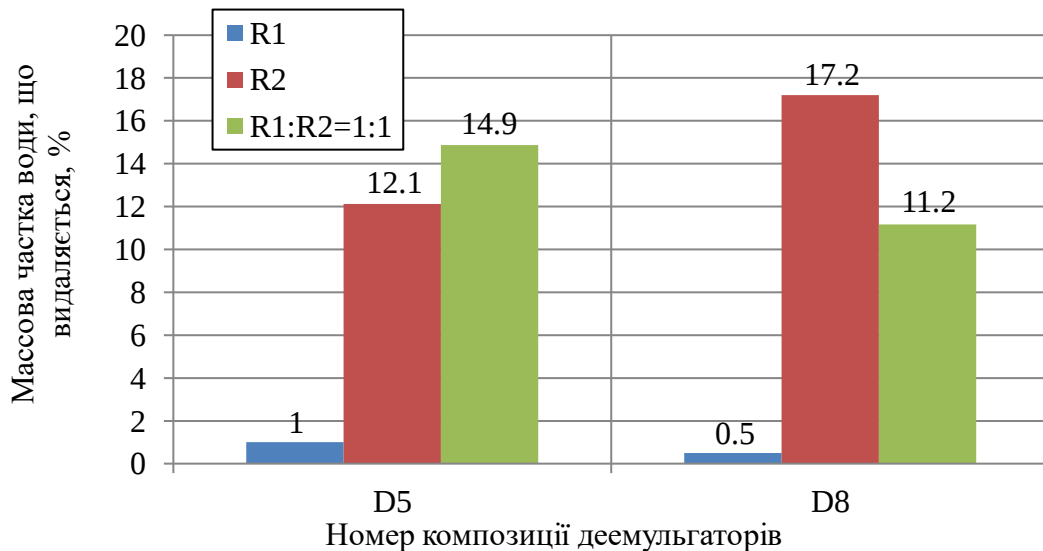


Рисунок 5.16 – Порівняння D5 і D8, що застосовуються для розщеплення емульсій на основі суміші кам'яновугільних смол R1, R2 та їх сумішей (R1:R2 =1:1).

Розчинник для 5% розчину – вода. Початковий вміст води в емульсіях становить:

R1 – 37–47%; R2 – 36–42%; R1 в R2–23%

У контрольному зразку без деемульгатора для R2, на відміну від усіх проведених серій, спостерігалось виділення води (0,4%). Крім того, виділена вода була помітно забарвлена, що свідчить про безпосереднє утворення емульсії "масло у воді". Таке явище свідчить про наявність водорозчинних ПАР, які викликають дегідратацію смол і безпосереднє утворення емульсій. На фотомікрофотографії спостерігається утворення множинних емульсій виділеної водної фази після обробки обводненої смоли (R2) водним розчином (серія А) деемульгатора D1 та відстоювання (рисунок 5.17).

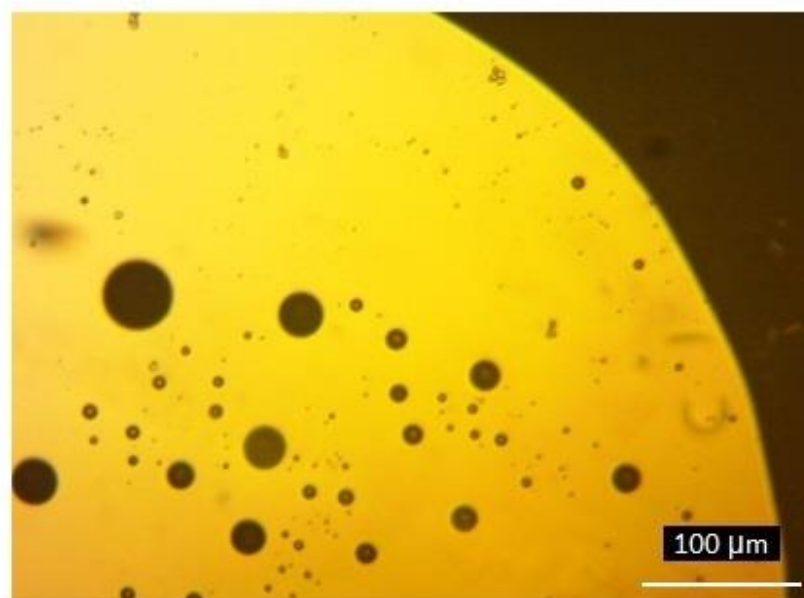


Рисунок 5.17 – Фотомікрофотографія виділеної водної фази після зневоднення смоли R2 водним розчином (серія А) деемульгатора D1

Дисперсна смоляна фаза, яка забарвлює відстояну воду, присутня у виділених краплях води з розміром близько 1000 мкм. Таким чином, стійкість досліджуваних зразків емульсій, утворених смолами кам'яновугільних пеків високого ступеня піролізу (R1 і R2), під дією досліджуваних деемульгаторів є різною.

Змішування смол в даному випадку проводили також для визначення універсальності дії деемульгаторів, оскільки змішування багатокomпонентних

дисперсних систем (наприклад, нафт [291]) може призводити до осадження стабілізаторів емульсій (асфальтенів). Очевидно, що дія нового розчинника в складній системі може викликати як пептизацію, так і коагуляцію агрегатів [292], які утворюють броньовий шар навколо дисперсної води. В даному випадку деемульгуючі композиції D5 і D8 підтвердили свою ефективність при руйнуванні емульсій.

Жоден з досліджуваних деемульгаторів не показує стабільно високої порівняльної ефективності у всіх розчинниках. Це можна пояснити різними характеристиками стабілізаторів емульсій та композицій важких смол. За комплексом проведених досліджень зі зневоднення важких кам'яновугільних смол найбільш ефективними виявилися деемульгатори D5 та D8 на основі зшитого оксипропілованого ПО/ЕО–блочного полімеру (40 мас. %) та оксалкілованої смоли (10 мас. %). Практичне значення встановленого факту полягає в тому, що використання даного деемульгатора значно підвищує ефективність зневоднення важких смол у порівнянні з деемульгатором D9, який використовується в сучасних умовах виробництва.

5.3.2 Емульсія легких смол

Руйнування емульсій, утворених легкою смолою R3, досліджували на розчинах деемульгатора у воді (рисунок 5.18).

Було відмічене, що штучно утворена емульсія була відносно стійкою, тоді як "холостий" зразок після термічного відстоювання залишався неушкодженим. Результати також показали ефективність D5 і D8, яка подібна до ефективності розчинів деемульгаторів у порівнянні з важкими смолами R1 і R2.

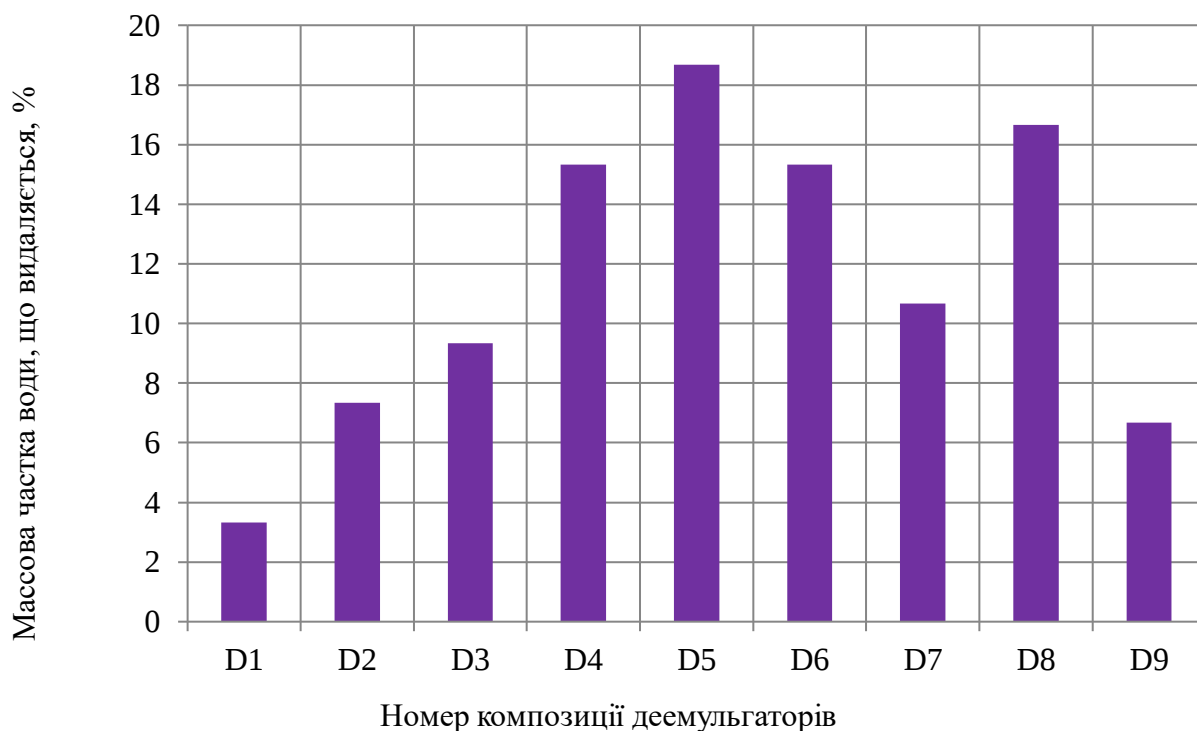


Рисунок 5.18 – Результати випробувань деемульгуючих композицій для руйнування емульсій на основі легкої смоли (R3), розчинник для 5% розчину: вода; початковий вміст води в емульсії 33%

Типові фотомікрофотографії емульсій після дії різних реагентів наведені на рисунках 5.19 і 5.20. Наприклад, зразок D5 утворює більш крупні дисперсні системи з меншою стабільністю, тоді як D1 має більш стійкі емульсії з меншим розміром крапель. Подальші лабораторні випробування деемульгаторів показали ефективність деемульгаторів при зниженні вмісту води на 16,4 – 20,5%, особливо для нестабільних емульсій, які розшаровуються без додавання деемульгаторів (зниження вмісту води на 15% без додавання деемульгаторів). Проте зразки D7, D2 та D1 показали меншу ефективність при проведенні аналогічних експериментів. Так, композиції D5 і D8 здатні руйнувати низько- і високостійкі емульсії, утворені як легкими, так і важкими кам'яновугільними смолами.

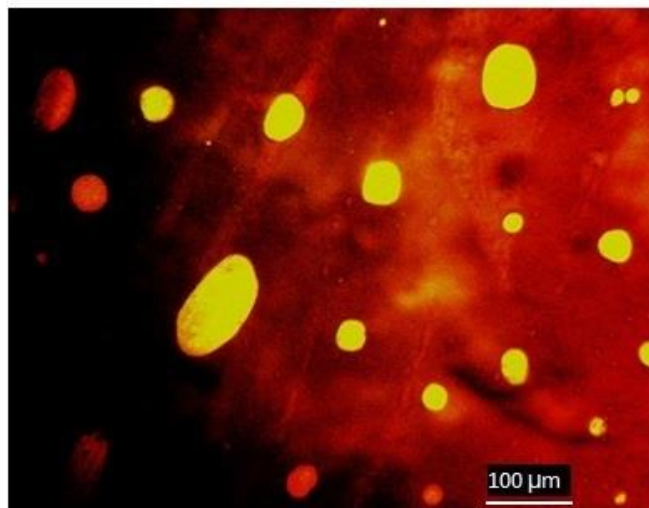


Рисунок 5.19 – Фотомікрофотографія емульсії на основі смоли R3 під дією водного розчину (серія А) деемульгатора D5

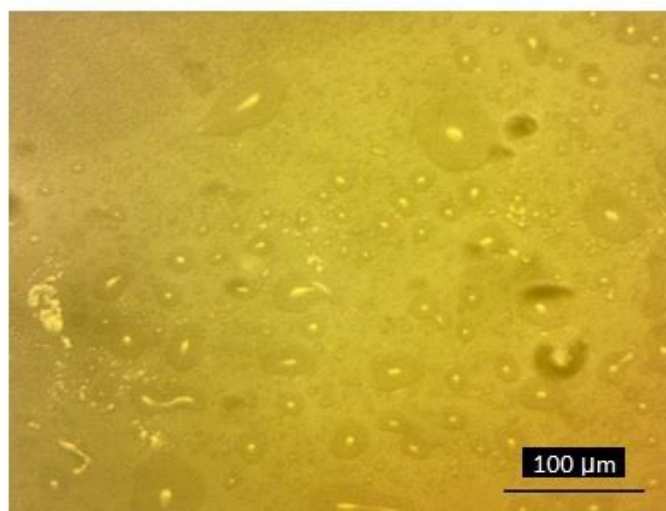


Рисунок 5.20 – Фотомікрофотографія емульсії на основі смоли R3 під дією водного розчину (серія А) деемульгатора D1

5.3.3 Полярність стабілізаторів емульсій

Полярність стабілізаторів, сконцентрованих у високомолекулярних компонентах кам'яновугільних смол, впливає на стійкість емульсій. Найбільш полярні компоненти смоли, присутні в дисперсних речовинах і нерозчинні в хіноліні, зосереджені у висококиплячих фракціях, які отримують перегонкою

проб до отримання твердого залишку (пеку). Кам'яновугільні смоли R1 і R2 мають приблизно однаковий ступінь піролізу, тому зразки пеків, отримані з смол R2 і R3, були проаналізовані методом ІЧ-спектроскопії (рисунки 5.21–5.22). Більш високий ступінь ароматичності важких смол підтверджується співвідношеннями оптичної густини позаплощинних деформаційних коливань Car і асиметричних валентних коливань CH_2 (D_{750}/D_{2930}), валентних коливань Car і асиметричних валентних коливань CH_2 (D_{3050}/D_{2930}).

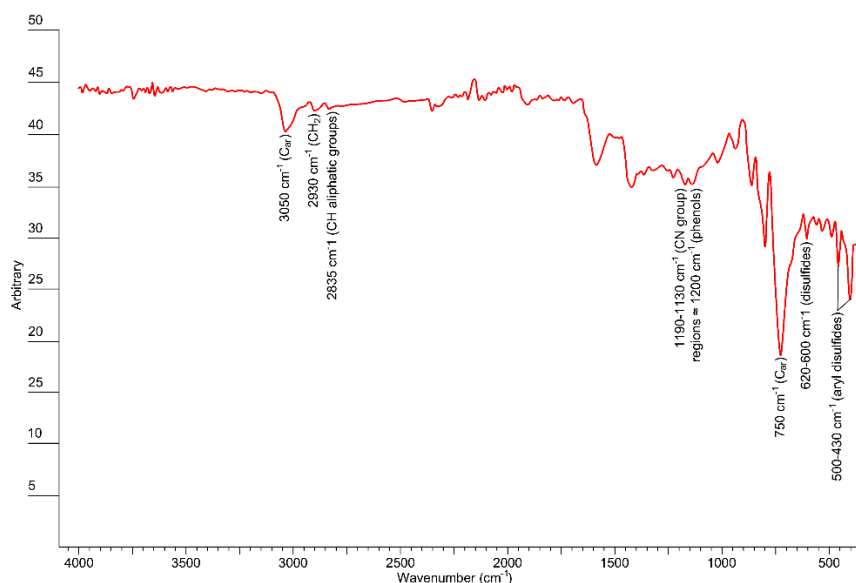


Рисунок 5.21 – ІЧ-спектрограма некиплячого залишку легкої смоли (R3)

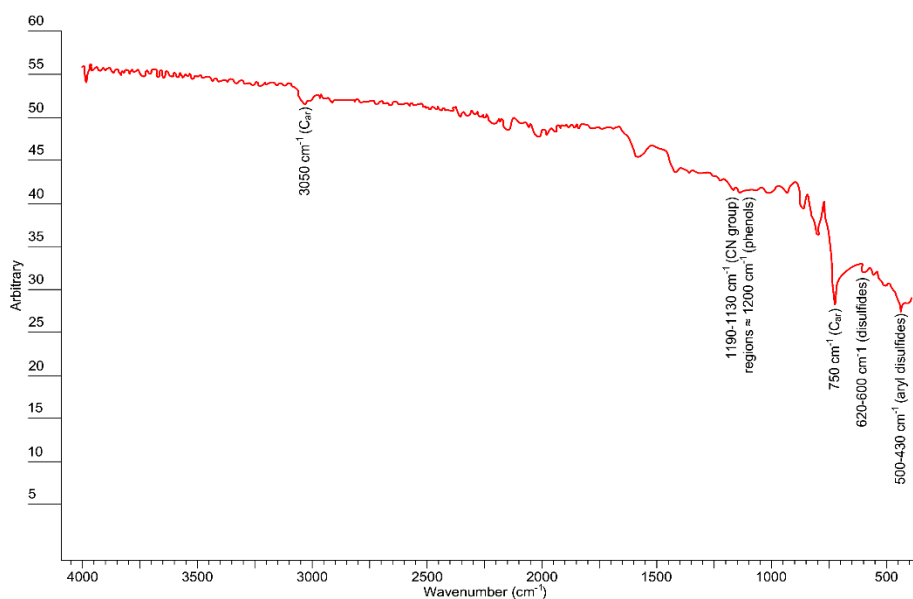


Рисунок 5.22 – ІЧ-спектрограма некиплячого залишку важкої смоли (R2)

Основними відмінностями в спектрах пеку легкої смоли є наявність більш інтенсивних смуг поглинання валентних коливань в області $500\text{--}430\text{ см}^{-1}$ (арилдисульфідів) і $620\text{--}600\text{ см}^{-1}$ (дисульфідів), а також $1190\text{--}1130\text{ см}^{-1}$ (група CN) і в області $\approx 1200\text{ см}^{-1}$ (феноли), що підтверджує дані Coates [293]. З іншого боку, для пеку з важкої смоли не спостерігалось валентних коливань між 2835 см^{-1} і 2903 см^{-1} , характерних для аліфатичних груп СН. Таким чином, легка смола містить більш полярні функціональні групи (гетероатоми) і менш конденсовану ароматичну структуру. Отже, стабілізатори емульсій важких смол мають меншу полярність і, відповідно, змочуваність. Тому до складу деемульгуючої композиції доцільно вводити компонент з більш високим значенням RSN.

5.3.4 Роль мінеральної частини вугільних частинок

Визначено вплив мінеральної частини вугілля та його похідних частинок на стабілізацію емульсій, що утворюються при відстоюванні кам'яновугільних смол, за твердими частинками, які виступають стабілізаторами відповідних емульсій. При гравітаційному відстоюванні смоли виділяються тверді частинки (шлам кам'яновугільної смоли) у складі 85–95% частинок розміром менше 40 мкм із зольністю 1–2%. Природа мінеральних частинок (кам'яновугільного шламу) в деякій мірі характеризує механізм стабілізації зворотних емульсій (вода в смолі). Освітлена вода, що утворюється при відстоюванні смоли, містить 100–500 мг/дм³ смолистих домішок і зберігається в аміачних колонах спеціальних пекових "пасток" (відстійників) під час переробки. Мінерали, що містяться в пробах пеку з аміачної води, характеризують природу стабілізаторів прямої емульсії (смола у воді), що утворюються при руйнуванні зворотної емульсії [294].

Проби золи вугільної шихти, шламу кам'яновугільних смол і пекових речовин аміачної води були проаналізовані за допомогою рентгенофазового спектрометра. Кам'яновугільні смоли були отримані в процесі коксування вугільної шихти, мінеральний склад яких наведено в таблиці 5.17. Результати

визначення мінерального складу речовин, що відносяться до стабілізаторів емульсії, наведені на рисунку 5.23.

Результати показали, що важкі (R2) і легкі (R3) смоли, отримані при коксуванні, практично ідентичні за мінеральним складом вугільної шихти. Різниця в пробах мінеральної складової спостерігається за цинк (Zn) –вмісними сполуками. Вміст Zn у пробах води, що виділяється при відстоюванні важких смол, вищий.

Таблиця 5.17 – Масова частка мінеральних компонентів вугілля

Компоненти	R3	R2
SiO ₂	49,665	49,755
Al ₂ O ₃	27,100	29,000
Fe ₂ O ₃	10,470	9,725
CaO	2,645	2,270
MgO	1,425	1,405
K ₂ O	1,960	1,970
Na ₂ O	1,540	1,270
SO ₃	1,740	0,920
P ₂ O ₅	0,200	0,270
ZnO	1,200	0,645

За даними Гріна і Такура [295], частково розчинні у воді Zn–піридинові сполуки були виявлені в речовинах, нерозчинних у хіноліні. Таким чином, ці сполуки мають поверхнево-активні властивості, які в подальшому видаляються водою після руйнування емульсії, що дозволяє припустити, що Zn–піридинові сполуки є найбільш вірогідними стабілізаторами емульсій кам'яновугільних смол.

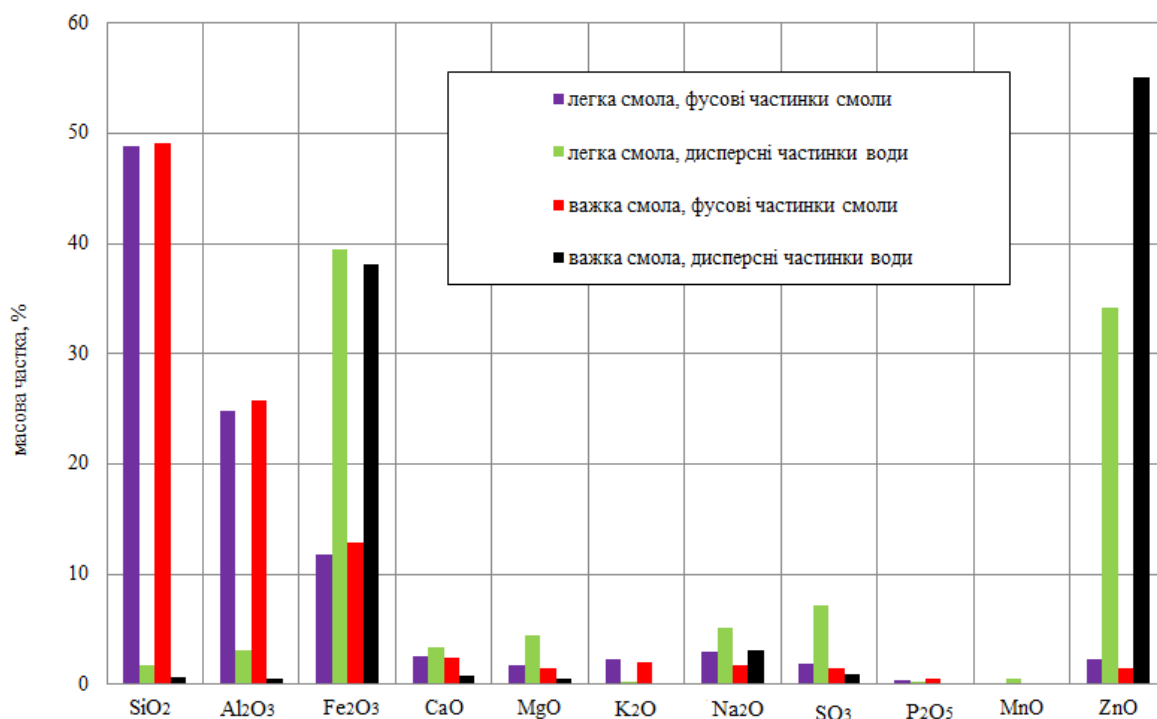


Рисунок 5.23 – Характеристика мінеральної частини речовин, що відносяться до стабілізаторів емульсій отриманих при відстоюванні смол і освітленні сепарованої ВОДИ

5.3.5 Ефективність деемульгуючих композицій

Визначено селективний вплив деемульгаторів на розділення високопіролізованих смоляних емульсій. Методика базувалася на наявних характеристиках обраних деемульгаторів, які наведені в табл. 5.15. Показник відносної розчинності досліджуваних деемульгаторів розраховували на основі принципу адитивності:

$$RSN_{Di} = \frac{(RSN_{C1} \cdot x_{C1} \cdot y_{C1} + RSN_{C2} \cdot x_{C2} \cdot y_{C2} + RSN_{C3} \cdot x_{C3} \cdot y_{C3})}{(x_{C1} \cdot y_{C1} + x_{C2} \cdot y_{C2} + x_{C3} \cdot y_{C3})}, \quad (5.3)$$

де: RSN_{Di} – показник відносної розчинності компонента композиції (табл. 5.15);

x_{Ci} – частка компонента в досліджуваному деемульгаторі (табл. 5.16);

y_{Ci} – частина діючої речовини в деемульгаторі (табл. 5.15).

Розраховані показники розчинності композицій наведені в таблиці 5.18.

Таблиця 5.18 – Індеси розчинності досліджуваних композицій

Деемульгатор	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8
RSN_{Di}	9,0	8,5	8,2	9,5	11,2	11,0	10,5	10,8

Згідно з отриманими результатами, компоненти деемульгаторів (C2–C3; таблиця 5.15) з відносно низькими значеннями в'язкості (2000–4000 МПа*с) показали низьку деемульгуючу активність. Однак, компоненти деемульгатора з більш високою спорідненістю до води C5–C7 (RSN 19–22,1) в більшості випадків показали більш високу ефективність. Одним з показників спорідненості деемульгатора до води є відносне число розчинності (RSN). Показник відносної розчинності аналогічний співвідношенню гідрофільно-ліпофільних груп в молекулі ПАР (ГЛБ – гідрофільно-ліпофільний баланс), але легше визначається аналітичними методами. Чим вище значення ГЛБ або RSN , тим більша гідрофільність деемульгатора.

Виходячи з результатів експериментів, найбільша ефективність спостерігається у деемульгатора D5, в порівнянні з D6 і D8. Ці деемульгатори мають значення індексу відносної розчинності $RSN = 10,8–11,2$. Однак, для різних класів хімічних сполук крім показника RSN необхідно враховувати молекулярну масу. Власне кажучи, оксалкіловані смоли C5 і C7 показали найвищу ефективність з усіх реагентів, тоді як оксалкілована смола C4 показала найнижчу ефективність. Не виключено, що максимум деемульгуючої активності припадає на будь-яку речовину з молекулярною масою, що відповідає в'язкості 8000 МПа*с. Зменшення або збільшення цього значення для даного класу хімічних сполук знижувало ефективність зневоднення досліджуваних систем.

Найменшу ефективність показали композиції D1, D2 і D3 ($RSN = 8,2–9,0$; таблиця 5.18), які мають більшу спорідненість до неполярних речовин. Таким чином, можна припустити, що в високопіролізованих смолах броньовий шар на межі фаз формується більш полярними реагентами, ніж в низькопіролізованих смолах. Це підтверджується елементним складом речовин, нерозчинних в толуолі

(і хіноліні): сума вмісту гетероатомів "O + N + S" вище, ніж для інших фракцій групового складу залишку (пеку) кам'яновугільних смол [40]. Тому нерозчинні в хіноліні і толуолі речовини мають більш високу полярність, що обумовлює високу поверхневу активність. Крім того, вміст цих речовин у високопіролізованій смолі зростає до 18–22%, як це спостерігається в даному дослідженні. Для порівняння, вміст нерозчинних у хіноліні речовин для низькопіролізованої смоли українського коксохімічного заводу становить лише 1,8–2,5%.

Оскільки деемульгатори є дорогими речовинами, цікавим є створення композицій для отримання синергетичного ефекту зневоднення шляхом поєднання різних компонентів. Найкращі результати були отримані при змішуванні D6 і D8 в співвідношенні (1:1) в сумарній дозі 200 ppm. Ця суміш працює не гірше, ніж окремі деемульгатори, а в деяких випадках в кілька разів перевищує кількість вивільненої води в порівнянні з композицією D4–D8. Аналогічним чином на ефективність композицій деемульгаторів впливає і тип розчинника.

Руйнування емульсій кам'яновугільних смол високого ступеня піролізу є малоефективним через високий вміст дисперсних частинок або речовин, нерозчинних у толуолі та хіноліні [296]. Ці речовини є стабілізаторами емульсій і вимагають більш високих дозувань деемульгаторів для підвищення їх поверхневої активності. Застосування деемульгаторів для зневоднення важких нафт до емульсії кам'яновугільної смоли показало їх більш високу ефективність в порівнянні з реагентами, які раніше застосовувалися для зневоднення легких кам'яновугільних смол. Для руйнування емульсій на основі високопіролізованих кам'яновугільних смол важко рекомендувати тип деемульгатора або визначати характеристики з необхідними властивостями. Це пов'язано з особливою природою стабілізаторів емульсії та дисперсних фаз. В даному дослідженні високу активність показала оксіалкілована смола з молекулярною масою, що відповідає в'язкості 8000 МПа*с. При цьому деемульгуюча композиція містить основний реагент ($RSN \approx 9$) та більш гідрофільний допоміжний реагент ($RSN \approx 19$ –

22,1), в такому співвідношенні, що розрахунковий індекс розчинності композиції становить $RSN \approx 11,2$ [297].

5.4 Оцінка ефективності деемульгаторів для зневоднення кам'яновугільної смоли за величиною зниження її в'язкості

Найуживанішим способом вибору деемульгатору для зневоднення кам'яновугільної смоли залишається тестування широкого спектру доступних нафтових реагентів. Більш теоретично обґрунтованим способом вибору придатності деемульгатора для руйнування кам'яновугільних емульсій є визначення динамічної в'язкості кам'яновугільної смоли в суміші з деемульгатором.

Для дослідження в'язкості кам'яновугільних смол з додаванням деемульгаторів була взята малопіролізована (R1) смола з мінімальним вмістом твердої та рідкої дисперсії. Зменшення вмісту води в цьому зразку проводилося шляхом лабораторного центрифугування. Смоли середнього (R2) і високого (R3–R4) ступенів піролізу використовувалися тільки для штучного приготування обводнених емульсій з метою випробування ефективності деемульгаторів. Показники якості смол визначали стандартизованими методами аналізу властивостей, характеристики смол наведені в таблиці 5.19.

Представлені зразки смол характеризують діапазон зміни їх якості в умовах високотемпературного коксування при порівнянній середній температурі в нагрівальних каналах. Кам'яновугільна смола R1 отримана при найбільш повному завантаженні камери коксування, а смоли R3–R4 – при значному недовантаженні камер.

Зі збільшенням ступеня піролізу летких продуктів коксування збільшуються густина і в'язкість смол, знижується вихід масел при перегонці (до 360 °C). Смола R1 характеризується низькою густиною, добре відстоюється від води і золи, містить більше фенолів, має менший вихід залишку перегонки, а також містить

мінімальні кількості дисперсних твердих речовин, нерозчинних в хіноліні. Тому в якості аналога дисперсійного середовища емульсії "вода у вугіллі" обрано смолу R1.

Таблиця 5.19 – Характеристика досліджуваних смол

Показники		Зразок смоли:			
		R1	R2	R3	R4
Густина при 20 °С, кг/м ³		1155	1197	1261	1280
Масова частка води, %.		1,2	2,6	11,2	18,4
Масова частка речовин, %:	нерозчинні в толуолі	7,8	9,8	20	24,2
	нерозчинні в хіноліні	1,00	5,8	18,7	20,9
	зольні речовини	0,10	0,10	0,15	0,16
Вихід продукту перегонки кам'яновугільних смол, мас. частка, %:					
< 180 °С		2,22	1,5	1,2	0,74
180–200 °С		0,8	0,62	0,38	0,24
200–230 °С		19,32	15,9	11,6	9,4
230–300 °С		11,7	9,4	6,6	5,5
300–360 °С		11,16	12,28	12,6	13,05
>360 °С		54,8	60,3	67,62	71,07

Більш важкі зразки смол (R2 – R4) не підходять для цього завдання, оскільки вони менш зневоднені і менш беззольні. Якщо такі емульсії піддаються впливу емульгатора при вимірюванні динамічної в'язкості ротаційним віскозиметром, то емульсії можуть розриватися і реометр втратить своє значення. Крім того, в'язкість кам'яновугільної емульсії характеризується ступенем її обводненості, вмістом нерозчинних у хіноліні речовин та їх гранулометричним складом. Таким чином, порівняння дифузійних властивостей деемульгаторів та їх здатності знижувати в'язкість кам'яновугільних смол проводилося тільки на смолі R1. Для проведення експериментів зі зневоднення смоли були підготовлені

деемульгуючі композиції з компонентів фірми Clariant Oil Services (Швейцарія) (таблиця 5.20).

Таблиця 5.20 – Деемульгуючі композиції

Компонент	Номер композиції										
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9	10	№11
Dissolvan 3245	50	40	40	40	40	40	30	40	40	40	20
Dissolvan 5022		10									
Dissolvan 3879			10								
Dissolvan 3966				10							
Dissolvan 4006					10						
Dissolvan 5252						10	10				
Dissolvan 5022							10				
Dissolvan 3279								10			
Dissolvan 4411									10	10	20
Ізопропанол	10	10	10	10	10	10	10	10	10		10
Сольвент	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Метанол										10	10
Індекс відносної розчинності	9,0	8,5	8,2	9,5	11,2	11,0	10,5	10,8	11,2	11,2	14,5

Композиції були підібрані, виходячи з припущення, що додавання до базового деемульгатора Dissolvan 3245 (RSN=9), який має середню спорідненість до дисперсної фази емульсії, деемульгаторів з високими та низькими значеннями RSN, може підвищити ефективність руйнування емульсії. У першому випадку це буде обумовлено високою змочувальною здатністю реагенту з високим значенням RSN. В останньому випадку передбачуване поліпшення буде обумовлено збільшенням спорідненості деемульгатора до більш гідрофобної важкої кам'яновугільної смоли. Характеристики деемульгаторів наведені в таблиці 5.21.

Для порівняльної оцінки деемульгуючої активності використовувався "пляшковий тест", який був запроваджений як внутрішній стандарт у нафтовидобувних компаніях.

Таблиця 5.21 – Характеристики основних компонентів, що використовуються для приготування деемульгаторів

Найменування DISSOLVAN	Індекс відносної розчинності	Масова частка діючої речовини, %	Розчинність у воді (20 °C)	Густина при 20°C г/см ³	Динамічна в'язкість при 20 °C , мПа*с
3245	9,0	100	розчинний, каламутний	1,03	10000
5022	6,5	100	нерозчинний	1,00	4000
3879	4,0	80	утворює гель	1,01	2000
3966	12,5	70	нерозчинний	1,02	21000
4006	22,1	80	змішується, розшарування фаз	1,05	8000
5252	19,0	100	розчинний	1,04	1300
3279	20,5	72	нерозчинний	1,04	5500
4411	20,0	100	розчинний	0,95	25

Реологічні характеристики досліджуваних смол визначали на ротаційному реометрі з контрольованою швидкістю зсуву Brookfield DV2T. Результати вимірювання в'язкості смоли R1 у вигляді графічної залежності від швидкості зсуву при різних температурах наведені на рисунку 5.24.

З підвищенням температури до 58–65 °C агрегати течії розпадаються і динамічна в'язкість смоли R1 практично не залежить від швидкості зсуву і набуває характеру ньютонівської течії. Такого характеру не отримано у всіх інших зразках смол R2–R4, що, ймовірно, пов'язано з наявністю дисперсної фази і більш складним характером взаємодії речовин з більшою молекулярною масою.

Тому для вимірювання в'язкості смоли при додаванні деемульгатора був обраний зразок смоли R1, а вимірювання проводили при швидкості зсуву, що забезпечує ньютонівський характер течії (220,1 с⁻¹). Пошук кореляції впливу деемульгаторів на в'язкість смоли проводили в діапазоні температур, близькому до умов відстоювання смоли в заводських і лабораторних умовах.

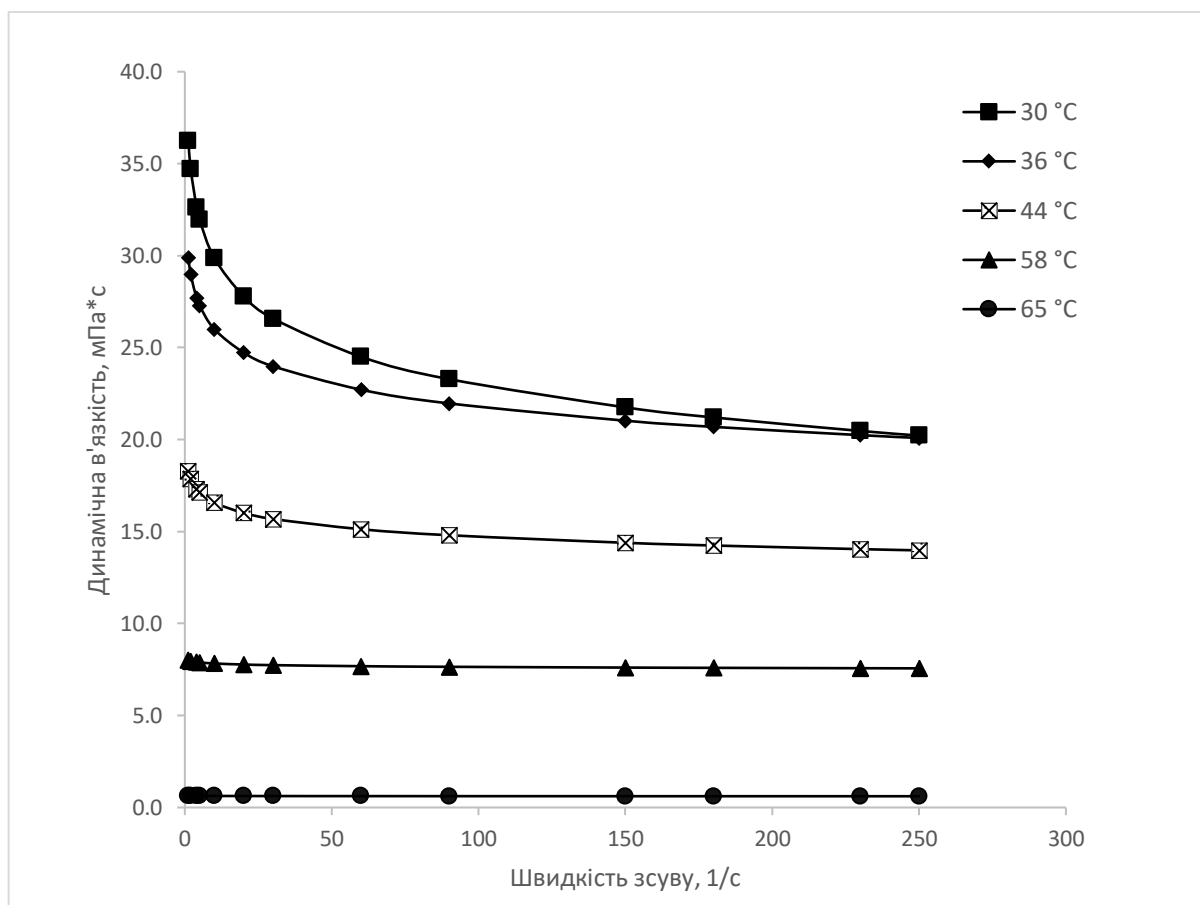


Рисунок 5.24 – Криві течії смоли R1 при різних температурах випробувань

Для відображення динаміки взаємодії реагентів вимірювання в'язкості проводили одразу після внесення та змішування деємульгатора зі смолою та через 24 години витримки. Результати вимірювань представлені в таблиці 5.22.

Таблиця 5.22 – В'язкість смоли R1, обробленої композиціями деємульгаторів, мПа*с

Середовище	Вимірювання відразу після змішування при температурі, °C			Вимірювання через 24 години при температурі, °C		
	58	44	36	58	44	36
1	2	3	4	5	6	7
Смола R1	11,79	17,47	30,47	11,79	17,47	30,47
R1 + №1	10,51	15,07	26,63	8,31	15,18	26,15
R1 + №2	9,81	18,34	31,49	9,15	15,08	26,72
R1 + №3	8,90	14,83	29,85	8,71	14,18	17,08

Продовження таблиці 5.22

1	2	3	4	5	6	7
R1 +№4	9,72	17,91	24,43	6,83	16,21	22,78
R1 +№5	11,59	15,40	23,30	8,92	12,52	20,67
R1 +№6	9,75	16,42	29,13	8,00	14,5	24,56
R1 +№7	8,52	15,38	27,52	7,89	11,95	18,42
R1 +№8	11,34	16,27	30,18	7,18	15,25	18,75
R1 +№9	8,57	18,3	32,03	6,85	11,75	19,2
R1 +№10	7,56	16,58	26,83	6,81	15,38	25,42
R1 +№11	7,73	16,14	26,03	7,62	15,79	25,93
R1+ПМ 1441	9,80	16,52	28,50	8,2	14,00	24,00

Як впливає з результатів вимірювань, при додаванні деемульгаторів та витримці суміші протягом 24 годин спостерігається зменшення в'язкості суміші, що узгоджується з даними [69, 87], що пояснюється зміною реології дисперсійного середовища [71]. Встановлено, що після додавання деемульгатора в емульсію спостерігається зменшення уявної в'язкості для емульсії з однаковим вмістом води [71]. Однак у нашому випадку дисперсійне середовище було змодельовано на основі смоли з низьким вмістом води та дисперсних твердих частинок. Різні деемульгатори по-різному знижують в'язкість вихідної смоли, що доводить вплив природи деемульгатора на течію смоли. При вимірюванні без витримки в'язкість суміші зменшується тільки при досить високій температурі нагрівання (58 °C), при більш низьких температурах для трьох деемульгаторів спостерігається незначне збільшення в'язкості на 0,4-1,6 мПа*с. Ці дані вже свідчать про те, що для порівняння ефективності дії реагентів необхідно витримати смолу з реагентом протягом доби і нагріти її до 58 °C, щоб течія смоли набула ньютонівського характеру.

Вплив деемульгаторів на розділення емульсії оцінювали на штучно обводнених смолах R1–R4 методом "пляшкових тестів". Результати зневоднення смол деемульгуючими композиціями (табл. 5.20–5.21) наведені в таблиці 5.23.

Таблиця 5.23 – Ефективність зневоднення кам'яновугільних смол з додаванням деемульгаторів, %

Реагент	Смола кам'яновугільна:			
	R1	R2	R3	R4
№1	8,6	12,0	14,0	53,6
№2	0,0	18,7	30,0	52,6
№3	0,0	13,3	30,0	66,8
№4	57,1	86,7	68,0	88,3
№5	21,4	56,0	44,0	78,5
№6	94,3	60,0	60,0	79,8
№7	57,1	60,0	45,0	72,7
№8	68,6	69,3	64,0	92,0
№9	62,9	66,7	64,0	82,5
№10	65,7	80,0	59,0	77,7
№11	34,3	86,7	45,0	68,0
ПМ 1441	28,6	76,7	54,0	73,7

Зіставлення отриманої ефективності зневоднення з в'язкістю смоли R1 при 58 °C показує лінійну залежність (таблиця 5.24).

Таблиця 5.24 – Коефіцієнт детермінації (R^2) лінійної залежності ефективності зневоднення різних кам'яновугільних смол від в'язкості смоли

Коефіцієнт детермінації	Смола кам'яновугільна:			
	R1	R2	R3	R4
R^2	0,53	0,52	0,55	0,46

Як показують результати, чим більше зменшується в'язкість смоли при введенні деемульгатора, тим вище ефективність зневоднення на цьому деемульгаторі для смол різного ступеню піролізу марок R1–R4.

Для інших температурних режимів вимірювання подібної кореляції не спостерігається, менший коефіцієнт детермінації спостерігається для значень в'язкості смоли відразу після додавання деемульгатора при 58 °C.

Спостережуване зниження в'язкості смоли після додавання деемульгатора є наслідком подальшого руйнування структурованих агрегатів потоку, які викривляють ньютонівський характер течії. Зменшення в'язкості смоли полегшує дифузію деемульгатора через дисперсійне середовище до межі поділу фаз "вода–смола", що підвищує ефективність зневоднення. Відтворюваність зневоднення смол досліджуваними деемульгаторами зберігається як для низько-, так і для високопіролізованих смол. Незважаючи на складність структури високопіролізованих смол, які утворюють дисперсну систему "смола–хінолінові нерозчинні частинки", "смола–тверді частинки" і "смола–водні краплі", здатність деемульгатора проникати через дисперсійне середовище до крапель води є однаковою для легких і важких смол. Відомо, що ефективність зневоднення погіршується зі збільшенням густини кам'яновугільної смоли. З отриманих результатів можна припустити, що це погіршення викликано збільшенням вмісту включень в дисперсійному середовищі, а не збільшенням молекулярної маси. Схоже, що саме дисперсне середовище перешкоджає зневодненню, а не збільшення в'язкості суцільної фази.

Проте низькі значення коефіцієнта детермінації свідчать лише про частковий вплив в'язкості дисперсійного середовища на ефективність зневоднення деемульгаторами та наявність додаткових факторів. Необхідно враховувати вплив природи деемульгатора на бронюючий шар. Зокрема, спорідненість деемульгатора до стабілізаторів емульсії характеризується його показником відносної розчинності у воді (RSN). Для деемульгаторів № 1–11 розрахункові значення показника відносної розчинності у воді наведені в табл. 5.20, який, як відомо, є мірою гідрофільності реагентів і характеризує змочувальну здатність. Отримані дані ефективності зневоднення (таблиця 5.23) оброблені методом множинної регресії, ефективність зневоднення смол за допомогою деемульгатора (Z) виражається наступною залежністю:

$$Z = a + b \times X^{n1} + c \times Y^{n2} + d \times (X \times Y)^{n3}, \quad (5.4)$$

де: a, b, c, d – коефіцієнти залежності (5.4);

n_1, n_2, n_3 – степеневі коефіцієнти;

X – в'язкість смоли при додаванні деемульгатора (58 °C) та 24 – годинній витримці, мПа*с;

Y – показник відносної розчинності деемульгатора у воді (RSN).

Параметри залежності (5.4) наведені в таблиці 5.25.

Таблиця 5.25 – Коефіцієнти залежності множинної регресії та коефіцієнти детермінації (R^2) для смол різного ступеня піролізу

Параметри	Смола кам'яновугільна:			
	R1	R2	R3	R4
a	692,5479	-1075,55	-254,121	2042,714
b	-0,02863	4976,103	9826,126	-1367,54
c	-0,06575	-84,0422	-0,93224	-6,87707
d	-10184,4	5,1	3,0	2,6
n_1	4	-0,7	-2	0,2
n_2	3	0,9	2	1,5
n_3	-0,71	1,1	1	1,1
R^2	0,810	0,916	0,750	0,716

Максимальний коефіцієнт детермінації отримано для середньо піролізованої смоли R2, для цієї системи вплив досліджуваних факторів на ефективність зневоднення показано на рис. 5.25. Як видно з рисунку 5.25, більш глибокому зниженню в'язкості смоли при додаванні деемульгатора відповідає більш висока ефективність зневоднення, в цьому випадку вплив індексу RSN реагента не такий значний. Для більш в'язких середовищ вплив індексу RSN реагента більший, оскільки зі збільшенням гідрофільності реагенту зростає і ефективність зневоднення.

Таким чином, оцінка ефективності деемульгаторів для зневоднення кам'яновугільних смол за величиною зниження в'язкості може бути виконана шляхом надання дисперсійному середовищу ньютонівського характеру течії, для

чого була застосована експозиція деемульгаторів зі зневодненою та зневодненою смолою протягом доби та при нагріванні до 58°C.

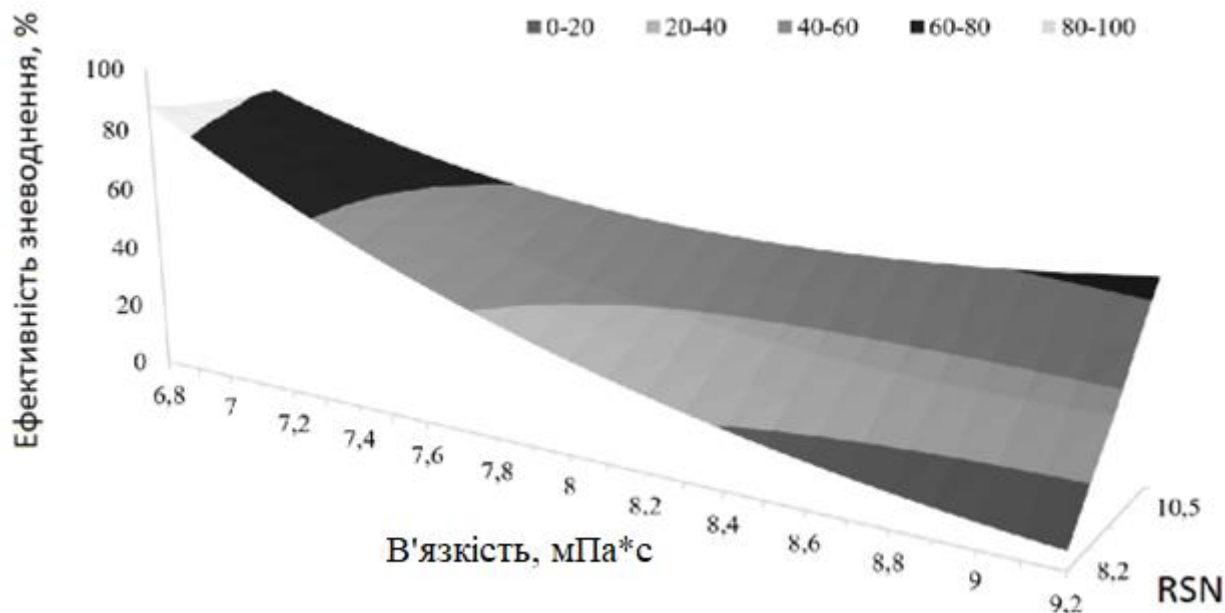


Рисунок 5.25 – Ефективність зневоднення смоли R2, побудована за залежністю регресії (5.4)

Для досліджуваних реагентів зниження в'язкості під дією деемульгатора сприяє підвищенню ефективності зневоднення більше, ніж вплив показника відносної водорозчинності. Це зниження відбувається в смолах з різним ступенем піролізу, здатність реагенту-деемульгатора проникати через дисперсійне середовище до крапельок води має подібний характер для легких і важких смол в цих умовах.

В області невеликого зниження в'язкості дисперсійного середовища роль RSN значно вища, підвищення гідрофільності реагенту сприяє кращому зневодненню. Це може бути пов'язано з підвищеною змочувальною здатністю деемульгаторів по відношенню до стабілізаторів емульсій. Отримані дані підтверджують припущення, що визначальним фактором зневоднення смол є здатність деемульгатора послаблювати міжмолекулярну взаємодію між

агрегатами потоку, що покращує умови коалесценції крапель і підвищує умови проникнення реагенту через дисперсійне середовище до межі поділу фаз [81].

Підвищення ролі реагенту RSN на зневоднення проявляється при низькій його здатності знижувати в'язкість дисперсійного середовища, ефективність реагенту мінімальна при його нездатності знижувати в'язкість дисперсійного середовища і не змочувати емульсійні стабілізатори. Збільшення показника відносної розчинності у воді реагенту, ймовірно, сприяє змочуванню гідрофобних стабілізаторів емульсії і особливо підвищує ефективність зневоднення при використанні деемульгаторів, що слабо знижують в'язкість смоли.

Висновки за розділом 5

Для збільшення ефективності гравітаційного відстоювання емульсій на основі кам'яновугільних смол доцільно використовувати реагентний вплив, що передбачає збільшення числа зіткнень розподілених крапель води в смолі, які призводять до їх укрупнення після злиття і подальшої сепарації води від смоли.

Зменшення в'язкості кам'яновугільної смоли, як складної дисперсної системи, відіграє критично важливу роль для руйнування емульсій. Це не тільки збільшує швидкість осадження крапель води за законом осадження Стокса, а й слугує індикатором руйнування структур дисперсних частинок, нерозчинних у толуолі та хіноліні, особливо високопіролізованих смол.

Перевірку застосовності деемульгатора, що використовується для зневоднення нафти заради підвищення ефективності відстоювання кам'яновугільних смол від води проводили порівнянням ізотерм міжфазного поверхневого натягу на межі розділу "смола – вода". Порівняння отриманих значень абсолютного зниження міжфазного поверхневого натягу деемульгатора ПМ для системи "смола – вода" засвідчило, що ця величина на 10 мН/м більша, ніж для поширеного деемульгатора Діссолван 4411 для системи "нафта–вода". Порівняльні випробування ефективності зневоднення емульсій на основі смол низького ступеня піролізованості за допомогою "боттл-тестів" з використанням

вітчизняних ПАР класів жирних кислот і проксанолів засвідчили перевагу деемульгатора ПМ маслорозчинного типу. Середня ефективність зневоднення на різних смолах низького ступеня піролізованості та в різних умовах становить у середньому 62 % для ПМ 1441 і 46-55 % для інших досліджуваних реагентів.

Зниження ефективності використання ПМ 1441 при значному підвищенню ступеню піролізованості смоли відбулося за рахунок зміцнення броньової оболонки навколо диспергованих крапель води у важких смолах. Імовірно, відбулося підвищення гідрофобності нерозчинних в толуолі дисперсних частинок, що пов'язано зі збільшенням їх вмісту в кам'яновугільних смолах в 3–4 рази. Таке підвищення гідрофобності могло відбуватися за рахунок їх агрегації, при цьому між функціональними групами виникали міжмолекулярні взаємодії, які знижували полярність утворених агрегатів. Такі агрегати, замкнуті на себе функціональними групами, втратили здатність до змочування через зниження полярності. З трьох потенційних змочувачів ("ДС–10", "Ріпокс–6", "ОС–25") і двох потенційних миючих засобів ("Проксанол ЦЛ–3", "ОС–25") доцільно використовувати композицію, що містить універсальну речовину "ОС–25", яка має як змочувальні, так і мийні властивості.

Для вибору оптимального співвідношення основної речовини і добавки в різних співвідношеннях розчинника «етанол/вода» і за різного дозування використовували некомпозиційний трирівневий план другого порядку по методу Бокса–Бенкена. Аналіз моделі показав, що реагентне зневоднення важких кам'яновугільних смол зростає зі збільшенням витрати деемульгатора і вмісту етанолу в розчиннику 5 % –ної концентрації. Збільшення вмісту "ОС–25" в суміші з "ПМ 1441" сприяє зневодненню до певної межі, подальше збільшення вмісту "ОС–25" знижує ефективність процесу в умовах експерименту. Найбільше зневоднення кам'яновугільної емульсії досягається при дозуванні деемульгатора 225 г/т з вмістом активної речовини ("ОС–25" 68% і "ПМ 1441" 32%), а також при розчиненні даної композиції в технічному етанолі (5% розчин).

Було складено лінійку деемульгувальних композицій відповідно до рекомендацій виробників для розділення важких нафт, яка містила дві умовні

групи: з розрахунковим індексом відносної розчинності сумішей 8,2–9,5 і 10,5–11,2. Зневоднення показало, що найвищу руйнівну здатність емульсій щодо найважчих зразків смоли показує композиційний реагент з самим високим індексом відносної розчинності. За деякого зниження ступеня піролізованості смоли зменшується залежність ефективності зневоднення смоли від індексу відносної розчинності. Це підтверджує припущення, що для руйнування емульсій на основі надважких смол реагенту – деемульгатору необхідно надати деяку гідрофільність для змочування стабілізаторів емульсій. Найбільш ефективними виявилися деемульгатори D5 і D8 на основі зшитого оксипропілованого полімеру ПО/ЕО – блоку (40 мас. %) і оксалкілованої смоли (10 мас. %) і значенням індексу відносної розчинності 10,8–11,2. Для руйнування емульсій на основі високопіролізованих кам'яновугільних смол в даному дослідженні високу активність показала оксалкілована смола. При цьому деемульгуюча композиція містить основний реагент ($RSN \approx 9$) та більш гідрофільний допоміжний реагент ($RSN \approx 19–22,1$), в такому співвідношенні, що розрахунковий індекс розчинності композиції становить $RSN \approx 11,2$.

Аналіз залишків методом ІЧ–спектроскопії засвідчив, що легка смола містить більш полярні функціональні групи (гетероатоми) і менш конденсовану ароматичну структуру. Отже, стабілізатори емульсій важких смол мають меншу полярність і, відповідно, змочуваність. Таке підвищення гідрофобності могло відбуватися за рахунок їх самоагрегації, тому до складу деемульгуючої композиції доцільно вводити компонент з більш високим значенням RSN .

Визначено вплив мінеральної частини вугілля на стабілізацію емульсій, що утворюються при відстоюванні кам'яновугільних смол, за мінеральним складом стабілізаторів відповідних емульсій. За допомогою рентгенофазового спектрометра встановлено, що вміст цинку у пробах води, що виділяється при відстоюванні важких смол, значно вищий. За літературними даними, подібні, частково розчинні у воді Zn –піридинові сполуки були виявлені в речовинах, нерозчинних у хіноліні. Такому складу сполук притаманні поверхнево-активні

властивості, що дозволяє припустити, що Zn-піридинові сполуки є найбільш вірогідними стабілізаторами емульсій кам'яновугільних смол.

У результаті зміни реології дисперсійного середовища спостерігається зменшення в'язкості суміші смоли з деемульгаторами у 1,3 – 1,7 рази. Встановлено лінійну залежність: чим більше зменшується в'язкість смоли при введенні реагента, тим вище ефективність зневоднення при введенні цього деемульгатора для смол різного ступеню піролізованості. Проте низькі значення коефіцієнта детермінації свідчать лише про частковий вплив в'язкості дисперсійного середовища на ефективність зневоднення деемульгаторами та наявність додаткових факторів. Зокрема, спорідненість деемульгатора до стабілізаторів емульсії характеризується його показником відносної розчинності у воді (RSN). Введення другої змінної у залежності регресії, а саме індексу відносної розчинності дозволяє підвищити коефіцієнт детермінації до 0,92 для середньо піролізованої смоли.

Підвищення ролі реагенту RSN на зневоднення проявляється при низькій його здатності знижувати в'язкість дисперсійного середовища, ефективність реагенту мінімальна при його нездатності знижувати в'язкість дисперсійного середовища і не змочувати емульсійні стабілізатори.

РОЗДІЛ 6 ПРАКТИЧНЕ ВПРОВАДЖЕННЯ МЕТОДУ РЕАГЕНТНОГО ЗНЕВОДНЕННЯ СМОЛИ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЇЇ ЯКОСТІ НА КОКСОХІМІЧНИХ ПІДПРИЄМСТВАХ УКРАЇНИ

6.1 Методичні рекомендації щодо встановлення причин погіршення відстоювання смоли у відділенні конденсації коксохімічного підприємства

Дані рекомендації складено на основі накопиченого досвіду під час роботи на коксохімічних підприємствах і систематизації виконаних досліджень, а також критичного узагальнення літературних даних. Рекомендації можуть бути використані для складання програми роботи дослідницької групи і для експрес-оцінки причин порушень технологічного процесу.

Рекомендації подано у вигляді покрокового опитувальника для пошуку причин утворення стійких емульсій і подано у вигляді таблиці 6.1.

Таблиця 6.1 – Карта характерних причин і наслідків розладу технологічного процесу відстоювання смоли

Характер і причини розладу	Можливі наслідки
1	2
З якого моменту підвищується вологість смоли, чи пов'язане таке підвищення зі зростанням інтенсивності процесів піролізу	Збільшення летких речовин вугільної шихти, підвищення вмісту газового вугілля, недовантаження камер коксування, всі фактори, які призвели до усадки коксового пирога, що збільшують об'єм над коксовим пирогом для жорсткого піролізу парогазової суміші. У результаті утворюються високопіролізовані в'язкі смоли та емульсії, що важко розшаровуються
Чи співвідноситься підвищення піролізу смоли з ознаками піролізу коксового газу, сирого бензолу та азотовмісних компонентів	Із підвищенням ступеня піролізованості смоли збільшується вміст водню та знижується вміст метану і ненасичених вуглеводнів у коксовому газі, знижується вміст толуолу в сирому бензолі, знижується вміст аміаку та підвищується концентрація ціаністого водню

Продовження таблиці 6.1

1	2
Чи немає збільшення тривалості паро– і гідроінжекції, надмірного зростання тиску на напірній лінії, чи не перевищує вміст класу 0,0–0,2 мм 10–13% у вугільній шихті, чи не відбулося зниження вмісту вологи в шихті	Відбулося підвищення виносу дрібних класів і стабілізація емульсії найдрібнішими частинками
Чи відбулася зміна потоків або характеру руху смоли у відділенні конденсації	Змішування смоли з різною температурою збільшує емульгованість, так само як і збільшення турбулентності руху смоли
Чи відбулася зміна потоків руху води у відділенні конденсації	Підвищення турбулентності руху середовищ і порушення спокійного відстоювання, надходження солевмісних вод на поповнення циклу газозбірника
Чи немає зниження температури відстою смоли, пошкодження або відсутності теплоізоляції	Зростання в'язкості смоли при зниженні температури ускладнює зіткнення крапель води та їх укрупнення
Чи є порушення рівномірності подачі смоли ПГХ у механізовані освітлювачі	Підвищення в'язкості смоли при зниженні обсягу смоли ПГХ в окремих механізованих освітлювачах
Чи відбувається нагрівання гострою парою або пропуск гріючої пари через пошкодження теплообмінного обладнання	Конденсаційний механізм утворення емульсій дрібнодисперсного стійкого характеру
Чи має місце підвищення солевмісту води барильєтного циклу, протікання трубчатки ПГХ і зростання жорсткості води	Зниження різниці густин рідини і взаємодія електролітів з ароматичними сполуками смоли
Чи піднявся рівень фусів у ємностях по ходу руху смоли	Стабілізація емульсій завислими частинками

Продовження таблиці 6.1

1	2
Чи не відбувалося змішування невідстояних емульсій між собою, а також різнорідних конденсатів	Утворення стійких емульсій унаслідок перерозподілу надлишку стабілізаторів з одного середовища в інше
Чи знизився рівень смоли в робочих міхосвітлювачах нижче встановленого регламентом	Малий час перебування смоли, необхідно підняти рівень смоли до норми.
Чи немає перемішування емульсій після введення деемульгаторів	Є необхідність спокійного відстоювання для виділення води
Чи могло статися підвищення температури приготування деемульгатора вище точки помутніння	Зниження активності деемульгатора
Розчинений деемульгатор у воді або розчиннику зберігався більше регламентованого терміну	Зниження активності деемульгатора

6.2 Застосування деемульгатора «ПМ 1441» для відстоювання кам'яновугільної смоли у відділенні конденсації та складі смоли ПАТ "Алчевськкокс"

На основі виконаних досліджень у рамках роботи "Обґрунтування і вибір типу поверхнево активної речовини для поліпшення відстоювання кам'яновугільної смоли" НДР № 135. 2011 р. вперше для відстоювання кам'яновугільної смоли було використано деемульгатор виробництва "Барва" (м. Івано Франківськ). Раніше деемульгатори марки «ПМ» використовували під час зневоднення та знесолення нафти в нафтовидобутку та нафтопереробці за допомогою систем термічної та електричної дегідратації [285].

На підприємстві ПАТ "Алчевськкокс" (м. Алчевськ) відділення конденсації від КБ 9–10 розташоване територіально осторонь від первинних газових

холодильників, тому смола газозбірникового циклу відстоюється без введення смоли ПГХ. Коксові батареї № 9–10 призначені для коксування трамбованої шихти, як і для всіх подібних установок, одержувана смола була малопіролізованою, а вміст речовин, нерозчинних у хіноліні, не перевищував 4 %. Відстоювання смоли відбувалося незадовільно, при цьому для поліпшення зневоднення раніше застосовувався деемульгатор "ОЖК". Тракт руху смоли після механізованих освітлювачів КБ 9–10 включав каскадне відстоювання в ємностях колишньої хімустановки, які були заповнені фусами. Для зниження вмісту золи в товарній смолі відстійники хімустановки були виведені з експлуатації, унаслідок чого час для зневоднення смоли був знижений, і вологість товарної смоли досягала 10 %. Основні результати використання деемульгатору «ПМ» наведено у таблиці 6.2.

Таблиця 6.2 – Результати дослідно – промислового випробування з використання деемульгатора «ПМ» на ПАТ "Алчевськкокс"

Показники	До введення деемульгатора "ПМ"	Після введення деемульгатора "ПМ"
Вміст води у сховищі смоли, мас. частка, %	9–11	2–3
Вміст золи, мас. частка, %	0,12	0,09
Витрата деемульгатора, г/т смоли	—	150
Густина смоли, кг/м ³	1220	
Вміст речовин, нерозчинних у толуолі, мас. частка, %	6,1–8,6	
Вміст речовин, нерозчинних у хіноліні, мас. частка, %	3–3,5	
Вміст нафталіну, мас. частка, %	3,5–1,04	
Вихід пеку, мас. частка, %	53,4–59,8	
рН водної витяжки, од.	7,2–7,9	
Солевміст барильєтного циклу, г/дм ³	32,5	

Деемульгатор «ПМ 1441 маслорозчинний» дозувався в концентрованому вигляді один раз на добу, в перерахунку на добову продуктивність смоли. Реагент вводився у дві точки: на виході з механізованого освітлювача (телескоп) і далі по

ходу руху смоли в проміжну ємність перед складом. У процесі перекачування смоли насосами і руху трубопроводами відбувалося перемішування середовищ, далі смола надходила в сховище складу продукції для остаточного відстоювання. Віджимні води, що містять сліди деемульгатора, надходили на спільну переробку з надлишковою надсмольною водою на аміачні колони. Збільшення вмісту смолистих речовин у воді, що спрямовується на аммколони (вище за 100–180 мг/л) не фіксували. Наведена вище схема, на відміну від застосовуваної раніше подачі «ОЖК», виключає контакт з водою, що надходить на зрошення барильєтного циклу. Це захищає найвідповідальніший технологічний цикл від можливого спінювання та емульгування в присутності поверхнево-активної речовини, що вноситься ззовні. Після успішного дослідного випробування підприємство застосовувало за наведеним вище способом подачі цей реагент з 2011 р. і, принаймні, до 2015 р.

6.3 Застосування деемульгатора «ПМ 1441» і «ОС–25» для відстоювання кам'яновугільної смоли у відділенні конденсації і складі смоли на ПРАТ "Запоріжжкокс"

На ПРАТ "Запоріжжкокс" (м. Запоріжжя) спосіб подачі деемульгатора "ПМ 1441 маслорозчинний" для умов підприємства був розроблений і запропонований під час виконання роботи НДР 45.2012 р. "Розробка способів зневоднення, знезолування кам'яновугільної смоли і зниження речовин, нерозчинних у хіноліні", запит на проведення дослідно-промислових випробувань був направлений листом ДП "УХІН" 08/2–1652 від 19.10.2012. Після дослідного випробування реагент у січні 2013 р. почав застосовуватися на постійній основі [265].

Призупинили подачу деемульгатора з березня 2016 р. у зв'язку з пуском трикантерної центрифуги для зневоднення, далі деемульгатор застосовували епізодично, в міру необхідності (обслуговування центрифуги тощо). На відміну від схеми на ПАТ "Алчевськкокс", було застосовано безперервну подачу

деемультгатора в концентрованому вигляді в телескоп механізованого освітлювача в крапельному режимі. Технологічну схему подачі deemультгатора «ПМ-1441» у відділенні конденсації ПрАТ "Запоріжжкокс" представлено на рисунку 6.1.

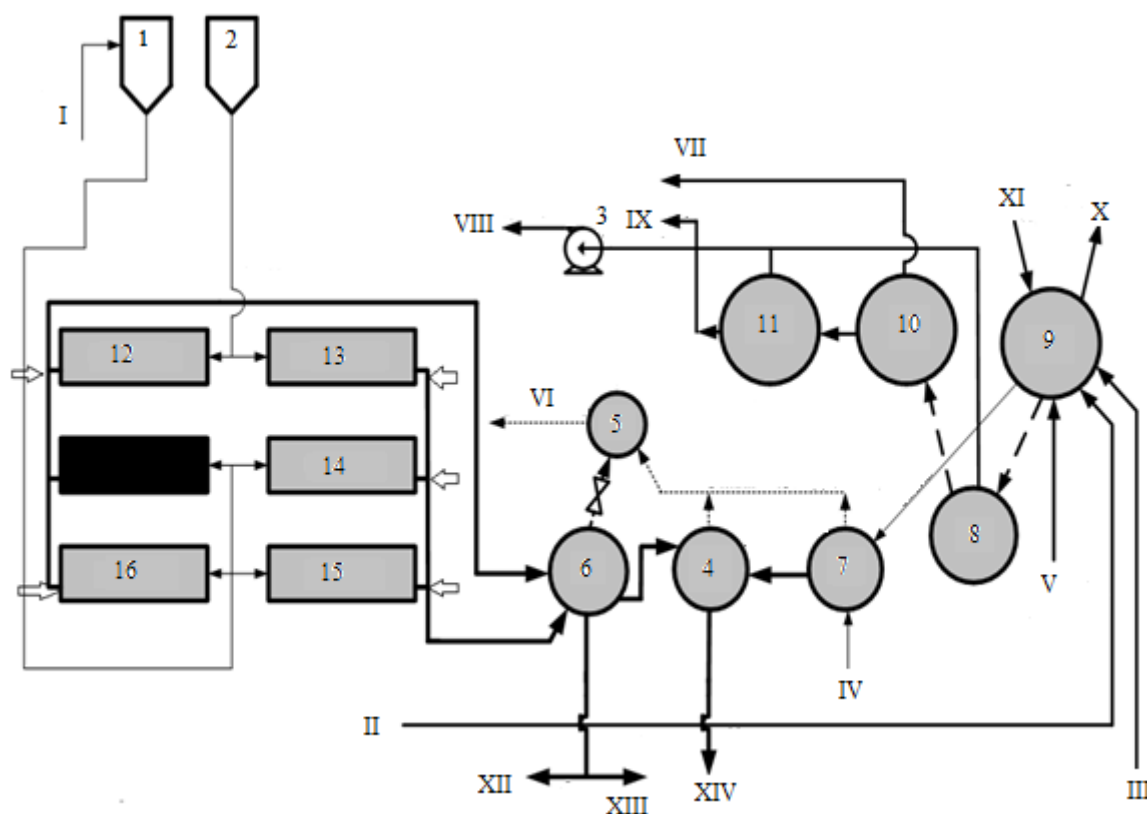


Рисунок 6.1 – Схема відділення конденсації ПрАТ "Запоріжжкокс". Стрілками показано точки подачі deemультгатора на виході смоли з механізованих освітлювачів

Обладнання: поз. 1,2 – сепаратори; поз. 3 – насос; поз. 4,6,7,8,9 – відстійники смоли; поз. 5 – проміжний збірник; поз. 10–11 – збірники води газозбірникового циклу; поз. 12-16 – механізовані освітлювачі. *Потоки:* I – смола з вузла кінцевого охолодження; II – вода з вузла кінцевого охолодження; III – конденсат екстаустера; IV – газозбірникова вода; V – конденсат ПГХ; VI – на механізовані освітлювачі; VII – на поповнення барильєтного циклу; VIII – газова смола на механізовані освітлювачі; IX – вода на переробку; X – смола на ПГХ; XI – вода з відстійників

Дослідно-промислові випробування деемульгатора відбувалися в об'ємі партії поставки 100 дм³, деемульгатор дозувався при цьому в найбільш проблемний механізований освітлювач №5 при дозуванні 180 г/т смоли. Відзначено зниження рівня смоли і збільшення відстоюваної води по всьому ланцюжку руху смоли. Після успішного випробування, деемульгатор почали застосовувати на постійній основі, оскільки для приготування дорожнього в'язучого (СТУР) була потрібна смола з нормативною вологістю (4 %), яку поставляли після тривалого зневоднення в цеху смолопереробки за допомогою залізничних цистерн. Результати випробування наведено в таблиці 6.3.

Таблиця 6.3 – Результати дослідно – промислового випробування з використання деемульгатора на ПРАТ "Запоріжжкокс"

Показники	До введення деемульгатора "ПМ"	Після введення деемульгатора "ПМ"
Вміст води у сховищі смоли, що передається після відстоювання на склад, мас. частка, %	8,2–11,6	2,0
Вміст золи, мас. частка, %	0,11	0,10
Витрата деемульгатора, г/т смоли		80 (середн.), 30÷200
Густина смоли, кг/м ³	1170–1197	
Вміст речовин, нерозчинних у толуолі, мас. частка, %	8,0–9,2	
Вміст речовин, нерозчинних у хіноліні, мас. частка, %	4,2–4,7	
Вміст нафталіну, мас. частка, %	13,8–14,2	
Вміст феноло–крезолів мас. частка, %	0,9–1,2	
Солевміст барильєтного циклу, г/дм ³	13,4–16,2	
Температура нагріву смоли під час відстоювання, °С	78–87	

Побічних ефектів від впровадження деемульгатора не виявили, відзначали невелике зниження кількості фусів, що утворюються. Можливо, це було пов'язано з переведенням частинок виносу з коксової камери з товщі смоли у відстоюну воду. Втім, за даними технічних звітів, середня кількість утилізованих фусів,

включаючи, в основному, фуси сховищ, що не відносяться к вузлу відстоювання смоли, зберігалася протягом року на колишньому рівні.

Після накопичення досвіду з практики дозування деемульгатора, його дозування поступово знижувалося, і для смол, що легко розділяються, становило 30 г/т. Використання замість маслорозчинного водорозчинного деемульгатора "ПМ марка А" призвело до зниження ефективності відстоювання. Можливе пояснення пов'язане з використовуваною схемою подачі: після контакту зі смолою відстоюна вода в першій збірці декантується, і з нею втрачається основна водорозчинна частина реагенту.

На складі смоли цеху смолопереробки ПРАТ "Запоріжжкокс" експлуатувалося сховище, де збиралися залишки від пропарювання смолопроводу, протяжністю від цеху уловлювання до складу смоли. Накопичені протягом року залишки від пропарювання мали високу обводненість і важку роздільність. Специфіка емульсії, що утворилася, полягала в її високій стабілізації під час тривалого зберігання, внаслідок чого відбулося ущільнення бронювального шару агрегатами речовин, нерозчинних у хіноліні. Крім того, емульсія утворилася за конденсаційним механізмом: пропарювання смолопроводу супроводжується конденсацією парів води, а також випаровуванням і подальшою конденсацією легкої частини смоли. Характеристика смоли, з утвореної емульсії, що важко розділяється, наведена в таблиці 6.4.

Таблиця 6.4 – Характеристика смоли зі стійкої емульсії від пропарок трубопроводів

Показники	Значення
Густина при 20 °С у перерахунку на безводну смолу кам'яновугільну	1,171
Масова частка, води, %	55
Вміст речовин, нерозчинних у толуолі, мас. частка, %	8,6
Вміст речовин, нерозчинних у хіноліні, мас. частка, %	5,4
Вміст нафталіну, мас. частка, %	12,05
Вміст феноло–крезолів мас. частка, %	0,7
Вміст золи, мас. частка, %	0,08

Як впливає з даних таблиці 6.4, смола не належить до високопіролізованої, та властивості та стійкість емульсії відрізняється від середовищ відділення конденсації. З цієї причини був потрібен реагент з іншими поверхневими властивостями. У результаті попередніх лабораторних досліджень проби на розділення за допомогою "пляшкового тесту" встановили, що ефективність впливу деемульгатора «ПМ 1441» на цей зразок невисока. Підбір більш гідрофільних реагентів, що мають вищу змочувальну здатність, показав ефективність дії реагенту ОС–25 (таблиця 6.5).

Таблиця 6.5 – Характеристика препарату «ОС–25»

Назва показників	Значення
Хімічна назва	Оксиетильовані жирні спирти
Зовнішній вигляд при 25 °С	Білі лусочки
Температура помутніння 1%-ного розчину в 10% NaCl	76–80
Гідроксидне число, мг КОН/г	33–39
pH 5% розчину	5,0–7,0
Вміст води, %	0,8

Препарат «ОС–25» являє собою етоксильований натуральний спирт фракції C16–C18 (насичений, нерозгалужений), хімічна формула $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_m$, приблизно: $n=18$, $m=25$. Принципово, ОС–25 розчиняється у воді за будь-яких співвідношень, а також повністю розчиняється в бензольних вуглеводнях. Однак, процес розчинення має такі особливості:

- «ОС–25» слід розчиняти в теплій воді (конденсаті пари) з температурою 40–55 °С,
- при розчиненні утворюються пластівці та згустки, які необхідно дробити;
- необхідний перемішувальний пристрій;
- розчиняти слід в обмеженому обсязі води, приготований концентрат розбавити до робочої концентрації (зазвичай 10–50 г/л);

Подачу реагенту здійснювали у вигляді 1%-вого розчину у воді з розрахунку 100 г чистої речовини на 1 т емульсії, що утворилася. Приготований в окремій ємності розчин, що не містить нерозчинених лусочок реагенту, через лійку, встановлену на всмоктувальній лінії перед насосом циркуляції сховища ("на себе"), подавали з урахуванням масової годинної продуктивності насоса для витримки зазначеного дозування. Після 24 годин спокійного відстоювання при температурі 60–70 °С відбулося виділення води з утворенням нижнього шару кондиційної смоли з вмістом води, що є нижчим за нормативну межу (4% води). Для подальшого використання було закуплено реагент і змонтовано стаціонарну точку подачі реагенту.

6.4 Застосування деемульгатора «ПМ 1441» для відстоювання кам'яновугільної смоли на складі смоли ПАТ «Євраз ДМЗ ІМ. ПЕТРОВСЬКОГО»

Обстеження причин підвищення обводненості кам'яновугільної смоли виконувалося в рамках НДР № 167. 2015 "Вибір реагенту для інтенсифікації відстоювання кам'яновугільної смоли в умовах ПАТ "Євраз ДМЗ Ім. ПЕТРОВСЬКОГО" (м. Дніпро). У результаті роботи встановили, що під час накопичення і відсутності відвантажень кам'яновугільної смоли були порушені рівні рідин в механізованих освітлювачах. Смола в сховищах відстоювалася нерівномірно, під час навантаження насосом "захоплювалися" емульсійні шари, що не відстоялися. В умовах підприємства була відсутня можливість подачі реагенту в тракт руху смоли, оскільки обладнання не могло працювати в регламентних умовах. Тому дослідно-промислові випробування проводили на окремо взятому сховищі складу смоли.

У ємності для деемульгатора (бочці) готувався розчин 50 г/дм³ реагенту «ПМ-1441». Далі вмикався насос циркуляції сховища з подачею "на себе". Періодичним відкриттям вентиля на напірній лінії подачі розчину деемульгатора відбувалося дозування на лінію циркуляції.

Процес відстоювання і перемішування відбувався за температури в діапазоні 60–65 °С. Далі насос циркуляції зупинявся і відбувалося спокійне відстоювання за тієї ж температури. Характеристика смоли до і після обробки деемульгатором наведена в таблиці 6.6.

Таблиця 6.6 – Характеристика смоли ПАТ «Євраз ДМЗ ім. ПЕТРОВСЬКОГО»

Період	Масова частка, води, %	Вміст золи, мас. частка, %	Густина при 20 °С у перерахунку на безводну смолу кам'яновугільну	Вміст речовин, нерозчинних у толуолі, мас. частка, %
До введення деемульгатора	6–18	0,2–0,29	1235–1240	13,5–16,2
Після введення деемульгатора	2,5–4,0	0,18–0,25	1235–1240	13,5–16,2

Для умов підприємства розроблено технологічну схему дозування деемульгатора у режимі безперервної подачі реагенту (рисунки 6.2).

Пропоновану схему подачі можна застосовувати в разі, коли емульсія, що утворилася, відносно нестійка, об'єм сховищ смоли загалом достатній для безреагентного термічного зневоднення, і необхідно тільки точково деемульгувати одне зі сховищ. Це може спостерігатися у випадках, коли швидкість відвантаження продукції в умовах, що склалися, приблизно відповідає швидкості накопичення смоли.

У випадках нестачі об'ємів для відстоювання смоли і відсутності відповідного відвантаження виникає необхідність деемульгування всієї товарної смоли. Для підвищення ефективності змішування смоли з деемульгатором пропонується схема з дозуванням реагенту в потоці. Попередня подача деемульгатора перед відстоєм підвищує ефективність його використання. Приготування водорозчинного деемульгатора здійснюється шляхом змішування

Рекомендується передбачити регульовану подачу деемульгатора у дві точки: перед "нульовим сховищем" (приблизно $1/3$ від загальної витрати) і перед сховищем складу смоли (приблизно $2/3$ від загальної витрати). Коригування розподілу має здійснюватися за результатами деемульгування. Точка введення деемульгатора в потік має бути виконана відповідно до принципу статичного змішувача.

Для умов виробництва 2000 т/міс. товарної смоли, при витраті реагентів 50–150 г/т смоли, концентрації робочого розчину деемульгатора 10–50 г/л основні параметри установки такі:

- робочий діапазон продуктивності дозувального насоса 2: 0,14–0,42 л/год;
- робочий діапазон продуктивності змішувального насоса 3: 5–84 л/год;
- робочий діапазон витратомірів, що встановлюються на лініях дозування деемульгатора: 5–84 л/год;
- ємність для деемульгатора 1: 50 літрів (на п'ятидобовий запас реагенту).

Бажана двоступенева подача деемульгатора, яка проводиться із загальним збільшенням витрати в 1,3–1,5 рази. На першому ступені подається 0,3–0,5 загальної подачі деемульгатора, на другому ступені 0,7–0,5 від загальної кількості. По можливості, точка введення деемульгатора повинна забезпечувати деякий рівень руйнування емульсії до апарату розділення фаз. На нафтопромислах точка введення деемульгатора розташовується за 60–500 м від ємності для виділення води.

Схема дозування деемульгатора має бути складена таким чином, щоб локальні концентрації деемульгатора не перевищували величину близько 400 г/т. З досвіду застосування деемульгаторів на коксохімпідприємствах, доцільно їх застосування в міру необхідності розбивання стійких обводнених емульсій високопіролізованих смол, за необхідності екстреного відстою, за браку обсягів відстійного обладнання.

6.5 Застосування деемульгатора «ПМ 1441» для відстоювання кам'яновугільної смоли у відділенні конденсації та складі смоли на ПРАТ "Южжокс"

У рамках роботи НДР № 67.2019 "Вибір реагенту для інтенсифікації відстоювання кам'яновугільної смоли в умовах ПРАТ " ЮЖКОКС" (м. Кам'янське) виконувалося обстеження відділення конденсації з розробкою рекомендацій для реагентної обробки емульсій для їх руйнування та зневоднення.

Проблемою відділення конденсації підприємства є робота без мікстів, усі конденсати від первинних холодильників з вертикальними трубами збираються спільно в збірник газового конденсату, туди ж подається дренаж конденсатовідвідників машзалу. Далі суміш насосом подається в середину міхосвітлювача, що служить збурювальним фактором спокійного гравітаційно–протипотокового руху смоли і води в міхосвітлювачах. Крім того, подача суміші конденсатів з температурою, нижчою за температуру міхосвітлювача, спричиняє емульгування смоли, її підвищену вологість і високий вміст смолистих речовин у барильєтній воді (1,64–2,0 г/л). Схема відділення конденсації наведена на рисунку 6.3.

Процес підготовки смоли для відправки споживачам проводять у дві або три стадії залежно від вмісту вологи, тобто перекачуючи смолу зі сховища в сховище. Під час наповнення сховища до рівня зливних патрубків і відстою смоли від води проводиться віджимання водного шару через гребінку на декантери відділення конденсації. Далі смолу направляють на навантаження споживачам у залізничні цистерни.

На момент обстеження було встановлено, що дефіцит пари, велика протяжність трубопроводу і віддаленість механізованих освітлювачів насамперед позначається на відстоюванні смоли. У холодну пору року температура у верхній частині механізованого освітлювача знижується до 35 °С, замість регламентованих 70 °С, а на відстані ~ 1м від низу температура і зовсім знижується до 20 °С.

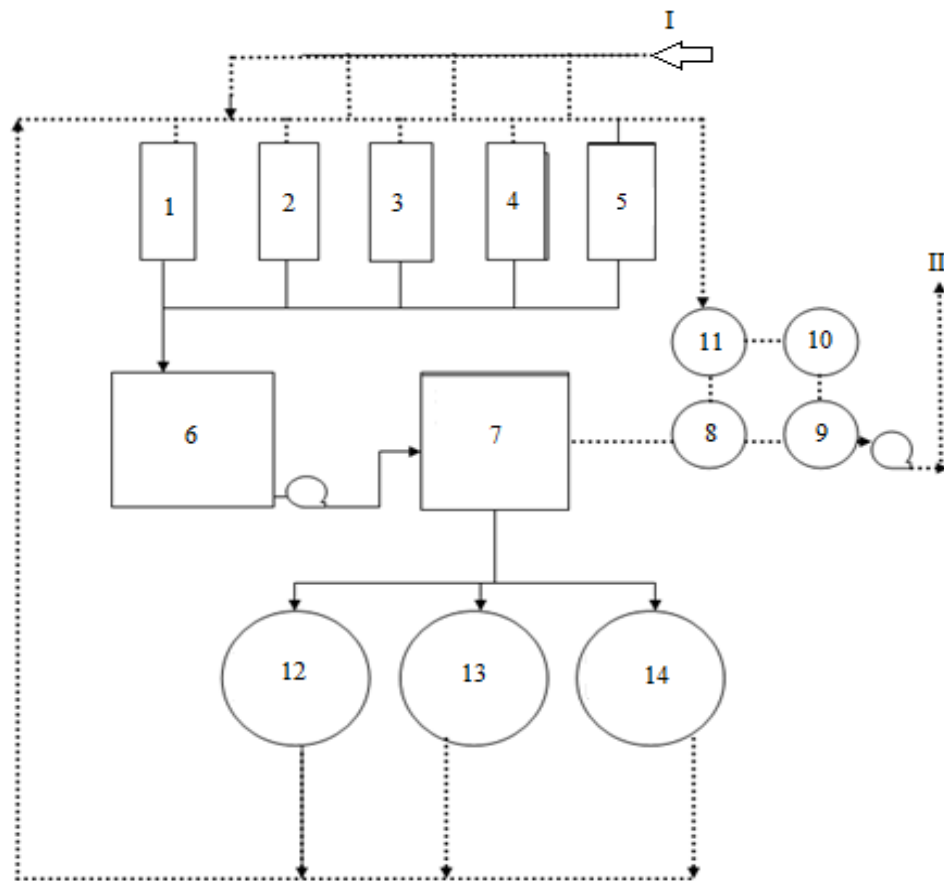


Рисунок 6.3 – Схема відстоювання смоли відділення конденсації: Суцільні лінії – рух смоли; пунктирні лінії - рух води

Обладнання: 1-5 – механізовані освітлювачі; 6 – збірник смоли; 7 – сховище смоли; 8-11 – збірники барильєтної води; 12-14 – сховища смоли. *Потоки:* I – вода зі збірників конденсату ПГХ; II – барильєтна вода на зрошення газозбірника

У цеху був досвід подачі деемульгатора в нижню частину проміжного збірника смоли в кількості 1 дм³ на об'єм ємності 25 м³. Смола з механізованих освітлювачів містила воду в кількості 10–24 %. Деемульгатор дозували порційно на дно збірника під час його спорожнення, потім промисловий включали в роботу в безперервному режимі. З нього смолу насосом перекачували в сховище № 1, де усереднювали, і далі вона надходила на склад смоли в сховища № 4 і 5, які були оснащені додатковим підігрівом для поліпшення відділення води. Згідно з аналізами, вміст води в смолі сховища № 5, незважаючи на деемульгатор, не знижувався, зниження вологості смоли спостерігалось в сховищі № 4. Основною

причиною незадовільної роботи деемульгатора була відсутність його інтенсивного перемішування, відсутність рівномірності розподілу і неконтрольований розподіл по ємностях зі зміною складу потоків.

Мікроскопічним методом визначили, що система "кам'яновугільна смола–вода" була полідисперсною та містила частинки води від 500 до 2–3 мкм, при цьому основну масу становили частинки діаметром 10–100 мкм.

Механізм стабілізації смоли ПРАТ "Южкокс" досліджували за допомогою послідовного поглиблення процесів відстоювання із застосуванням відстоювання на холоді, теплового впливу (до 70 °C), деемульгатора «ПМ-1441» та комбінованого впливу чинників. Після кожної стадії відстоювання воду аналізували за показником рН і солевмісту. Проба смоли мала вихідну вологість 34%, густина за 20 °C на безводну масу становила 1258 кг/м³, вміст нерозчинних у хіноліні речовин становив 10,3 %. Деемульгатор додавали у вигляді 10 % – ної дисперсії у воді. Результати показали, що зі збільшенням загального об'єму відстоюваної води в міру руйнування емульсії відбувається зниження рН води, що виділилася, і підвищення солевмісту.

Проведені дослідження показали, що найстійкіші емульсії, які руйнуються в останню чергу, блокуються високим вмістом солей. Отже, для поліпшення відстоювання було рекомендовано зниження солевмісту води газозбірникового циклу. Поточне значення солевмісту становило 15–27 г/дм³ у перерахунку на зв'язані солі аміаку, за норми 5,0 г/дм³. Для зниження солевмісту цикл газозбірника здійснили розведення циклу безсолевими водами (сепараторними бензольного відділення і конденсатом пари). Узагальнення даних показало, що зниження солевмісту у воді барильєтного циклу з 33,57 до 7,41 г/дм³ дало змогу знизити вміст води в смолі з 22,0 % до 4,6 % (вкупі з комплексом проведених заходів).

Для нормалізації температурного режиму відстоювання у відділенні конденсації виконали теплоізоляцію механізованих освітлювачів, збірників і сховищ. З метою зниження в'язкості смоли впроваджена схема додавання холодильникової смоли у механізовані освітлювачі. Один із освітлювачів

перевели в режим роботи "контрольного", таким чином організувавши двоступеневу схему відстоювання. Для поліпшення обігріву встановили виносні підігрівачі смоли. Впроваджено автоматичний вимірювач вологи у смолі, що дає змогу оперативно оцінювати дію деємульгатору у процесі циркуляції смоли по контуру підігрівача.

З урахуванням схеми руху смоли, ступеня її піролізованості та можливостей цеху, реагентне зневоднення смоли за рекомендацією ДП "УХІН" проводили в складі смоли з циркуляцією сховища "на себе". З урахуванням високого ступеня піролізованості смоли, зневоднення смоли суттєво покращилося (таблиця 6.7).

Таблиця 6.7 – Результати зневоднення смоли на ПРАТ "Южжокс"

Показники	З подачею за старою схемою	Після впровадження схеми з циркуляцією сховища "на себе"
густина при 20 °С у перерахунку на безводну смолу кам'яновугільну	1229–1255	
масова частка, %: – води	12,0–19,8	8–10
– речовин, нерозчинних у толуолі	14,9–23,2	
– речовин, нерозчинних у хіноліні	10,6–19,4	

6.6 Застосування деємульгатора «ПМ 1441» для відстоювання кам'яновугільної смоли у відділенні конденсації ЦУ–2 на ПРАТ "АКХЗ"

У відділенні конденсації ЦУ–2 відбувалося знезолування і зневоднення дуже високопіролізованої смоли, у зв'язку з великою кількістю печей, недовантажуваних згідно зі спеціальним регламентом. Тому смола від коксових батарей КБ №№ 7–9 вирізнялася підвищеною густиною 1240–1310 кг/м³ і вологістю 14–21 %. Характеристика типової проби смоли ЦУ–2, відібраної з лінії передачі на склад, наведена в таблиці 6.8.

Таблиця 6.8 – Характеристика смоли з відділення конденсації ЦУ–2

Показники		Значення
густина при 20 °С у перерахунку на безводну смолу кам'яновугільну		1261
масова частка води, %		11,2
масова частка речовин, у перерахунку на безводну смолу кам'яновугільну, %:	нерозчинних у толуолі (α – фракція)	20,3
	нерозчинних у хіноліні (α_1 –фракція)	18,7
	зольних речовин	0,16

Для поліпшення відстоювання в ЦУ–2 за пропозицією ДП "УХІН" освоєно схему подачі деемульгатора «ПМ 1441», який вводять періодично, на всмоктування насоса, використовуюваного для перекачування смоли в контрольний механізований освітлювач, згідно принципової схеми (рисунок 6.4).

Згідно схеми, під час поперемінного перекачування з напірного бачка подається деемульгатор із розрахунку 100–200 грам нерозбавленого реагенту на тонну обводненої смоли. Деемульгатор попередньо розчиняють у легкому маслі смолопереробного цеху для запобігання його замерзанню в холодну пору і більш рівномірному розподілу в потоці смоли. Однак, сальникові ущільнення насоса не призначені для перекачування ароматичних розчинників. Останнім часом деемульгатор розчиняли у паровому конденсаті, для запобігання замерзання в холодну пору передбачено обігрів бачка. Для запобігання псуванню деемульгатора температура нагріву не перевищує температуру помутніння (тобто 55–60 °С).

У середньому, незважаючи на дуже високий ступінь піролізованості смоли, деемульгатор «ПМ» працював з ефективністю приблизно 50 %. Для визначення доцільності подачі деемульгатора провели порівняння вологості смоли, що передається на склад смолопереробки, у період з добавкою деемульгатора «ПМ 1441» і без нього. Згідно з усередненими даними за досить широкі періоди роботи (протягом шести місяців), вологість смоли без подачі деемульгатора становила 16-18 %, а з подачею 9–11 %.

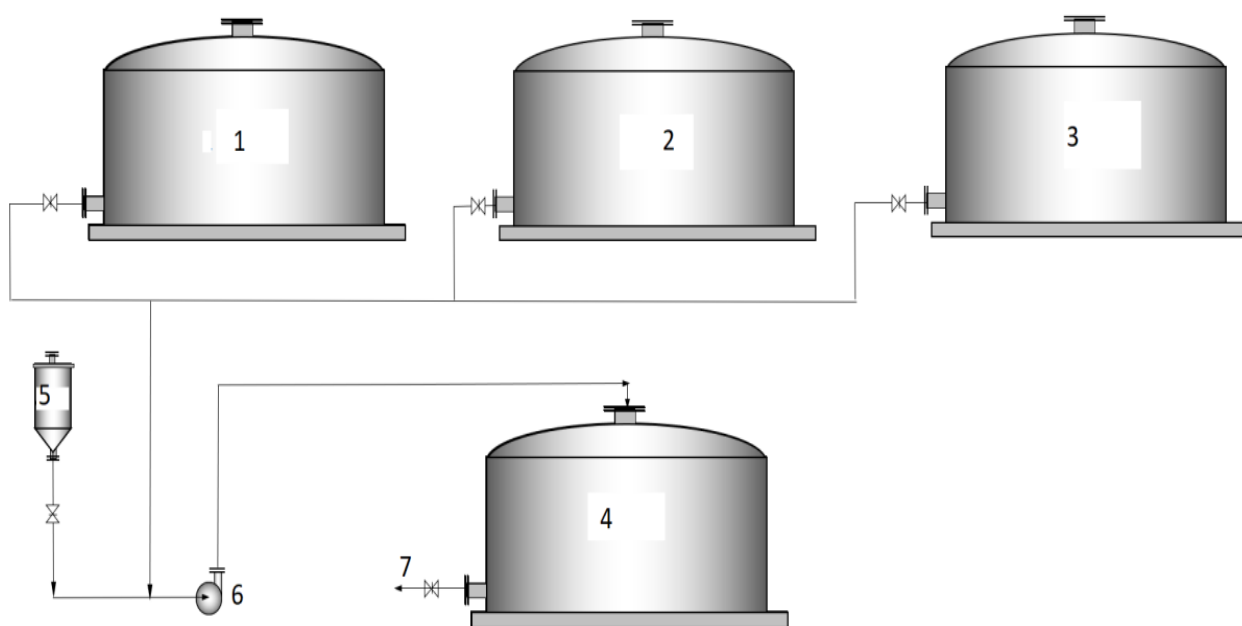


Рисунок 6.4 – Принципова схема подачі деемульгатора під час відстоювання смоли в ЦУ–2: 1–3 – механізовані освітлювачі від коксових батарей КБ 7–9; 4 – контрольний механізований освітлювач; 5 – ємність із розчином деемульгатора; 6 – насос для перекачування смоли з першого ступеня відстою до контрольного механізованого освітлювача; 7 – лінія перекачування смоли в цех смолопереробки

Виконані дослідження щодо ефективності роботи деемульгаторів Діссолван засвідчили високу активність деемульгуючих композицій, що включають добавки оксіалкілованих смол, нерозчинних у воді, до реагенту на основі зшитих полімерів етилен– і пропілен оксидів. Цю композицію обрано серед 8 досліджених композицій Діссолван, що застосовуються для зневоднення важких нафт. Результати цих досліджень наведені в розділі 5, які було направлено на підприємство–виробник "Деол". Обрана композиція D5 була введена як добавка до складу деемульгатора «ПМ» згідно ТУ У 24.6–32257423–13І:2007 для поставки в ЦУ–2 ПРАТ "АКХЗ".

Дослідно-промислові випробування нової композиційної добавки до деемульгатору «ПМ» проводили в період отримання надважких смол із такими

характеристиками: густина 1257–1280 кг/м³, масова частка речовин, нерозчинних у толуолі 23,4–25,0%, масова частка речовин, нерозчинних у хіноліні 18,7–20,9, масова частка золи 0,21–0,23 %. Результати випробування наведені у таблиці 6.9.

Таблиця 6.9 – Узагальнені результати за періоди роботи відділення конденсації ЦУ–2 при випробуванні нової композиційної добавки к деемульгатору «ПМ»

Точка виміру вмісту води у емульсії:	Режим відстоювання:	
	без деемульгатору	з деемульгатором
Освітлювач №1		
Мінімальне значення	16,6	22,22
максимальне значення	14,2	56,96
Освітлювач №3		
Мінімальне значення	14,2	19,8
максимальне значення	24,8	41,16
Лінія перекачування на склад смоли:		
мінімальне значення	13,8	16,05
максимальне значення	18,9	34,5
Середня ефективність зневоднення, % :		
мінімальне значення	4,6	35,4
максимальне значення	15,6	44,5

Результати показують, що найбільший ефект від застосування деемульгатора спостерігається за високого вмісту води в смолі робочих механізованих освітлювачів. За нижчих значень вологи в смолі ефективність дії деемульгатора знижується, що відбувається за рахунок вторинного обводнення у контрольному освітлювачі, завдяки проведенню операцій циркуляції смоли "на себе". Це підвищує емульгованість смоли за рахунок неможливості підігріву смоли без вторинної циркуляції через виносний підігрівач і трохи знижує вимірювану ефективність.

Отже, використання добавки композиційної суміші D5 (таблиця 5.16) до основного деемульгатору «ПМ» привело к підвищенню ефективності зневоднення на одній стадії відстоювання з 5-16 до 35–45 %. У подальшому ефективність

зневоднення на стадіях відстоювання у смолопереробному цеху також підвищилася. У зв'язку зі змішуванням смоли з іншими легшими смолами подальшу ефективність із поглиблення зневоднення смоли ЦУ-2 у смолопереробному цеху можна оцінити приблизно на рівні 20–25 % і відповідно загальну ефективність зневоднення на рівні 60–65 %.

6.7 Дослідно-промислові випробування з реагентного зневоднення з подачею антраценової фракції у відділенні конденсації цеху уловлювання №2 ПРАТ "АКХЗ"

Метою випробування було забезпечення перекачуваності смоли з високою питомою вагою, запобігання зупинки подачі води на зрошення коксової батареї за неможливості відкачування смоли з робочих механізованих освітлювачів. Причинами критичного зниження плинності смоли було постійне збільшення густини смоли та її вологості. При надмірному і стійкому обводненні смоли утворилися практично нетекучі гелеподібні структури, що приводило до зупинки насосів. Густина смоли перевищила межу у 1300 кг/м^3 , масова частка речовин, нерозчинних у толуолі 25,3–26,1 %, масова частка речовин, нерозчинних у хіноліні 21,0–22,7 масова частка золи 0,23–0,25 %.

Розроблена схема подачі забезпечувала постадійне змішування смоли й антраценової фракції, для запобігання кристалізації сирого антрацену було обладнано сховище, що обігрівається (рисунок 6.5).

У новообладнаному сховищі (виділено на схемі пунктиром) відбувається перемішування смоли з механізованого освітлювача №2, яка має найбільш постійний склад. Антраценова фракція, що кристалізується, як дисперсна система може спричинити вторинне емульгування смоли в механізованому освітлювачі.

Для надання однорідності антраценовій фракції та запобігання надходженню її кристалів до механізованого освітлювача в розробленій схемі передбачено первинне розчинення підігрітої антраценової фракції зі смолою первинних газових холодильників.

міксті, через збірник аварійних переливів надходить на вхід в основні механізовані освітлювачі, що знижує густину смоли, знижує її в'язкість і покращує зневоднення.

Далі суміш антраценової фракції зі смолою надходить у смолопереробний цех, де антраценову фракцію, яку додають у ЦУ–2, вилучають на фракційній колоні, а частину її знову повертають у цикл відділення конденсації ЦУ–2. Співвідношення "смола/антраценова фракція" становило "100/30", що відповідало зниженню в'язкості смоли до значень, які забезпечили перекачування наявними насосами.

Раніше проведені дослідження у лабораторних умовах показували, що для забезпечення перекачування насосом АХ 50-32-200 К необхідне змішання 70 % смоли ЦУ-2 і 30 % АФ при температурі перекачування вище 70 °С (50-40 сП). Попередньо встановлені залежності в'язкості в робочих температурних інтервалах подано в розділі 4. Цю схему в дослідному порядку експлуатували в період найбільш піролізованої смоли протягом 1,5 місяця, усереднені результати наведено в таблиці 6.10.

Таблиця 6.10 – Зміна якості смоли в механізованих освітлювачах у разі подачі антраценової фракції (усереднені дані за відповідні періоди)

Режим роботи	механізований освітлювач №1		механізований освітлювач №3		Смола на переробку		
	Густина, кг/м ³	Вологість, %	Густина, кг/м ³	Вологість, %	Густина, кг/м ³	Вологість, %	Зольність, %
до подачі АФ	1298	28	1317	23	1306	24	0,21
подача АФ	1268	19	1272	18	1290	14	0,19
після подачі АФ	1276	17	1296	20	1278	17	0,18

Якість одержуваної смоли в суміші з АФ показує незначні зміни. Серед очікуваних показників встановлено, знижений вихід пеку (з 66,1 до 63 %) і

підвищений вміст антрацену і фенантрону в хроматографованій частині смоли (з 4,7 до 6,1 %). У результаті розведення смоли антраценовою фракцією також дещо знизився вміст нафталіну.

Запропонована схема подачі антраценової фракції забезпечила ретельне постадійне перемішування смоли та АФ і поліпшила промивку газового простору ПГХ. На всіх точках контролю якості смоли встановлено зниження густини смоли, її обводненості та в'язкості. Усе насосне обладнання працювало у бесперебійному стані, максимальна в'язкість для насосів становила 50–40 сП при температурі перекачування 70 °С. Розроблена схема показала свою працездатність і може бути застосована в разі втрати плинності смоли у екстрених випадках.

6.8 Розрахунок економічного ефекту від застосування деемульгатора для часткового зневоднення важкої смоли

У загальному випадку вартість процесу зневоднення емульгованої кам'яновугільної смоли залежить від вартості установки, вартості реагентів, вартості електроенергії, витрати на нагрів смоли і заробітної плати персоналу.

Річна економія в смолоперегінному цеху завдяки використанню смоли з більш низьким вмістом води складається з економії коксового газу на випаровування води і зниження витрат соди на нейтралізацію агресивних солей у смолі.

Під час зневоднення малопіролізованих смол економія, одержувана в цеху уловлювання, відбувається за рахунок зміни вартості товарної продукції, пов'язаної з поліпшенням якості смоли. У такому разі, відпускна ціна смоли з більш низьким вмістом води вища і залежить від умов контракту.

У випадках погіршення стану пічного фонду і відповідного недовантаження коксових камер у відділенні конденсації виділяється високопіролізована смола з вологістю 20%, яка реалізується за контрактними угодами з вмістом води не більше 10%. Для цього смолу подають в окремі сховища складу смоли і під час циркуляції та нагрівання у виносному підігрівачі відбувається випаровування

води, що виділяється, при нагріванні смоли до 90-100 °С. При досягненні вмісту вологи в смолі відповідно до контрактних вимог, її відвантажують споживачеві. При цьому вміст солей зв'язаного аміаку в смолі збільшується, у зв'язку з випаровуванням води і накопиченням нелетких хлоридів (за цієї температури випаровування).

Розрахунок витрат на випарювання за базовим варіантом.

1 За початкового та кінцевого вмісту води 20 % і 10 % відповідно, з 1 тонни обводненої смоли необхідно випарувати води, кг:

$$1000 \times (20-10)/100 = 100. \quad (6.1)$$

2 При застосуванні гріючої пари (6 кгс/см²) з питомою ентальпією пари 2768 кДж/кг (660,6 ккал/кг) для випаровування 100 кг води зі смоли необхідно затратити тепла, Гкал:

$$100 \times 660,62 \times 10^{-6} = 0,066. \quad (6.2)$$

3 Середньозважена по підприємствах України ціна пари становить 1825,45 грн/Гкал з ПДВ, витрати на зневоднення 1 т смоли становлять, грн/т смоли:

$$1825,45 \times 0,066 = 120,59. \quad (6.3)$$

Запропонований варіант із застосуванням деемульгатора.

У разі використання реагентного зневоднення у відділенні конденсації під час штатного перекачування смоли з одного механізованого відстійника до іншого контрольного відстійника самопливом із напірної бочки на всмоктування наявного насоса надходить розрахункова кількість деемульгатора. У контрольному відстійнику відбувається руйнування емульсії до залишкового вмісту води менше ніж 10%, і відстояну пробу передають на склад смоли на зберігання. У результаті цього випарювання води під час циркуляції смоли не відбувається, що призводить до економії гріючої пари.

Розрахунок витрат за пропонованим варіантом:

1 Витрати на використання деемульгатора. При ціні реагенту 70000 грн/т і питомій витраті деемульгатора 100 г/т витрати становлять, грн./т смоли:

$$70000 \times 100 \times 10^{-6} = 7. \quad (6.4)$$

При використанні пропонованого варіанту зневоднення економія коштів при реагентній обробці 1 т смоли становить, грн.:

$$120,59 - 7,0 = 113,59. \quad (6.5)$$

Річне вироблення смоли з вологістю 20 % становить 10000 т/рік. Річний економічний ефект складе, млн. грн./рік:

$$10000 \times 113,59 \times 10^{-6} = 1,136. \quad (6.6)$$

Висновки за розділом 6

На основі виконаних науково–дослідних робіт і накопиченого досвіду впровадження виданих рекомендацій, а також критичного узагальнення літературних даних розроблено рекомендації для пошуку причин утворення стійких емульсій типу «вода у кам'яновугільній смолі» у відділенні конденсації коксохімічного виробництва.

Уперше для зневоднення кам'яновугільної смоли на практично всіх підприємствах України випробувано або впроваджено застосування деемульгатора «ПМ», призначеного для зневоднення нафт. Виконано успішні дослідно-промислові випробування реагенту ПМ з добавками деемульгуючої композиції на основі реагентів «Діссольван» для важких нафт. У промислових умовах впроваджено добавку реагенту «ОС–25» для зневоднення емульсій, що утворюються під час пропарювання смолопроводів у цеху смолопереробки.

На підставі наявного досвіду застосування деемульгатора «ПМ» (маслорозчинного і водорозчинного) у відділенні конденсації коксохімічних підприємств, можна стверджувати, що під час дозування "ПМ" у тракт смоли за механізованим освітлювачем (з поверненням відстояних вод у цикл

газозбірника за максимального розбавлення) не відбувається вторинного деемульгування і спінювання рідин.

Для запобігання можливих порушень режиму роботи відділення конденсації під час різких коливань якості смоли або під час відновлення подачі деемульгатора, необхідне коригування дози деемульгатора в лабораторних умовах з оцінкою якості відстоюної води за допомогою «пляшкового тесту».

Для ефективного впливу деемульгатора на емульсії передбачати стадію інтенсивного перемішування і спокійного відстоювання при температурі 70–80°C. Підтверджено на практиці, що для запобігання обводнення і поліпшення відстоювання смол рекомендовано уникати змішування гарячої та холодної смол.

Показано, що деемульгатор «ПМ» проявляє свої властивості щодо поліпшення зневоднення смоли як у потоці руху смоли та безперервному поданні по тракту підприємства, так і в окремих сховищах у разі подачі реагенту періодичним способом. Під час експлуатації на жодному підприємстві не помічено посилення корозійної дії реагенту та ініціювання осадкоутворення. Навпаки, невелика частина мінеральних речовин смоли за допомогою деемульгатора гідрофілізується і переходить у водне середовище. Не відзначено також спінювання води барильєтного і холодильникового циклів, що могло б становити потенційну небезпеку емульгування газозбірника аж до зупинки коксових батарей.

Впроваджена схема безпечного і ефективного дозування розчинника смоли – антраценової фракції – що дозволило забезпечити плинність смоли у критичному стані підвищеного піролізу смоли на недозавантаженої коксової батареї та полегшити зневоднення смоли.

Порівняння ступеню зневоднення розробленого способу з існуючими аналогічними реагентами показує, що ефективність раніше застосовуваних деемульгаторів для відстоювання смол у промислових умовах становила для реагенту "АЗНИИ" 40-80 % [297] та для реагенту "ПМ" 73-75 %, але для смоли з густиною 1200 кг/см³ [266]. Для зневоднення смол з густиною 1245-1280 кг/м³ і

початковою вологістю 16-19% ефективність композиції деемульгатору "ПМ" в промислових умовах становила щонайменше 50%.

Зниження солевмісту у воді барильєтного циклу з 33,6 до 7,4 г/дм³ сприяло зниженню вмісту води у смолі з 22,0 % до 4,6 %

Впровадження різних способів реагентного зневоднення смоли виконувалося з урахуванням особливостей наявної схеми кожного підприємства, стану обладнання та особливостей стабілізації емульсій, було обґрунтовано норми витрати деемульгатора за методом "боттл тест" безпосередньо після відбору проб на підприємствах, запропоновано спосіб безперервного дозування деемульгатора в телескоп механізованого освітлювача в краплинному режимі, розроблено спосіб практичного введення деемульгатора на складі смоли за циркуляції сховища "на себе", запропоновано спосіб освіження барильєтного циклу барильєтними водами сепараторними водами, конденсатами пари для зниження солевмісту, розроблено спосіб подачі антраценової фракції в смолу через стадію промивання газового простору первинних холодильників, запропоновано спосіб безперервного подавання реагента у дві точки тракту руху смоли.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

На підставі проведених комплексних теоретичних та експериментальних досліджень вирішено важливу науково–практичну проблему, а саме: розроблено основи технології виділення смоли різного ступеня піролізованості реагентним гравітаційним відстоюванням, що ґрунтуються на дослідженні механізмів стабілізації, реології та поверхневих властивостей емульсій кам'яновугільної смоли і розвивають погляди на зневоднення кам'яновугільної смоли залежно від умов її формування. Це дає можливість стабільно одержувати продукцію з необхідними показниками якості в умовах постійних коливань умов коксування, в тому числі у період ремонтів коксової батареї, а також в умовах постійних коливань якісних показників сировинної бази. Отримані результати узагальнено у висновках.

1. Показано, що умови формування смол визначають стійкість утворених емульсій, що виділяються на первинній стадії гравітаційного відстоювання. При завантаженості камери, близької до проектної величини, залежність вологості отриманої смоли від температури обігріву доволі полого. Недостатня завантаженість камери робить рівень вологості смоли, що отримується, надзвичайно залежним від температури обігріву. Максимальна стійкість емульсій кам'яновугільної смоли притаманна умовам коксування при максимальних температурах обігріву у поєднанні з низьким рівнем завантаженості.

2. Зроблено уточнення загальноприйнятих уявлень щодо компонентів групового складу кам'яновугільної смоли, котрі є найефективнішими стабілізаторами емульсій типу «вода у смолі». Результати оцінки величини дипольного моменту за елементним складом доводять найвищу ступінь полярності речовин, нерозчинних у хіноліні (1,74–1,82 D), серед усіх фракцій групового складу смол (1,33–1,55 D). На основі цього висунута гіпотеза про посилення ван-дер-ваальсових взаємодій фракції « α_1 » з компонентами водної фази емульсії, що повинно обумовлювати більш стабільну емульсію у порівнянні з фракцією « α ». Ця гіпотеза експериментально підтверджена для смол різного

ступеня піролізованості даними кореляційного аналізу між показниками вмісту води і фракції α_1 кам'яновугільної смоли у емульсії. Для фракції α_1 коефіцієнт кореляції цих параметрів 0,89, а для фракції « α » – 0,74.

3. Розвинуто уявлення про механізм стабілізації емульсії "вода в кам'яновугільній смолі" пилоподібними частинками вугілля різного ступеня метаморфізму. Встановлено, що найбільш обводнена і стійка емульсія утворюється при використанні як стабілізатора вугілля марки "Ж". Для малометаморфізованого вугілля адгезійний контакт зі смолою зумовлений міжмолекулярними зв'язками переважно функціональних груп, а для високометаморфізованого вугілля – переважно гідрофобними взаємодіями. Для вугілля середнього ступеня метаморфізму мають місце як взаємодії функціональних груп, так і гідрофобні взаємодії зі смолою. На основі цього нами висунуте припущення про сильнішу адгезію смоли до вугілля середньої стадії метаморфізму у порівнянні з мало- і високометаморфізованим вугіллям. На підставі аналізу золи стабілізаторів з промислового зразка обводненої проби смоли малого ступеню піролізованості доведено, що стабільні емульсії можуть утворюватися мінеральним речовинами, з співвідношенням $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,2$; які дозволяють зробити висновок відносно їх приналежності до бентонітових включень мінеральної складової вугілля, які мають високу поверхневу активність.

4. Показано, що солевміст барильєтної води може впливати на дію стабілізаторів емульсій, а також на речовину (деемульгатор), що сприяє руйнуванню міжфазної оболонки. У промислових зразках емульсій смоли високого ступеню піролізованості, на відміну від легких смол, в міру відстоювання смоли і виділення подальшої кількості води, зростає солевміст. Таким чином, високий вміст солей сприяє блокуванню емульсії, що було доведено у виробничих умовах: зниження солевмісту у воді барильєтного циклу з 33,6 до 7,4 г/дм³ дало змогу знизити вміст води в смолі з 22,0 % до 4,6 %.

5. Для кам'яновугільної смоли різного ступеню піролізованості отримано нові значення коефіцієнтів залежності «в'язкість–температура» для найбільш відомих формул в'язкості нафтових рідин. Абсолютні значення коефіцієнтів

залежності логарифма в'язкості від температури зростають зі збільшенням молекулярної маси смоли, зростання абсолютних значень коефіцієнтів при підвищенні ступеня конденсованості ароматичних речовин вище зростання коефіцієнтів для алкіл-похідних відповідної залежності. Це підкреслює відмінність реології смол високого ступеню піролізу: високий "початковий" рівень в'язкості і підвищену чутливість в'язкості кам'яновугільної смоли до температурних змін.

6. Для кам'яновугільних смол залежно від ступеня піролізованості уточнено значення коефіцієнтів залежності в'язкості від температури у загальній формулі «DIPPR 101». Це дозволяє підвищити точність розрахунків в'язкості кам'яновугільних смол при їх густині 1170–1220 кг/м³, в діапазоні температур 35–80 °C на 6,8–16,6 %. Крім того, це дозволяє забезпечити коригування в'язкості смоли та прогнозування граничних значень плинності смоли за різних температур.

7. Експериментально показано, що в'язкість високопіролізованих смол обумовлена збільшенням їх не тільки молекулярної маси, але і вмісту та характеру агрегації дисперсних частинок, нерозчинних у хіноліні. Реометричними вимірюваннями встановлено, що для однакових за густиною та вмістом твердої і водно-дисперсної фаз зразках важких кам'яновугільних смол, зразки, що мають найменші за розміром агрегати речовин, нерозчинних у хіноліні, мають і найвищу в'язкість. Показник полідисперсності частинок, нерозчинних у хіноліні, являється максимальним для менш в'язких смол, що узгоджується з існуючими даними про те, що в'язкість зменшується зі збільшенням ширини кривої гранулометричного складу і мінімальна для бімодального розподілу.

8. Для системи «кам'яновугільна смола–вода» отримано ізотерми міжфазного поверхневого натягу деємульгатора «ПМ 1441», абсолютне зниження міжфазного поверхневого натягу на 10 мН/м більше, ніж для поширеного деємульгатора «Діссолван 4411» для системи «нафта–вода». Визначена висока активність деємульгатора підтверджена результатами порівняльного зневоднення з використанням вітчизняних ПАР класів жирних кислот і проксанолів за умов

різного дозування, різної концентрації аміаку, різної температури нагріву, різного ступеня первинної обводненості та різної тривалості відстоювання. Середня ефективність зневоднення на різних смолах низького ступеня піролізованості та в різних умовах становить 62 % для «ПМ 1441» і 46–55 % для інших досліджуваних реагентів.

9. Новими експериментальними даними знайдено, що при значному підвищенню ступеню піролізованості смоли (вміст нерозчинних у хіноліні вище 15–18 %) ефективність розділення водно–смоляних емульсій збільшується за рахунок надання поліфункціональності композиції, а саме введенню змочувальної і миючої добавки для руйнування більш гідрофобних агрегатів, які блокують коалесценцію крапель води. Отримана математична модель вказує, що підвищення мийної та змочувальної здатності деемульгуючої композиції за рахунок зниження основного реагента–зневоднювача підвищує ефективність деемульгації до певної межі. Більш значне підвищення зневоднення досягається за рахунок збільшення витрати деемульгатора до рівня 225 г/т.

10. Доказано експериментально за допомогою реагентів–зневоднювачів важких нафт, високу гідрофобність агрегатів, які блокують коалесценцію крапель води високопіролізованої смоли. Найвищу руйнівну здатність емульсій щодо найважчих зразків смоли показує композиційний реагент з самим високим індексом відносної розчинності ($RSN = 10,5–11,2$). Деяке зниження ступеня піролізованості смоли дає зменшення залежності ефективності зневоднення смоли від індексу відносної розчинності. Втрату змочуваності за рахунок агрегації підтвердили дані ІЧ–спектроскопії, легка смола містить більш полярні функціональні групи (гетероатоми), а стабілізатори емульсій важких смол мають меншу полярність і, відповідно, змочуваність. Таке підвищення гідрофобності відбувається за рахунок їх агрегації, при цьому між функціональними групами виникають міжмолекулярні взаємодії, які понижують полярність утворених агрегатів. Нерозчинні в хіноліні речовини утворюють на поверхні крапель емульгованої води агрегати за рахунок міжмолекулярної взаємодії полярних груп,

що збільшує товщину та міцність бронювальних оболонок, а також підвищує їхню гідрофобність.

11. Експериментально встановлено зниження динамічної в'язкості дисперсійного середовища кам'яновугільної смоли в суміші з деемульгаторами в 1,3–1,7 рази, що показує вплив природи деемульгатора на течію смоли. Показано, що чим більше зменшується в'язкість смоли при подачі цього деемульгатору, тим вища ефективність зневоднення при введенні цього деемульгатора. Математичне обчислення результатів показує, що глибшому зниженню в'язкості смоли під час додавання деемульгатора відповідає вища ефективність зневоднення, у цьому випадку вплив індексу RSN реагенту не такий значний. Для більш в'язких середовищ вплив індексу RSN реагенту більший, оскільки зі збільшенням гідрофільності реагенту зростає й ефективність зневоднення. Це також доводить втрату змочуваності стабілізаторів емульсій для важких і густих смол.

12. Ефективність запропонованих технологічних прийомів зі зневоднення смоли підтверджено промисловим застосуванням деемульгатора «ПМ 1441 маслорозчинний» (ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «БАРВА») практично на всіх коксохімічних заводах України, а також впровадженням підприємством–виробником деемульгатора результатів досліджень із додавання гідрофільних домішок реагентів «Діссолван» до складу деемульгатора «ПМ».

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Mahmoud M., Al-Sabagh A., Dessouky S. Demulsification Under Reservoir Conditions. London : LAP LAMBERT Academic Publishing, 2017. 144 p.
2. S. Fogler Physical properties and stability of water in fuel oil emulsions. Sydney : Generic, 2018. 136 p.
3. Schramm L. L. Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. Washington : American Chemical Society, 1992. 428 p.
4. Ma Z. H., Wei X. Y., Liu G. H., Liu F. J., Zong Z. M. Value-added utilization of high-temperature coal tar: A review. *Fuel*. 2021. Vol. 292, P. 119954–119975. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119954>.
5. Diez M. A., Garcia R. Coal tar. New Trends in Coal Conversion. Cambridge : Woodhead Publishing, 2019. P. 439–487. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102201-6.00015-7>.
6. Zander M. Aspects of coal tar chemistry/A review. *Polycyclic aromatic compounds*. 1995. Vol. 7, No 4. P. 209–221. <https://doi.org/10.1080/10406639508009625>.
7. Wang S., Yang Z. Method for removing impurities of coal tar: pat. № CN103160311A China. Int. cl. C10G 33/04, C10G 29/08; filed 28.03.2013. Issued 19.06.2015.
8. Speight J. The chemistry and technology of petroleum. Boca Raton : CRC Press, 2015. 953 p.
9. Chen Q., Stricek I., Gray M. R., Liu Q. Influence of hydrophobicity distribution of particle mixtures on emulsion stabilization. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017. Vol. 491. P. 179–189. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.12.045>.
10. Topilnytsky P., Romanchuk V., Yarmola T., Stebelska H. Study on rheological properties of extra-heavy crude oil from fields of Ukraine. *Chemistry & Chemical Technology*. 2020. Vol. 14, No 3. P. 412–419. <https://doi.org/10.23939/chcht14.03.412>.

11. Miroshnichenko D., Saienko L., Demidov D., Pyshyev S. Predicting the yield of coke and its byproducts on the basis of ultimate and petrographic analysis. *Petroleum and Coal*. 2018. Vol. 60. P. 402–415.
12. Barsky V., Vlasov G., Rudnitsky A. Composition and structure of coal organic mass. Analytical review. *Chemistry and Chemical technology*. 2009. Vol. 3, No 4. P. 315–319.
13. Barsky V., Vlasov G., Rudnitsky A. Composition and structure of coal organic mass. Kinetic models of metamorphism. *Chemistry and Chemical technology*. 2011. Vol. 5, No 2. P.139–145.
14. Barsky V., Vlasov G., Rudnitsky A. Composition and structure of coal organic mass. Dynamics of coal chemical structure during metamorphism. *Chemistry and Chemical technology*. 2011. Vol. 5, No 3. P. 285–290.
15. Мірошніченко Д. В., Головка М. Б. Вплив елементного та петрографічного складів вугілля і шихт на вихід основних продуктів коксування: монографія. Харків : ТОВ «Планета–Прінт», 2020. 115 с.
16. Кузніченко В. М., Шульга І. В., Ситник О. В. Тиск розпирання вугілля та шихт в процесі коксування. Харків : Планета–Прінт, 2021. 210 с.
17. Apicella B., Russo C., Cerciello F., Stanzione F., Ciajolo A., Scherer V., Senneca O. Insights on the role of primary and secondary tar reactions in soot inception during fast pyrolysis of coal. *Fuel*. 2020. Vol. 275. P. 117957–117965. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117957>.
18. Niksa S. FLASHCHAIN Theory for Rapid Coal Devolatilization Kinetics. 9. Decomposition Mechanism for Tars from Various Coals. *Energy & Fuels*. 2017. Vol. 31, No 9. P. 9080–9093. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01349>.
19. Gallacher C., Thomas R., Lord R., Kalin R. M., Taylor C. Comprehensive database of Manufactured Gas Plant tars. Part C. Heterocyclic and hydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2017. Vol. 31, No 15. P. 1250–1260. <https://doi.org/10.1002/rcm.7904>.

20. Casal M. D., Díez M. A., Alvarez R., Barriocanal C. Primary tar of different coking coal ranks. *International Journal of Coal Geology*. 2008. Vol. 76, No 3. P. 237–242. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.07.018>.
21. Holstein A., Bassilakis R., Wójtowicz M. A., Serio M. A. Kinetics of methane and tar evolution during coal pyrolysis. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2005. Vol. 30, No 2. P. 2177–2185. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.231>.
22. Niksa S. A reaction mechanism for tar decomposition at moderate temperatures with any coal type. *Fuel*. 2017. Vol. 193. P. 467–476. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.094>.
23. Dong L., Han S., Yu W., Lei Z., Kang S., Zhang K., Pan C. Effect of volatile reactions on the yield and quality of tar from pyrolysis of Shenhua bituminous coal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2019. No 6. P. 321–330. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.04.009>.
24. Zhang Y., Guan J., Qiao P., Li J., Zhang W. Effects of secondary reaction of primary volatiles on oil/gas yield and quality in oil shale pyrolysis. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2021. Vol. 49, No. 7. P. 924–932. [https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(21\)60046-4](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(21)60046-4).
25. Loison R., Foch P., Boyer A. Coke; quality and production. London : Butterworth, 1989. 568 p.
26. Zhang B. Achieving Good-Quality Tar at Hamilton Works. *Iron and Steel Technology*. 2010. No. 7. P. 61-68
27. Miura K., Kawase M., Nakagawa H., Ashida R., Nakai T., Ishikawa T. Conversion of Tar in Hot Coke Oven Gas by Pyrolysis and Steam Reforming. *Journal of chemical engineering of Japan*. 2003. Vol. 36, No 7. P. 735–741. <https://doi.org/10.1252/jcej.36.735>.
28. Pan S., Hui S., Liang L., Liu C., Li C., Zhang X. Weight Loss and Tar Evolution during Coal Devolatilization at Various Heating Rates. *Energy & Fuels*. 2015. Vol. 29, No 2. P. 520–529. <https://doi.org/10.1021/ef502031v>.
29. Chmielniak K. Koksownictwo. Katowice : Slask, 1986. 549 s.

30. Rajasekhar R. B., Shravani B., Das B., Swarup D. P., Vinu R. Microwave–Assisted and Analytical Pyrolysis of Coking and Non–coking Coals: Comparison of Tar and Char Compositions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2019. Vol. 142. P. 104614–104623. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.05.003>.
31. Li C. Z., Bartle K. D., Kandiyoti R. Characterization of tars from variable heating rate pyrolysis of maceral concentrates. *Fuel*. 1993. Vol. 72, No 1. P. 3–11. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(93\)90368-c](https://doi.org/10.1016/0016-2361(93)90368-c).
32. Pretorius G. N., Bunt J. R., Gräbner M., Neomagus H., Waanders F. B., Everson R. C., Strydom C. A. Evaluation and prediction of slow pyrolysis products derived from coals of different rank. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2017. Vol. 128. P. 156–167. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.10.014>.
33. Zhu W., Song W., Lin W. Effect of the Coal Particle Size on Pyrolysis and Char Reactivity for Two Types of Coal and Demineralized Coal. 2008. *Energy & Fuels*. Vol. 22, No 4. P. 2482–2487. <https://doi.org/10.1021/ef800143h>.
34. Gao M., Wang Y., Dong J., Li F., Xie K. Release behavior and formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons during coal pyrolysis. *Chemosphere*, 2016. Vol. 158. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.05.024>.
35. Правила технической эксплуатации коксохимических предприятий (ПТЭ). Научное издание. Харьков : ГИПРОКОКС, 2017. 282 с.
36. Niksa S. Tar decomposition. *Process Chemistry of Coal Utilization*. Cambridge : Woodhead Publishing, 2020. P. 271–319. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818713-5.00007-1>.
37. Jin L., Zhao H., Wang M., Wei B., Hu H. Effect of temperature and simulated coal gas composition on tar production during pyrolysis of a subbituminous coal. *Fuel*. 2019. Vol. 241. P. 1129–1137. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.093>.
38. Cheshko F. F. Microscopic study of the coal tar carbonaceous dispersed phase. *Chemistry & Chemical Technology*. 2011. Vol. 3, No 5. P. 355–362.
39. Cheshko F. F., Kovalev E. T., Martynova A. Y. Evaluation method of the granulometric composition of quinoline insoluble components of coal tar and pitch. *Petroleum and Coal*. 2019. Vol. 61. No 6. P. 1337–1342.

40. Franck H. G., Collin G. Steinkohlenteer. Berlin : Springer Verlag, 1968. 246 р.
41. Шмельцер Е. О., Лялюк В. П., Соколова В. П. Исследование влияния подготовки угольных шихт на качество металлургического кокса. *ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет»*. 2015. № 30. С. 27–35.
42. Nomura S. Coke shrinkage and coking pressure during carbonization in a coke oven. *Fuel*. 2000. Vol. 79, No 13. P. 1603–1610. [https://doi.org/10.1016/s0016-2361\(00\)00018-1](https://doi.org/10.1016/s0016-2361(00)00018-1).
43. Пастернак А. А. Банников Л. П., Белонощенко В. П., Скрипченко Н. П. Оценка соотношения выхода конденсатов смол газосборникового и холодильникового циклов. *Вуглехімічний журнал*. 2016. № 6. С. 21–26.
44. Meng Y., Ji Q., Wang X. Modelling and simulation for control system of gas collector pressure in coke ovens. *Journal of system simulation*. 2005. Vol. 17, No 10. P. 2314–2316.
45. Liu X., Gao X., Liu X. Model Predictive Control of Coke Oven Gas Collector Pressure. *Journal of chemical engineering of Japan*. 2014. Vol. 47, No 3. P. 267–277. <https://doi.org/10.1252/jcej.13we145>.
46. Feng Z., Zhao D., Zhao Y., Zhao J. Effects of temperature and pressure on gas desorption in coal in an enclosed system: a theoretical and experimental study. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*. 2016. Vol. 11, No 2. P. 193–203.
47. Гребенюк А. Ф., Коробчанский В. И., Власов Г. А., Кауфман С. И. Улавливание химических продуктов коксования. Донецк : Восточный издательский дом, 2002. 228 с.
48. Гребенюк А. Ф., Збыковский А. И. Расчеты процессов коксового производства. Пособие по проектированию. Донецк : Норд–Пресс, 2008. 322 с.
49. Саранчук В. И., Чернова О. А., Збыковский Е. И. Исследование газовыделения при пиролизе углей Донбасса. *Вуглехімічний журнал*. 2007. №1–2. С. 27–31.

50. Саранчук В. И., Ошовский В. В., Власов Г. А. Физико–химические основы переработки горючих ископаемых. Донецк : Східний видавничий дім, 2001. 304 с.

51. Guha I. F., Anand S., Varanasi K. K. Creating nanoscale emulsions using condensation. *Nature Communications*. 2017. Vol. 8, No 1. P 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01420-8>.

52. Keemiatehnoloogia. URL: <https://www.digar.ee/arhiiv/et/raamatud/21746/> (Last accessed: 03.12.2022).

53. Shi S., Liu Q., Liu Z. Study on the emulsification mechanism, demulsification and dewater of coal-tar emulsified. International conference on coal science and technology : Proceedings of the international conference on coal science and technology, Okinawa, 9–14 October 2005 Okinawa : National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005. P. 1–15.

54. Бехтер А. О., Гайдаєнко О. С., Ткаліч Г. М., Зеленський В. В., Ковальов Є. Т., Чешко Ф. Ф. Про фактори впливу на якість кам'яновугільної смоли в умовах діючого коксохімічного виробництва. *Вуглехімічний журнал*. 2019. № 5–6. С. 13–23. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2019-0-6-13-24>.

55. Tramer A., Zubkova V., Prezhdov V., Wrobelska K., Kosewska M. Influence of coal tar–water emulsion on carbonization of caking coals. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2007. Vol. 79, No 1–2. P. 169–182. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.12.019>.

56. Бойченко С., Лейда К., Матейчик В., Топільницький П. Проблеми хімотології. Теорія та практика використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів. Київ : Центр навчальної літератури, 2017. 452 с.

57. Банников Л. П., Шустиков В. И., Пастернак А. А., Скрипченко Н. П., Клешня Г. Г. Формирование, физико-химические свойства, возможности использования и интенсификация разрушения эмульсий на основе каменноугольной смолы и конденсата коксового газа. *Вуглехімічний журнал*. 2015. № 3. С. 37–43.

58. Fingas M., Fieldhouse B. Studies of the formation process of water-in-oil emulsions. *Marine Pollution Bulletin*. 2003. Vol. 47, No 9–12. P.369–396. [https://doi.org/10.1016/s0025-326x\(03\)00212-1](https://doi.org/10.1016/s0025-326x(03)00212-1).

59. Szuba J. *Technologia smoły węglowej*. Warszawa : Wydawnictwa Naukowe-Techniczne, 1973. 261 s.

60. Ma Z. H., Wei X. Y., Liu G. H., Liu F. J., Zong Z. M. Value-added utilization of high-temperature coal tar: A review. *Fuel*. 2021. Vol. 292. 119954–119975. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119954>.

61. Yun S. H., Kim C., Kim Y. C., Lee E. S. Dewatering of Coal Tar by Heat Treatment. *Energy & Fuels*. 1999. Vol. 13. No 2. P. 459–464. <https://doi.org/10.1021/ef980155g>.

62. Мукина Н. В., Банников Л. П., Чешко Ф. Ф., Ачкасова Г. Г. Влияние гранулометрического состава твердой дисперсной фазы каменноугольной смолы на эффективность ее выделения в центрифуге непрерывного действия. *Вуглехімічний журнал*. 2012. № 1–2. С. 34–43.

63. Вишневский К. Разделение смоло – водяных эмульсий. *Кокс, смола, газ*. 1968. № 8. С. 217–221.

64. Lu C., Li D., Wang L., Fan A., Cui W., Li W. Combined filtration and electric desalination for coal tar pretreatment. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2018. Vol. 40, No 7. P. 854–861. <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1463316>.

65. Nelson E. C., Ghoshal S., Edwards J. C., Marsh G. X., Luthy R. G. Chemical Characterization of Coal Tar–Water Interfacial Films. *Environmental Science & Technology*. 1996. Vol. 30, No 3. P. 1014–1022. <https://doi.org/10.1021/es950482s>.

66. Zhang Y., Xue D. D., Li Y. F., Zhao M., Li Bai X., Zhang J., Xiang Zhao Y. Synthesis of fluorinated silicon-containing amphiphilic copolymer and its demulsification performance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2018. Vol. 558. P. 479–487. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.09.025>.

67. Liu J., Zhu Y., Miao Z., Cui L., Liu J., Fan X., Du C., Dan Y., Teng H., Li D. Study on the Pretreatment Process and Removal Rules of Sulfur– Containing Compounds for Medium– and Low– Temperature Coal Tar. *ACS Omega*. 2021. Vol. 6, No 19. P. 12541–12550. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00355>.

68. Мчедлов–Петросян М. О., Лебідь В. І., Глазкова В.М., Лебідь О.В. Колоїдна хімія : підручник. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012. 500 с.

69. Zheng X., Ying Z., Cui J., Wang B., Chen J., Zhang Q. Simultaneous dewatering and recovering oil from high viscosity oily sludge through the combination process of demulsification, viscosity reduction and centrifugation. *Energy Fuels*. 2017. Vol. 31, No 12. P. 14401–14407. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02481>.

70. Kailey I., Blackwell C., Behles J. Effects of Crosslinking In Demulsifiers on Their Performance. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2013. Vol. 91, No. 8. P. 1433–1438. <https://doi.org/10.1002/cjce.21873>.

71. Al–Sabagh A. M., Nasser N. M., Abd El–Hamid T. M. Investigation of Kinetic and Rheological Properties for the Demulsification Process. *Egyptian Journal of Petroleum*. 2013. Vol. 22, No 1. P. 117–127. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2012.11.013>.

72. Tao J., Shi P., Fang S., Li K., Zhang H., Duan M. Effect of Rheology Properties of Oil/Water Interface on Demulsification of Crude Oil Emulsions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015. Vol. 54, No 17. P. 4851–4860. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00639>.

73. Zolfaghari R., Abdullah L. C., Biak D. R. A., Radiman S. Cationic Surfactants for Demulsification of Produced Water from Alkaline–Surfactant–Polymer Flooding. *Energy Fuels*. 2019. Vol. 33, No. 1. P. 115–126. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03266>.

74. Kailey I., Feng X. Influence of Structural Variations of Demulsifiers on their Performance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013. Vol. 52. No 2. P. 785–793. <https://doi.org/10.1021/ie3028137>.

75. Raya S. A., Saaid I. M., Ahmed A. A., Umar A. A. A critical review of development and demulsification mechanisms of crude oil emulsion in the petroleum

industry. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. 2020. Vol. 10. P. 1711–1728. <https://doi.org/10.1007/s13202-020-00830-7>.

76. Tian, Y.; Zhou, J.; He, C.; He, L.; Li, X.; Sui, H. The Formation, Stabilization and Separation of Oil–Water Emulsions: A Review. *Processes*. 2022. Vol. 10, No 4. P. 738–772. <https://doi.org/10.3390/pr10040738>.

77. Wu J., Xu Y., Dabros T., Hamza H. A. Development of a Method for Measurement of Relative Solubility of Nonionic Surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2004. Vol. 232, No 2–3. P. 229–237. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2003.10.028>.

78. Tiwari M.P. Effects of Demulsifier on Dynamic Viscosity and Interfacial Tension for Governing Crude oil Demulsification. *International Journal of Recent Scientific Research*. 2019. Vol. 10, No 09. P. 34791–34793. <https://doi.org/10.24327/ijrsr.2019.1009.3974>.

79. Yaghi B. M., Al–Bemani Y., Al–Bemani A. Heavy Crude Oil Viscosity Reduction for Pipeline Transportation. *Energy Sources*. 2002. Vol. 24, No 2. P. 93–102. <https://doi.org/10.1080/00908310252774417>.

80. Yangping P., Yoshikawa Y. T. Oil–water separation method for water-containing coal tar and oil-water separation agent : pat. WO2016113987A1 Jap. Int. cl. C10C1/02; filed 11.09.2015. publ. 21.07.2016.

81. Bannikov L. P., Miroshnichenko D. V., Borisenko O. L., Bannikov A. L. Evaluation of demulsifiers efficiency for coal tar dehydration according to the value of its viscosity reduction. *Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni*. 2023. Vol. 14, No 1. P. 102–112.

82. Liu M., Wu Y., Zhang L., Rong F., Yang Z. Mechanism of viscosity reduction in viscous crude oil with polyoxyethylene surfactant compound system. *Petroleum Science and Technology*. 2019. Vol. 37, No 4. P. 409–416. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1550498>.

83. Al–Sabagh A. M., El–kafrawy A. F., Noor El–Din M. R., El–Tabay A. M., Fakher E. M. Some Factors Affecting the Demulsification Efficiency of Modified Alkyl

Benzene Sulfonic Acid in Petroleum Industry. *Indian Chemical Engineer*. 2014. Vol. 58, No 1. P. 61–78. <https://doi.org/10.1080/00194506.2014.994677>.

84. Goodarzi F., Zendehboudi S. A Comprehensive Review on Emulsions and Emulsion Stability in Chemical and Energy Industries. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2019. Vol. 97, No 1. P. 281–309. <https://doi.org/10.1002/cjce.23336>.

85. Shi L., Liu C., Chen M., Hua Z., Ye Z., Zhang J. Synthesis and evaluation of a hyperbranched copolymer as viscosity reducer for offshore heavy oil. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2021. Vol. 196, No 1. P. 108011–108019. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.108011>.

86. Alliod O., Messenger L., Fessi H., Dupin D., Charcosset C. Influence of viscosity for oil-in-water and water-in-oil nanoemulsions production by SPG premix membrane emulsification. *Chemical Engineering Research and Design*. 2019. Vol. 142. P. 87–99. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.11.027>.

87. Abdulredha M. M., Hussain S. A., Abdullah L. C. Separation Emulsion via Non-Ionic Surfactant: An Optimization. *Processes*. 2019. Vol. 7. P. 382–400. <https://doi.org/10.3390/pr7060382>.

88. Gaojun X., Jinlin P., Yangming Z., Wei Y., Wu X., Weixing Z. High-dust-content coal tar separation and upgrading purification process and system : pat. CN103666513B China. Int. cl. C 10C1/00; filed 29.11.2013. publ. 04.02.2015.

89. Takayama A., Tajima Y., Otsuki Y., Maki K., Yokota A. Method for dehydration coal tar : pat. JP 2002038162A Japan. Int. cl. C 10 G 33/04; filed 28.07.2000. issued 06.02.2002.

90. Hemmingsen P. V., Silset A., Hannisdal A., Sjöblom J. Emulsions of Heavy Crude Oils. I: Influence of Viscosity, Temperature, and Dilution. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2005. Vol. 26, No 5. P. 615–627. <https://doi.org/10.1081/dis-20>.

91. Topilnytsky P., Paiuk S., Stebelska H., Romanchuk V., Yarmola T. Technological features of high-sulfur heavy crude oils processing. *Chemistry and*

Chemical Technology. 2019. Vol. 13, No 4. P. 503–509. <https://doi.org/10.23939/chcht13.04.503>.

92. Si L., Kaifeng F., Qiyu H. Evaluation of stability for flowing water–in–oil emulsion in transportation pipeline. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2022. Vol. 216, No 7. P. 110769–110775. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110769>.

93. Santos R. G., Loh W., Bannwart A. C., Trevisan O. V. An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2014. Vol. 31, No 3. P. 571–590. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20140313s00001853>.

94. Ekott E. J. Akpabio E. J. Influence of asphaltene content on demulsifiers performance in crude oil emulsions. *Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2011. Vol. 6, No 3. P. 200–204. <https://doi.org/10.3923/jeasci.2011.200.204>.

95. McLean J. D., Kilpatrick P. K. Effects of asphaltene solvency on stability of water–in–crude–oil emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1997. Vol. 189, No 2. P. 242–253. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.4807>.

96. Topilnytsky P., Romanchuk V., Boichenko S., Golych Y. Physico–chemical properties and efficiency of demulsifiers based on block copolymers of ethylene and propylene oxides. *Chemistry & Chemical Technology*. 2014. Vol. 8, No 2. P. 211–218. <https://doi.org/10.23939/chcht08.02.211>.

97. Cukier S. Treatment of coal tar emulsion : pat. US 4395326 USA. Int. cl. C 10 G 33/04; filed 25.01.1982. issued 26.07.1983.

98. Ghannam M. T. Water–in–Crude Oil Emulsion Stability Investigation. *Petroleum Science and Technology*. 2005. Vol. 23, No 5–6. P. 649–667. <https://doi.org/10.1081/lft-200033001>.

99. Wu B., Cheng H., Childs J. D., Sabatini D. A. Surfactant-enhanced removal of hydrophobic oils from source zones. *Physicochemical Groundwater Remediation*. 2002. Vol. 11. P. 245–249. https://doi.org/10.1007/0-306-46928-6_1.

100. Tao J. C. Coal–oil slurry preparation : pat. US 4392940 USA. Int. cl. C 10 G 1/00; filed 09.04.1981. issued 12.07.1983.

101. Li H. Method for electric desalination, dehydration and slag removal of coal tar : pat. CN 103102933 (A) China. Int. cl. C10G 53/02; C10C 1/00; C10C 1/02; filed 11.09.2011. issued 15.05.2013.

102. Wanqiu Z., Yanmei S., Libing L. Desalination purification method for coal tar : pat. CN 104974775A China. Int. cl. C10C 1/00; C10C 1/06; filed 22.05.2015. issued 20.11.2020.

103. Bannikov L. P., Lavrova O. Yu., Karchakova V. V. Improvement of thermochemical dewatering of coal tar by forming compositional demulsifier. *Petroleum and Coal*. 2021. Vol. 63, No. 3. P. 887–898.

104. Sunier A. A. The phenomenon of synergism in the field of chemistry. *Journal of Chemical Education*. 1972. Vol. 49, No 12. P. 805–807. <https://doi.org/10.1021/ed049p805>.

105. Qin T., Goual L., Piri M. Synergistic Effects of Surfactant Mixtures on the Displacement of Nonaqueous Phase Liquids in Porous Media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019. Vol. 582. P. 123885–123898. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123885>.

106. Saifuddin N., Chua K. H. Treatment of oily waste water emulsion from metallurgical industries using microwave irradiation. *Biotechnology*. 2006. Vol. 5, No 3. P. 308–314. <https://doi.org/10.3923/biotech.2006.308.314>.

107. David G. L. Synergistic combination of demulsifiers for enhancing demulsification properties in industrial lubricants: pat. U.S. 7816414 B2. Int. cl. C10M161/00; filed 11.08.2006. issued 19.10.2010.

108. Saad M. A., Abdurahman N. H., Yunus R. M., Ali H. S. Surfactant for petroleum demulsification, structure, classification, and properties. A review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 991. P. 012115–012126. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/991/1/012115>.

109. Moldes A. B., Rodríguez-López L., Rincón-Fontán M., López-Prieto A., Vecino X., Cruz J. M. Synthetic and Bio-Derived Surfactants Versus Microbial Biosurfactants in the Cosmetic Industry: An Overview. *International Journal of*

Molecular Sciences. 2021. Vol. 22, No 5. P. 2371–2394. <https://doi.org/10.3390/ijms22052371>.

110. Ojinnaka C. M., Ajienka J. A., Abayeh O. J., Osuji L. C., Duru R. U. Formulation of best-fit hydrophile/lipophile balance–dielectric permittivity demulsifiers for treatment of crude oil emulsions. *Egyptian Journal of Petroleum*. 2016. Vol. 25, No 4. P. 565–574. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.12.005>.

111. Sun M., Li Y., Sha S., Gao J., Wang R., Zhang Y., Ma X. The composition and structure of n-hexane insoluble-hot benzene soluble fraction and hot benzene insoluble fraction from low temperature coal tar. *Fuel*. 2020. Vol. 262, No 2. P. 116511–116520. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116511>.

112. Chunshan L. Multi-component complex low temperature coal tar demulsifier : pat. CN 102732292A. Int. cl. C10G 33/04; filed 11.04.2011. issued 17.10.2012.

113. Yangping P., Yoshikawa Y. Oil–water separation method for water-containing coal tar and oil–water separation agent: pat. China WO2016113987A1. Int. cl. C10C1/02; filed 11.09.2015. issued 21.07.2016.

114. Банников Л. П. Выбор типа и обоснование способов внесения деэмульгатора для разрушения обратных эмульсий каменноугольной смолы *Вуглехімічний журнал*. 2017. № 1. С. 31–37.

115. Nguyen D. T. Demulsifier composition and method of using the same : pat. US 20130261227 A1 USA. Int. cl. C10G33/04; filed 20.04.2012. issued 03.10.2013.

116. Diery H., Wester N., Hille M. Cationic ethylene oxide/propylene oxide and ethylene oxide/butylene oxide polymers, a process for their preparation and their use : pat. US 4451671 A USA. Int. cl. B 01 D 17/047; filed 30.08.1982. issued 20.03.1984.

117. Heiss L., Hille M. Quaternary ammonium corrosion inhibitor and petroleum demulsifier : pat. US 3974220 A USA. Int. cl. C 10 L 1/2225; filed 06.08.1973. issued 10.08.1976.

118. Yau Y., Rudolph V., Ho K., Lo C., Wu K. Evaluation of different demulsifiers for Marpol oil waste recovery. *Journal of Water Process Engineering*. 2017. Vol. 17. P. 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.02.013>.

119. Saad M. A, Kamil M., Abdurahman N. H. An Overview of Recent Advances in State-of-the-Art Techniques in the Demulsification of Crude Oil Emulsions. *Processes*. 2019. No 7. P. 470–496. <https://doi.org/10.3390/pr7070470>.

120. Yonguep E., Kapiamba K. F., Kabamba K. J., Chowdhury M. Formation, stabilization and chemical demulsification of crude oil–in–water emulsions: A review. *Petroleum Research*. 2022. Vol. 7, No 4. P. 459–472. <https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2022.01.007>.

121. Salakhov R. Kh., Khamidullin R. F., Mansurov Z. A., Bodykov D. U., Seitzhanova M. Development of Demulsifier Compositions for the Destruction of Emulsions and Dehydration of Heavy Oils. *Eurasian Chemico–Technological Journal*. 2018. Vol. 20. P. 81–90. <https://doi.org/10.18321/ectj711>.

122. Velasquez I., Sykora J., Pereira N. A. Tuning of properties of alkyl phenol formaldehyde resins in petroleum demulsifiers: 1. Emulsion stability test. *Petroleum Science and Technology*. 2017. Vol. 35, No 10. P. 1055–1062. <https://doi.org/10.1080/10916466.2017.1310882>.

123. Duru R. U, Osuji L. C, Abayeh O. J Ajenka J. A. Surfactant blending for quick water knockout in crude oil emulsion resolution. *Petroleum and Coal*. 2017. Vol. 59, No 6. P. 769–776.

124. Dalmazzone C., Noik C., Komuner L. Mechanism of Crude oil/water interface destabilization by silicone demulsifier. *SPE Journal*. 2005. No 3. P. 44–53.

125. Bin X., Xiaoguang Zh., Chen W. Synergistic effect of demulsifiers with different structures for crude oil emulsions. *Petroleum Science and Technology*. 2016. Vol. 34. P. 485–490. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1149489>.

126. Crews J. B. Biodegradable chelant composition for fracturing fluid: pat. U.S. 7078370. Int. cl. C09K 8/00; E2IB 43/26; filed 09.10.2002. issued 26.06.2003.

127. Hajivand P., Vaziri A. Optimization of demulsifier formulation for separation of water from crude oil emulsions. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2015. Vol. 32, No 1. P. 107–118. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20150321s000002755>.

128. Duru R.U., Osuji L.C., Abayeh O.J., Ajienka J.A., Ojinnaka C.M. Potash extracts from agri wastes as an additive in demulsification of water in crude oil emulsion: pat. Nigeria 010235. filed 01.01.2016. issued 01.02.2016.

129. Huang B., Wang J., Zhang W., Fu C., Wang Y., Liu X. Screening and Optimization of Demulsifiers and Flocculants Based on ASP Flooding–Produced Water. *Processes*, 2019. Vol. 7, No 4. P. 239–254. <https://doi.org/10.3390/pr7040239>.

130. Francis A. O., Sulaiman A. D., Abdulsalam S. Stability Study of Some Selected Nigerian Crude Oil Emulsions and the Effectiveness of Locally Produced Demulsifier. *Journal of Energy Technologies and Policy*. 2016. Vol. 6, No 2. P. 48–59.

131. Huang X. F., Liu J., Lu L. J., Wen Y., Xu J. C., Yang D. H., Zhou Q. Evaluation of screening methods for demulsifying bacteria and characterization of lipopeptide bio-demulsifier produced by *Alcaligenes* sp. *Bioresource Technology*. 2009. Vol. 100, No 3. P. 1358–1365. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.08.004>.

132. Vallejo–Cardona A. A., Martõãnez–Palou R., Chaãvez–Go B. N., Garcíá–Caloca G., Guerra–Camacho J., Cerón–Camacho R., Aburto J. Demulsification of crude oil–in–water emulsions by means of fungal spores. *PLoS ONE*. 2017. Vol. 12, No 2. P. 1–17. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0170985>.

133. Duru R. U., Osuji L. C., Abayeh O. J., Ajienka J. A. Correlation of Hydrophile-Lipophile Balance with Properties affecting water in oil emulsion stability of Nigerian crude oils. *International Journal of Scientific & Engineering Research*. 2016. Vol. 7, No. 11. P. 266–300.

134. Miadonye A., Irwin D. J. G., Amadu M. Effect of Polar Hydrocarbon Contents on Oil–Water Interfacial Tension and Implications for Recent Observations in Smart Water Flooding Oil Recovery Schemes. *ACS Omega*. 2023. Vol. 8, No 10. P. 9086–9100. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04698>.

135. Lee R. F. Agents Which Promote and Stabilize Water–in–Oil Emulsions. *Spill Science & Technology Bulletin*. 1999. Vol 5, No 2. P. 117–126. [https://doi.org/10.1016/s1353-2561\(98\)00028-0](https://doi.org/10.1016/s1353-2561(98)00028-0).

136. Silva J. C., Pinto F. E., Souza L. M., Romão W., Loh W., Lucas E. F. Chemical Characterization and Interfacial Activity of Molecules Isolated from Brazilian

Oils by Adsorption onto Wet Silica Particles. *Energy & Fuels*. 2020. Vol. 34, No 11. P. 13552–13565. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01781>.

137. Jodłowski G.S., Wójcik M., Orzechowska–Zięba A. Identification of hard coal surface structure using polar and apolar small molecule substances. *Adsorption*. 2016. Vol. 22. P. 847–854. <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9788-7>.

138. Glass A. S., Larsen, J. W. Coal Surface Properties. Specific and Nonspecific Interactions for Polar Molecules and Surface Tensions for Hydrocarbons at the Surface of Illinois No. 6 Coal. *Energy & Fuels*, 1994. Vol. 8, No 3. P. 629–636. <https://doi.org/10.1021/ef00045a018>.

139. Sherman P. Emulsion Science. London, New York : Academic Press, 1968. 496 p.

140. Діденко В. Є. Технологія приготування вугільних шихт для коксування. Київ : Вища школа, 1989. 288 с.

141. Tiwari H. P., Saxena V. K. Industrial perspective of the cokemaking technologies. New Trends in Coal Conversion. Cambridge : Woodhead Publishing, 2019. P. 203–246. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102201-6.00008-x>.

142. Makgato S. S., Falcon R. M. S., Chirwa E. M. N. Reduction in Coal Fines and Extended Coke Production through the Addition of Carbonisation Tar: Environmentally Clean Process Technology. *Journal of Cleaner Production*. 2019. Vol. 221. P. 684–694. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.242>.

143. Nomura S. The development of cokemaking technology based on the utilization of semisoft coking coals. New Trends in Coal Conversion. Cambridge : Woodhead Publishing, 2019. P. 335–365. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102201-6.00012-1>.

144. Nakagawa T., Suzuki T., Furusawa A., Maeno Y., Komaki I., Nishikawa K. Influence of fine particles on carbon deposition in the coke oven chamber. *Fuel*. 1998. Vol. 77, No 11. P. 1141–1146. [https://doi.org/10.1016/s0016-2361\(98\)00030-1](https://doi.org/10.1016/s0016-2361(98)00030-1).

145. Balachandran M. Role of Infrared Spectroscopy in Coal Analysis—An Investigation. *American Journal of Analytical Chemistry*. 2014. Vol. 5, No 6. P. 56044–56050. <https://doi.org/10.4236/ajac.2014.56044>.

146. Барский В. Д., Власов Г. А. Химический потенциал твердого топлива. Донецк : ГВУЗ «ДонНТУ», 2014. 568 с.

147. Саранчук В. І., Ільяшов М. О., Ошевський В. В., Білецький В. С. Основи хімії і фізики горючих копалин. Донецьк : Східний видавничий дім, 2008. 640 с.

148. Бутузова Л. Ф., Турчанина О. Н., Бутузов Г. Н. Молекулярная структура длиннопламенных углей разных генетических типов по восстановленности и продуктов их пиролиза. *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія*. 2005. Вип. 95. С. 144–150.

149. Сорокін Є. Л. Дослідження структурних груп спікливого вугілля в окремих фракціях методом ІЧ–спектроскопії. Повідомлення 1. Якісний аналіз ІЧ спектрів окремих фракцій спікливого вугілля. *Теорія і практика металургії*. 2019. № 2. С. 34–42. <https://doi.org/10.34185/tpm.2.2019.05>.

150. Сорокін Є. Л. Визначення структурних груп спікливого вугілля в окремих фракціях методом ІЧ–спектроскопії. Повідомлення 2. Кількісний склад структурних груп в окремих фракціях спікливого вугілля. *Теорія і практика металургії*. 2019. № 3. С. 24–29. <https://doi.org/10.34185/tpm.3.2019.04>.

151. Vega M. F., Díaz–Faes E., Barriocanal C. Modification of coking properties due to oxidation. Effect of relative humidity. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019. Vol. 8., No. 2. P. 1663–1673. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.10.014>.

152. McDowell Donald L. Water based coal tar emulsion: pat. US 2005203220. Int. cl. C 08L/95; filed 09.03.2014. issued 15.09.2015.

153. Sjoblom J. Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology. New York : Marcel Dekker, 2001. 736 p.

154. Ковалев Е. Т. Справочник коксохимика. Т. 3. Харьков : ИНЖЭК, 2009. 450 с.

155. Munakata M., Wu L. P., Ning G. L., Kuroda–Sowa T., Maekawa M., Suenaga Y., Maeno N. Construction of Metal Sandwich Systems Derived from

Assembly of Silver(I) Complexes with Polycyclic Aromatic Compounds. *Journal of the American Chemical Society*. 1999. Vol. 121, No 21. P. 4968–4976. <https://doi.org/10.1021/ja983950h>.

156. Wang X., Alvarado V. Effects of Aqueous–Phase Salinity on Water–in–Crude Oil Emulsion Stability. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2012. Vol. 33, No 2. P. 165–170. <https://doi.org/10.1080/01932691.2010.548689>.

157. Moradi M., Alvarado V., Huzurbazar S. Effect of Salinity on Water–in–Crude Oil Emulsion: Evaluation through Drop–Size Distribution Proxy. *Energy & Fuels*. 2011. Vol. 25, No 1. P. 260–268. <https://doi.org/10.1021/ef101236h>.

158. Maaref S., Ayatollahi S. The effect of brine salinity on water–in–oil emulsion stability through droplet size distribution analysis: A case study. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2017. Vol. 39, No 5. P. 721–733. <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1386569>.

159. Hosseini–Parvar S. H., Osano J. P., Matia–Merino L. Emulsifying properties of basil seed gum: Effect of pH and ionic strength. *Food Hydrocolloids*. 2016. Vol. 52. P. 838–847. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.09.002>.

160. Ruwoldt J., Simon S., Øye G. Viscoelastic properties of interfacial lignosulfonate films and the effect of added electrolytes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020. Vol. 606. P. 125478–125493. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125478>.

161. Shafiei M., Kazemzadeh Y., Shirazy M. R. Evaluating the role of salts on emulsion properties during water–based enhanced oil recovery: Ion type, concentration, and water content. *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 364, No 15. P. 120028–120033. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120028>.

162. Ghannam M. T. Water-in-Crude Oil Emulsion Stability Investigation. *Petroleum Science and Technology*. 2005. Vol. 23, No 5–6. P. 649–667. <https://doi.org/10.1081/lft-200033001>.

163. Ling N. N. A., Haber A., Graham B. F., Aman Z. M., May E. F., Fridjonsson E. O., Johns M. L. Quantifying the Effect of Salinity on Oilfield Water-in-Oil Emulsion

Stability. *Energy & Fuels*. 2018. Vol. 32, No 9. P. 1–17. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02143>.

164. Nishinari K., Doi E. *Food Hydrocolloids*. Boston : Springer, 1994. P. 387–398. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2486-1_61.

165. Mullins O. C., Sheu E. Y., Hammami A., Marshall A. G. *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. New York : Springer, 2007. P. 549–587. https://doi.org/10.1007/0-387-68903-6_21.

166. Wanfen P., Jiajing C., Rui J., Chao S. Study on the influence of heavy oil group components on the formation and stability of W/O emulsion. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2022. No 2. P. 1–9. <https://doi.org/10.1080/01932691.2022.2035234>.

167. Cherney D. P., Wu C., Thorman R. M., Hegner J. L., Yeganeh M. S., Ferrughelli D., Ulysse E. Investigating the Impact of Crude Oil Solubility on Water-in-Oil Emulsion Stability and Its Relation to Molecular Composition of Crude Oil at the Oil–Water Interface. *Energy & Fuels*. 2015. Vol. 29, No 6. P. 3616–3625. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00435>.

168. Liu D., Li C., Yang F., Sun G., You J., Cui, K. Synergetic effect of resins and asphaltenes on water/oil interfacial properties and emulsion stability. *Fuel*. 2019. Vol. 252. P. 581–588. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.159>.

169. Santos Silva H., Alfarra A., Vallverdu G., Bégué D., Bouyssiére B., Baraille I. Role of the porphyrins and demulsifiers in the aggregation process of asphaltenes at water/oil interfaces under desalting conditions: a molecular dynamics study. *Petroleum Science*. 2020. Vol. 17, No 5. P. 426–440. <https://doi.org/10.1007/s12182-020-00426-0>.

170. Liu D., Li C., Zhan, X., Yang F., Su G., Yao B., Zhang H. Polarity effects of asphaltene subfractions on the stability and interfacial properties of water-in-model oil emulsions. *Fuel*. 2020. Vol. 269, No 10. P. 117450–117459. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117450>.

171. Santos Silva H., Alfarra A., Vallverdu G., Bégué D., Bouyssiére B., Baraille I. Asphaltene aggregation studied by molecular dynamics simulations: role of the

molecular architecture and solvents on the supramolecular or colloidal behavior. *Petroleum Science*. 2019. Vol. 16, No 2. P. 669–684. <https://doi.org/10.1007/s12182-019-0321-y>.

172. Liu D., Zhang H., Li C., Zhang H., Yang F., Sun G., Zhao Y. Study on the Interactive Effects of Solid Particles and Asphaltenes on the Interfacial Structure and Stability of a Water-in-Model Oil Emulsion. *Langmuir*. 2021. Vol. 37, No 36. P. 10827–10837. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01753>.

173. Масленко С. Н., Величко В. В., Великонська Н. М., Перескока В. В. Аналітична хімія і методи аналізу. Дніпропетровськ : НМетАУ, 2011. 162 с.

174. Abdulkadi M. Comparative analysis of the effect of demulsifiers in the treatment of crude oil emulsion. *Journal of Engineering and applied sciences*. 2010. Vol. 5, No 6. P. 67–73.

175. Kong L. Characterization of mineral oil, coal tar and soil properties and investigation of mechanisms that affect coal tar entrapment in and removal from porous media. URL: <https://smartech.gatech.edu/handle/1853/5093>. (Дата звернення 08.01.22).

176. Zhmud B. Viscosity blending equations. *Lube Magazine*. 2014. Vol. 121, No 6. P. 24–29.

177. Великонська Н. М., Надточій А. А. Поверхневі явища та дисперсні системи. Дніпро : НМетАУ, 2018. 78 с.

178. Сергеев П. В., Билецкий В. С. Компьютерное моделирование технологических процессов переработки полезных ископаемых (практикум). Мариуполь : Восточный издательский дом, 2016. 119 с.

179. Rowley R. L., Wilding W. V., Yang O. Y. DIPPR® Data Compilation of Pure Chemical Properties. New York : AIChE, 2006. 288 p.

180. Матицин В. М., Лейтар С. П., Журба В. А., Денисюк А. М., Галюк Б. В., Середюк Б. В., Литвин Б. Л., Николишин М. М., Іваночко Б. Н., Братичак М. М., Топильницький П. І., Максимик В. Я., Фаст О. О. Спосіб зневоднення та знесолення нафтових емульсій : пат. UA 35503 А Україна. МПК C10G 33/04; заявл. 21.10.1999. опубл. 15.03.2001, Бюл. № 2.

181. Ковалев Е. Т. Научные основы и технология переработки высококипящих фракций каменноугольной смолы с получением полициклических углеводородов. Харьков : Контраст, 2001. 216 с.
182. Lowry H. H. Chemistry of Coal Utilization. New York : John Wiley & Sons, 1945. 1868 p.
183. Makgato S., Falcon R. The effect of substituting fractions of imported coking coals with coke oven tar on coal blend, carbonization, and coke properties. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2013. Vol. 113. P. 01–07.
184. Zhang K., Li Y., Wang Z., Li Q., Whiddon R., He Y., Cen K. Pyrolysis behavior of a typical Chinese sub-bituminous Zhundong coal from moderate to high temperatures. *Fuel*. 2016. Vol. 185, No 12. P. 701–708. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.038>.
185. Пастернак А. А., Клешня Г. Г., Лаврова О. Ю., Ковалев Е. Т., Банников Л. П. Причины получения каменноугольной смолы различного качества в цехах улавливания ПАО «АКХЗ». *Вуглехімічний журнал*. 2013. № 5. С. 71–76.
186. Тютюнников Ю. Б., Орехов В. Н. Системы технологий. Харьков : ИД "Инжэк", 2004. 368 с.
187. Бойченко О. П., Логінова Л. П., Куліков А. Ю., Іващенко А. Л., Галат М. М. Залежності утримування–гідрофобність для конденсованих ароматичних вуглеводнів та естерів п–гідроксибензойної кислоти за даними міцелярної рідинної хроматографії. *Ukrainica Bioorganica Acta*. 2007. № 2. С. 3–16.
188. Colon A. L., Santiago–Mercado M. E., Aguirre–Santiago J. I., Mendez–Hernandez D. D. Benchmarking computational methods to calculate the octanol/water partition coefficients of a diverse set of organic molecules. Cambridge : Cambridge Open Engage, 2021. 14 p.

189. Broto P., Moreau G., Vandycke C. Molecular structures perception auto correlation descriptor and structure activity relationship studies system of atomic contributions for the calculation of the n-octanol water partition coefficients. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 1984. Vol. 19, No 1. P. 71–78.

190. Банников Л. П., Пастернак А. А., Скрипченко Н. П. Оценка гидрофобности каменноугольной смолы в зависимости от компонентного состава. *Проблеми техніки і технології переробних виробництв* : збірник доповідей III міжнародної науково-практичної конференції, м. Покровськ, 30–31 травня 2017 р. Покровськ : ДВНЗ «ДонНТУ», 2017. С. 135–141.

191. Lee L. S. Rao P. S. C., Okuda I. Equilibrium partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal tar into water. *Environment Science Technology*. 1992. No 26. P. 2110–2115. <https://doi.org/10.1021/es00035a006>.

192. Eberhardt C., Grathwohl P. Time scales of organic contaminant dissolution from complex source zones: coal tar pools vs blobs. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2002. No 59. P. 45–66. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(02\)00075-X](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(02)00075-X).

193. Zamfirescu D., Grathwohl P. Occurrence and attenuation of specific organic compounds in the groundwater plume at a former gasworks site. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2001. No 53. P. 407–427. [https://doi.org/10.1016/s0169-7722\(01\)00176-0](https://doi.org/10.1016/s0169-7722(01)00176-0).

194. Mahjoub B., Jayr E., Bayard R., Gourdon R. Phase partition of organic pollutants between coal tar and water under variable experimental conditions *Water Research*. 2000. No 34. P. 3551–3560. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00100-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00100-7).

195. Thickett S. C., Zetterlund P. B. Graphene oxide (GO) nanosheets as oil-in-water emulsion stabilizers: Influence of oil phase polarity. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2015. No 442. P. 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.047>.

196. Мирошниченко І. В., Фатенко С. В., Мірошниченко Д. В., Шульга І. В. Розширення сировинної бази коксування та поліпшення властивостей коксу як доменного палива. Харків–Тернопіль : НТУ «ХП», Видавництво «Крок», 2022. 254 с.

197. Банніков Л. П. Оцінка полярності стабілізаторів емульсій на основі кам'яновугільної смоли. *Вуглехімічний журнал*. 2022. № 5. С. 15–22. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2022-0-5-15-25>.

198. Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase. Release 22 (May 2022). Standard Reference Database 101 National Institute of Standards and Technol. URL: <https://cccbdb.nist.gov/diplistx.asp/> (Last accessed: 25.12.2022).

199. Moulton W. N. Dipole moments of symmetrical organic molecules. *Journal of chemical education*. 1961. Vol. 38, No 10. P. 522–524. <https://doi.org/10.1021/ed038p524>.

200. Higasi K., Higasi Y., Miyasita I. Dielectric Investigation on Coals. IV. Notes on Dipole Moment. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1957. Vol. 30, No 5. P. 556–561. <https://doi.org/10.1246/bcsj.30.556>.

201. Collin G., Höke H. Tar and Pitch. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Hoboken, NJ : Verlag Chemie, 1991. https://doi.org/10.1002/14356007.a26_091.

202. Xin H., Dan L., Yonggang W., Yufei C., Haiyong Z. Analysis and Characterization of Quinoline Insolubles in Coal Tar. *Materials Reports*. 2017. Vol. 31, No 22. P. 142–145. <https://doi.org/10.11896/j.issn.1005-023X.2017.022.028>.

203. Kershaw J. R. The Chemical Composition of a Coal-Tar Pitch. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 1993. No 3. P. 185–197. <https://doi.org/10.1080/10406639308047870>.

204. Du Q. Y., Zhang J. J., Niu J. C., Shang N. B., Sun Z. H., Tian P. P., Li W. H., Li D. Structure characterization of asphaltene from medium and low temperature coal tar. *Chemical Engineering*. 2014. No 42. – P. 57–65. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1005-9954.2014.07.012>.

205. Zhang B. Achieving good quality tar at Hamilton work. *Iron and Steel Technology*. 2010. Vol. 7. P. 61–68.

206. Nakagawa T., Kudo T., Kamad, Y., Suzuki T., Suzuki Y., Komaki I. Control of Carbon Deposition in the Free Space of Coke Oven Chamber by Injecting Atomized

Water. *Tetsu-to-Hagane*. 2002. Vol. 88, No 7. P. 386–392.
<https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.88>

207. Исследование, разработка и внедрение новых методов обезвоживания и обеззоливания каменноугольной смолы : отчет по НИР / Укр. гос. науч. иссл. ин-т «УХИН». № 5380. Харьков, 1971. 94 с.

208. Коваленко В. С. Технології утилізації відходів нафтогазовидобування з подальшим використанням їх ресурсного потенціалу. *V Міжнародна науково-практична конференція «ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ: НАУКА, ЕКОНОМІКА ТА ВИРОБНИЦТВО»* : збірник тез доповідей. Шостка, 2021. С. 29–33.

209. Некрасов О. П., Веретенченко О. П. Поверхневі явища і дисперсні системи. Харків : НТУ «ХПІ», 2018. 112 с.

210. Яцков М. В., Буденкова Н. М., Мисіна О. І. Фізична та колоїдна хімія. Рівне : НУВГП, 2016. 164 с.

211. Laskowski J. S. Surface chemistry fundamentals in fine coal processing. Volume 1 in Woodhead Publishing Series in Energy. Canada : Woodhead Publishing, 2013. P. 347–421. <https://doi.org/10.1533/9780857097309.2.347>.

212. Deng S., Zhou J. An experimental study of the effect of water content on combustion of coal tar/water emulsion droplets. *Energy*. 2011. Vol. 36, No 10. P. 6130–6137. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.07.052>.

213. Горанский П. Ю., Буланый С. М., Черкасов И. И. Дедушева, В. П., Яценко, Ю. А., Мирошниченко, Д. В., Давидзон, А. Р. Подготовка угольной шихты при производстве высококачественного кокса в условиях ЧАО «МАКЕЕВКОКС». *Вуглехімічний журнал*. 2012. № 5–6. С. 18–26.

214. Wen B., Xia W., Niu C. Comparison of pyrolysis and oxidation actions on chemical and physical property of anthracite coal surface. *Advanced Powder Technology*. 2020. Vol. 31, No 6. P. 2447–2455. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.04.009>.

215. Arnold B. J., Aplan F. F. The effect of clay slimes on coal flotation, part I: The nature of the clay. *International Journal of Mineral Processing*. 1986. Vol. 17, No 3–4. P. 225–242. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(86\)90058-x](https://doi.org/10.1016/0301-7516(86)90058-x).

216. Bergaya F., Theng B. K. G., Legaly G. Handbook of clay science. Amsterdam : Elsevier, 2014. 1674 p.
217. Abend S., Lagaly G. Bentonite and double hydroxides as emulsifying agents. *Clay Minerals*. 2001. Vol. 36, No 4. P. 557–570. <https://doi.org/10.1180/0009855013640009>.
218. Kaufhold S., Dohrmann R., Koch D., Houben G. The pH of Aqueous Bentonite Suspensions and Clays. *Clay Minerals*. 2008. Vol. 56, No 3. P. 338–343. <https://doi.org/10.1346/ccmn.2008.0560304>.
219. Sobti J., Singh S. K. A Critical Evaluation of the Suction and Swelling Characteristics of Sand–Bentonite–Coal Ash Mixes. *Geotechnical and Geological Engineering*. 2019. Vol. 37. P. 4229–4249. <https://doi.org/10.1007/s10706-019-00902-4>.
220. Ильяшов М. А., Давидзон А. Р., Коломийченко А. И. Использование углей шахтоуправления «Покровское» в качестве основного компонента сырьевой базы коксования ЧАО «МАКЕЕВКОКС». *Вуглехімічний журнал*. 2012. № 5–6. С. 27–34.
221. Банніков Л. П., Мукіна Н. В. Вплив мінеральної речовини вугільних частинок на обводнення кам'яновугільних смол. *Вуглехімічний журнал*. 2023. № 2. С. 9–13. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2023-0-2-9-13>.
222. Серeda Б. П., Банніков Л. П., Нестеренко С. В., Кругляк І. В., Гайдаєнко А. С., Серeda Д. Б. Поверхнєве зміцнення матеріалів працюючих в умовах комплексного впливу агресивних речовин : монографія. Кам'янське : ДДТУ, 2019. 173 с.
223. Yudovich Y. E., Ketris M. P. Chlorine in coal: A review. *International Journal of Coal Geology*. 2006. Vol. 67, No 1–2. P. 127–144. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2005.09.004>.
224. Nomura S. Behavior of coal chlorine in cokemaking process. *International Journal of Coal Geology*. 2010. Vol. 83. P. 423–429. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2010.06.003>.

225. Koszorek A. R., Paluch M., Minkina M. Interactions of chlorine and sulphur compounds in the coking processes of coal blends. *Acta Geodyn. Geomater.* 2004. Vol. 134, No 2. P. 233-237.

226. Hunter S. J., Cornel E. J., Mykhaylyk O. O., Armes S. P. Effect of Salt on the Formation and Stability of Water-in-Oil Pickering Nanoemulsions Stabilized by Diblock Copolymer Nanoparticles. *Langmuir*. 2020. Vol. 36, No 51. P. 15523–15535. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02742>.

227. Borges B., Rondo'n M., Sereno O., Asuaje J. Breaking of Water-in-Crude-Oil Emulsions. 3. Influence of Salinity and Water-Oil Ratio on Demulsifier Action. *Energy & Fuels*. 2009. Vol. 23. P. 1568–1574. <https://doi.org/10.1021/ef8008822>.

228. Beneke H., Alscher A., Oberkobusch R., Peter S., Jaumann W. Novel method for extraction of salts from coal tar and pitches: pat. U.S. 4871443 A USA. Int. cl. C 10C 1/00; filed 30.03.1989. issued 03.10.1989.

229. Масленко С. Н., Величко В. В., Великонська Н. М., Перескока В. В. Аналітична хімія і методи аналізу: Навч. посібник. Дніпропетровськ : НМетАУ, 2011. 162 с.

230. Крутько І. Г., Пульникова Ю. В. Коалесценція водних кам'яновугільних емульсій на мінеральних волокнистих матеріалах. *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія : Хімія і хімічна технологія*. 2012. Вип. 19. С. 138–142.

231. Крутько І. Г., Пульникова Ю. В. Визначення характеристик кам'яновугільних водних емульсій високотемпературного піролізу вугільної шихти. *Вуглехімічний журнал*. 2011. № 1–2. С. 75–81.

232. Крутько І. Г., Пульникова Ю. В. Дисперсний склад смолистих речовин аміачних вод процесу коксування вугілля. *Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія та хімічна технологія*. 2009. Т. 152, № 13. С. 99–105.

233. Пульникова Ю. В., Крутько І. Г. Характеристика кам'яновугільних водних емульсій високотемпературного піролізу вугільної шихти. *Вісник Нац. техн. ун-ту "ХПІ"*. 2010. № 11. С. 114–118.

234. Борисенко О. Л., Блізнюкова М. І., Панасенко В. О. Отримання водно-оливних емульсій з відходів і супутніх продуктів коксохімічного виробництва ПрАТ «ЮЖКОКС» для подачі в кам'яновугільну шихту. *Вуглехімічний журнал*. 2020. № 5. С. 9–17. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2020-0-5-9-18>.

235. Пастернак А. А., Андреев Н. Ю., Белонощенко В. П., Банников Л. П. Дисперсионный анализ надсмольных вод коксохимического производства. *Вуглехімічний журнал*. 2013. № 5. С. 64–70.

236. Пастернак А. А., Банников Л. П., Скрипченко Н. П., Нестеренко С. В., Смирнова А. В. Технологические принципы формирования прямых эмульсий с участием производных каменноугольной смолы. *Вуглехімічний журнал*. 2016. № 1. С. 7–12.

237. Пастернак А. А., Банников Л. П., Нестеренко С. В., Смирнова А. В. Получение прямых эмульсий на основе каменноугольной смолы. *Вуглехімічний журнал*. 2016. № 2. С. 17–23.

238. Банников Л.П., Пастернак А.А., Скрипченко Н.П. Создание эмульсии для охлаждения коксового газа и сокращения объемов выбросов в атмосферу. *Экология и промышленность*. 2017. № 3–4. С. 85–91.

239. Hernandez E. A., Sanchez-Reyna G., Ancheyta J. Evaluation of mixing rules to predict viscosity of petrodiesel and biodiesel blends. *Fuel*. 2021. Vol. 283. P. 118941–118947. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118941>.

240. Luo H., Wen J., Lv Ch., Zhihua W. Modeling of viscosity of unstable crude oil–water mixture by characterization of energy consumption and crude oil physical properties. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2022. Vol. 212, No 5. P. 110222–110252. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110222>.

241. Maloka I. E., Hashim E. T., Hasaballah A. Correlation for Temperature Effect on Coal Tar Pitches and Refined Tars Viscosity. *Petroleum Science and Technology*. 2004. Vol. 22. P. 1427–1433. <https://doi.org/10.1081/LFT-200027830>.

242. NguyenHuynh D., Mai C. T., Tran S. T. Free-volume theory coupled with modified group-contribution PC-SAFT for predicting the viscosities. I. Non-associated

compounds and their mixtures. *Fluid Phase Equilibria*. 2019. Vol. 501. P. 112280–112283. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112280>.

243. Baled H. O., Gamwo R. M., Enick R. M., McHugh M. A. Viscosity models for pure hydrocarbons at extreme conditions: a review and comparative study. *Fuel*. 2018. Vol. 218. P. 89–111. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.002>.

244. Dong J., Chowdhry B. Z., Leharne S. A. Altering the spreading coefficient of coal tar systems using ethylene oxide–propylene oxide block copolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2005. Vol. 266. P. 191–199. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.055>.

245. Stratiev D., Nenov S., Nednaovski. D., Shishkova I., Dinkov R. Different nonlinear regression techniques and sensitivity analysis as tools to optimize oil viscosity modeling. *Resources*. 2021. Vol. 10. P. 99–120. <https://doi.org/10.3390/resources10100099>.

246. Aboul-Seoud A. L., Moharam H. M. A generalized viscosity correlation for undefined petroleum fractions. *Chemical Engineering Journal*. 1999. Vol. 72. P. 253–256. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(98\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(98)00131-4).

247. Ali N., Zaman H., Zaman W., Bilal M. Rheological properties, structural and thermal elucidation of coal-tar pitches used in the fabrication of multi-directional carbon-carbon composites. *Materials Chemistry and Physics*. 2020. Vol. 242. P. 122564–122575. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122564>.

248. Piroozian A., Hemmati M., Safari M., Rahimi A., Rahmani O., Aminpour S. M., BeiranvandPour A. A mechanistic understanding of the water-in-heavy oil emulsion viscosity variation: effect of asphaltene and wax migration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. Vol. 608. P. 125604–125617. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125604>.

249. Stratiev D., Nenov S., Sotirov S., Shishkova I., Palichev G., Sotirova E., Ivanov V., Atanassov K., Ribagin S., Angelova N. Petroleum viscosity modeling using least squares and ANN methods. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2022. Vol. 212, No 5. P. 110306–110350. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110306>.

250. Jin F., Jiang T., Yuan C., Varfolomeev M. A., Wan F., Zheng Y., Li X. An improved viscosity prediction model of extra heavy oil for high temperature and high pressure. *Fuel*. 2022. Vol. 319. P. 123852–123854. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123852>.

251. Bannikov L. P. Miroshnichenko D. V. Adjustment and interpretation of coefficients for coal tar viscosity/temperature equations. *Petroleum and Coal*. 2023. Vol. 65, No 1. P. 173–182.

252. Pasternak O. O., Bannikov L. P., Smirnova A. V. Coal tar viscosity when dissolving coke oven gas deposits. *Chemistry & Chemical Technology*. 2017. Vol. 11, No 1. P. 125–130. <https://doi.org/10.23939/chcht11.01.125>.

253. Chevalier J. L. E., Petrino P. J., Gaston–Bonhomme Y. H. Viscosity and density of some aliphatic, cyclic, and aromatic hydrocarbons binary liquid mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1990. Vol. 35, No 2. P. 206–212. <https://doi.org/10.1021/je00060a034>.

254. Wood L. J., Downer M. Viscosity/temperature equations for coal tar pitches and refined tars. *Journal Applied Chemistry*. 1965. Vol. 15. P. 431–438. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010150908>.

255. Mohammadi A., Omidkhah M., Karimzadeh R., Haghtalab A. Structural modeling of petroleum fractions based on mixture viscosity and Watson K factor. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2013. Vol. 30, No 2. P. 465–473. <https://doi.org/10.1007/s11814-012-0156-3>.

256. Pinarbasi A., Liakopoulos A. On the influence of temperature and viscosity fluctuations on interfacial instability. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 1996. Vol. 23, No 4. P. 485–493.

257. Guan J. G., Kariznovi M., Nourozieh H., Abedi J. Density and Viscosity for Mixtures of Athabasca Bitumen and Aromatic Solvents. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 2013. Vol. 58. P. 611–624. <https://doi.org/10.1021/je3010722>.

258. Dawe R. A., Maitland G. C., Rigby M., Smith E. B. High temperature viscosities and intermolecular forces of quasi–spherical molecules. *Transactions of the Faraday Society*. 1970. Vol. 66. P. 1955–1966. <https://doi.org/10.1039/tf9706601955>.

259. Банніков Л. П., Нестеренко С. В., Савченко В. В. Застосування існуючих температурних залежностей в'язкості до кам'яновугільної смоли. *Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій* : матеріали міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 100-річчю ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, м. Харків, 7 червня 2022 р. Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2022. С. 57.

260. Yu P. L., Fang M. X., Tang W., Qing W., Luo Z. Y. Viscosity reduction of coal tar from fluidized bed pyrolysis. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2013. Vol. 41. P. 26–32.

261. Fletcher T., Kerstein A., Pugmir, R., Solum M., Grant D. Chemical percolation model for devolatilization. 3. Direct use of carbon –13 NMR data to predict effects of coal type. *Energy Fuels*. 1992. No 6. P. 414–431. <https://doi.org/10.1021/ef00034a011>.

262. Snoussi L., Babu S., Herraез J. V., Akhtar S., Al-Arfaj A., Ourfell N. Thermodynamic Parameters Modeling of Viscous Flow Activation in Ethylene Glycol-Water Fluid Systems. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2020. Vol. 39, No 3. P. 287–301. <https://doi.org/10.30492/IJCCE.2020.34707>.

263. Pasternak A., Bannikov L., Smirnova A. Viscosity evaluation of the mixture of coal tars from collection main and primary cooler on the base of rheometer measurement and empirical formulas. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. Vol. 82, No 4/1. P. 17–23. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.75736>.

264. Данилов А. Б., Хачатрян Р. А., Ковалев Е. Т., Банников Л. П. Реконструкция цеха улавливания на основе современных решений – приоритетное направление развития ОАО «Алчевсккокс». *Вуглехімічний журнал*. 2009. № 3–4. С. 64–68.

265. Скрипченко Н. П., Ковалев Е. Т., Банников Л. П., Мирошніченко Д. В., Карчакова В. В., Григорьева В. Д. Эмульгируемость каменноугольного поглотительного масла водой в процессах конечного охлаждения коксового газа. *Вуглехімічний журнал*. 2011. № 1–2. С. 59–65.

266. Рубчевський В. М., Чернишов Ю. А., Зеленський В. В., Овчинікова С. О., Ткалич Г. М., Кривоніс В. В., Соловійов М. О., Випряжкін Б. Ю., Ковальов Є. Т., Банніков Л. П., Карчакова В. В. Спосіб зневоднення смоли кам'яновугільної: пат. UA 92537 Україна. МПК C10B 57/00; заявл. 24.02.2014. опубл. 26.08.2014, Бюл. № 16.

267. Stairs R. A. Viscosity of binary solutions of polar liquids. *Canadian Journal of Chemistry*. 1980. Vol. 58, No 3. P. 296–301. <https://doi.org/10.1139/v80-048>.

268. Jahromi S. G., Khodaii A. Effects of nanoclay on rheological properties of bitumen binder. *Construction and Building Materials*. 2009. Vol. 23, No 8. P. 2894–2904. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.02.027>.

269. Gnanou Y., Fontanille M. Organic and physical chemistry of polymers. New Jersey : John Wiley & Sons, 2008. 624 p.

270. Greenwood R., Luckham P. F., Gregory T. Minimizing the viscosity of concentrated dispersions by using bimodal particle size distributions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1998. Vol. 144, No 1–3. P. 139–147. [https://doi.org/10.1016/s0927-7757\(98\)00409-9](https://doi.org/10.1016/s0927-7757(98)00409-9).

271. Банніков Л.П. Причини відхилень реальних значень динамічної в'язкості малопіролізованих кам'яновугільних смол від прогнозних величин *Вуглехімічний журнал*. 2022. №6. С. 17–22. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2022-0-6-17-22>.

272. Смірнова А., Банніков Л., Пастернак О. Реологічні властивості кам'яновугільної смоли при розчиненні нафталіну. *XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії* : збірка праць, м. Харків, 11-13 травня 2016 р. Харків : Ексклюзив, 2016. С. 57.

273. Hima Bindu V. N, Chandaliya V. K, Siddiqi H., Dash P. S., Ray S., Meikap B. C. Role of kinematic viscosity on removal of Quinoline Insolubles from coal tar using wash oil and mixed solvent. *Separation Science and Technology*. 2020. Vol. 56. P. 2061–2073. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1812651>.

274. Dziubiński M., Witczak-Stawicka A., Stawczyk J. Study of suspension stability. *Petroleum and Coal*. 2004. Vol. 46, No 2. P. 47–54.

275. Leiting S., Changlong L., Mao C., Hua Z. Synthesis and evaluation of a hyperbranched copolymer as viscosity reducer for offshore heavy oil. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2021. Vol. 196, No 1. P. 108011–108019. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.108011>.

276. Al–Roomia Y., George R., Elgibaly A., Elkamel A. Use of a novel surfactant for improving the transportability/transportation of heavy/viscous crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2004. Vol. 42. P. 235–243. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2003.12.014>.

277. Adeyanju O. A, Adeosun T. A., Obisanya A. A. Experimental study of viscosity as a criterion for determination of onset of asphaltene flocculation in Nigeria's crude. *Petroleum and Coal*. 2015. Vol. 57, No 6. P. 601–608.

278. Badr M. M, El–Shafie M., Ragab A. A. Enhancing the physico-mechanical/rheological properties of asphalt 60/70 in different media via MA-PP compatibilized polypropylene/acrylonitrile butadiene rubber blends (PP/NBR). *Petroleum and Coal*. 2018. Vol. 60, No 4. P. 671–687.

279. Viswanath D. S., Ghosh T. K., Prasad D. H., Dutt N. V. K., Rani K. Y. Viscosity of Liquids. Theory, Estimation and Data. Dordrecht : Springer, 2007. 660 p.

280. Konijn B. J, Sanderink O. B. J., Kruyt N. P. Experimental study of the viscosity of suspensions: Effect of solid fraction, particle size and suspending liquid. *Powder Technology*. 2014. Vol. 266. P. 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.05.044>.

281. Aoki K., Mitsui T. Thermal interface fluctuations of liquids and viscoelastic materials. *Progress of Theoretical and Experimental Physics*. 2018. No 4. P. 1–11. <https://doi.org/10.1093/ptep/pty026>.

282. Mongia G., Ziegler G. R. The role of particle size distribution of suspended solids in defining the flow properties of milk chocolate. *International Journal of Food Properties*. 2000. No 1. P. 137–147. <https://doi.org/10.1080/10942910009524621>.

283. Luckham P. F, Ukeje M. A. Effect of particle size distribution on the rheology of dispersed systems. *Journal of colloid and interface science*. 1999. Vol. 220, No 2. P. 347–356. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6515>.

284. Bannikov L. P., Zharova O. V., Karchakova V. V., Savchenko V. V., Koval V. V. Heavy coal tar viscosity from the point of view of quinoline insoluble particle size distribution. *Petroleum and Coal*. 2023. Vol. 65, No 1. P. 244–254.

285. Ковальов Є. Т., Банніков Л. П., Чешко Ф. Ф. Дослідження і розробки ДП «УХІН» у галузі уловлювання та переробки хімічних продуктів коксування в сучасних умовах. *Вуглехімічний журнал*. 2020. № 3. С. 25–34. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2020-0-3-25-35>.

286. Kang W., Jing G., Zhang H., Li M., Wu Z. Influence of demulsifier on interfacial film between oil and water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006. Vol. 272, No 1–2. P. 27–31. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.07.004>.

287. Пастернак А. А., Банников Л. П., Скрипченко Н. П., Бутко К. А. Определение поверхностной активности аммиачных экстрактов, полученных из смол газосборникового и холодильникового циклов. *Вуглехімічний журнал*. 2016. № 5. С. 22–28.

288. Hiemenz P. C., Rajagopalan R. Principles of colloid and surface chemistry. New York : Marcel Dekker Inc., 1997. 670 p.

289. Alexandridis P., Alan Hatton T. Poly(ethylene oxide) poly(propylene oxide) poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1995. Vol. 96, No 1–2. P. 1–46. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(94\)03028-x](https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)03028-x).

290. Topilnytskyy P., Romanchuk V., Boichenko S., Golych Y. Study on Rheological Properties of Extra-Heavy Crude Oil from Fields of Ukraine. *Chemistry & Chemical Technology*. 2020. Vol. 14, No 3. P. 412–419. <https://doi.org/10.23939/chcht08.02.211>.

291. Lei Y., Yu P., Ni W., Peng H., Liu Y., Lv X., Zhao H. Study on kinetic process of asphaltene precipitation during crude oil mixing and its effect on the wax behavior of crude oil. *ACS Omega*. 2021. Vol. 6, No 2. P. 1497–1504. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05121>.

292. Chang C., Fogler H. Peptization and coagulation of asphaltenes in apolar media using oil-soluble polymers. *Fuel Science and Technology International*. 1996. Vol. 14, No 1–2. P. 75–100. <https://doi.org/10.1080/08843759608947563>.

293. Coates J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. Encyclopedia of Analytical Chemistry. Chichester : John Wiley & Sons Ltd, 2000. 23 p. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606>.

294. Банников Л. П. Влияние минеральной части углей на качество образующихся технологических вод в процессе коксования. *Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій* : матеріали міжнародної науково –практичної конференції, присвяченої 80–річчю кафедри хімії ХНУМГ ім. О.М. Бекетова, м. Харків, 7–8 листопада 2019 р. Харків : ХНУМГ ім. О.М. Бекетова, 2019. С. 11.

295. Green S., Thakur B. Thakur-insoluble matter of coal tar. III Some inorganic constituents of free carbon. *Journal of the Society of Chemical Industry*. 1948. Vol. 67. P. 436–437. <https://doi.org/10.1002/jctb.5000671203>.

296. Банніков Л. П. Характеристика емульсій "вода в кам'яновугільній смолі", стабілізованих пилоподібною вугільною речовиною. *Вуглехімічний журнал*. 2023. № 1. С. 11–17. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2023-0-1-11-17>.

297. Topilnytskyy P., Romanchuk V., Bannikov L., Karchakova V., Chuishchev V., Nyakuma B., Gunka V. Demulsifying compositions for destruction of water coal tar emulsions. *Petroleum Science and Technology*. 2022. No 12. P. 1–21. <https://doi.org/10.1080/10916466.2022.2150776>.

Наукове видання

БАННІКОВ Леонід Петрович
МІРОШНИЧЕНКО Денис Вікторович
БОРИСЕНКО Олександр Людвинович

**ОСНОВИ РЕАГЕНТНОГО ЗНЕВОДНЕННЯ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ
СМОЛИ**

Відповідальний за випуск Банніков Л. П.

В авторській редакції

Видавничий центр НТУ «ХПІ». 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017 р.

Електронне видання