

Наведено результати експериментального визначення в'язкості смол газозбірникового і холодильникових циклів при їх змішуванні. Було вимірюно значення динамічної в'язкості газозбірникової і холодильникової смоли при змішуванні в інтервалі температур 55–80 °С. Температурна залежність більш виражена для більш в'язких сумішевих композицій. Встановлено аномальне зниження в'язкості від прогнозованих значень за емпіричними залежностями при додаванні 5–20 % мас. холодильникової смоли до газозбірникової

Ключові слова: в'язкість суміші, емпіричні залежності, смола газозбірникового та холодильникового циклів

Приведены результаты экспериментального определения вязкости смол газосборникового и холодильникового циклов при их смешивании. Измерены значения динамической вязкости газосборниковой и холодильниковой смол при смешении в интервале температур 55–80 °С. Температурная зависимость более выражена для более вязких смесевых композиций. Установлено аномальное снижение вязкости от прогнозируемых значений по эмпирическим зависимостям при добавлении 5–20 % масс. холодильниковой смолы к газосборниковой

Ключевые слова: вязкость смеси, эмпирические зависимости, смола газосборникового и холодильникового циклов

ОЦЕНКА ВЯЗКОСТИ СМЕСИ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ СМОЛ ГАЗОСБОРНИКОВОГО И ХОЛОДИЛЬНИКОВОГО ЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ РЕОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ И ЭМПИРИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ

А. А. Пастернак

Главный инженер

ЧАО «Авдеевский коксохимический завод»
Индустриальный проезд, 1, г. Авдеевка, Украина, 86065

E-mail: root@akhz.com.ua

Л. П. Баников

Кандидат технических наук, заведующий отделом
Химический отдел*

E-mail: ukhinbannikov@gmail.com

А. В. Смирнова

Научный сотрудник*

E-mail: pokhylko.anna.v@gmail.com

*ГП «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт «УХИН»
ул. Веснина, 7, г. Харьков, Украина, 61023

1. Введение

Каменноугольная смола является после кокса вторым по значимости и объему производства продуктом коксохимического предприятия. Смола является уникальным и не имеющим аналогов сырьевым источником конденсированных ароматических соединений, масел и пека [1]. Получение смолы высокотемпературного коксования происходит в процессе охлаждения и частичной конденсации летучих продуктов коксования. Конденсация происходит дважды: при охлаждении в газосборнике до ≈ 75 – 90 °С и при охлаждении в первичном газовом холодильнике (ПГХ) до ≈ 25 – 40 °С.

В отделении конденсации коксохимического предприятия в результате такого ступенчатого охлаждения летучих продуктов коксования выделяется тяжелая смола (газосборникового цикла) и более легкая смола (холодильникового цикла). Таким образом, на практике, вся производимая смола является смесью. На соотношение

и свойства конденсирующихся смол также влияют условия коксования, качество шихты, ее влажность, температура коксового газа на выходе из ПГХ и пр. В процессе отстаивания смолы от воды и твердых дисперсных частиц для снижения вязкости тяжелой смолы практически повсеместно используется ее смешение с холодильниковой смолой. Смешение смол также применяется для орошения межтрубного газового пространства ПГХ, так как газосборниковая смола имеет более высокий потенциал для поглощения нафталина [2–5].

Орошение ПГХ смолой и ее смесью с конденсатом (эмulsionей) является весьма действенным технологическим приемом, позволяющим растворять сублимирующийся из коксового газа нафталин. В настоящее время при промывке ПГХ регламентируется только содержание смолы, между тем превалирование в смеси газосборниковой смолы приводит к повышению вязкости смеси смол, а увеличение доли холодильниковой смолы снижает растворимость нафталина в смеси.

В процессе смешения важно контролировать как вязкость образующейся смеси смол, как и содержание нафтина. Каменноугольная смола содержит твердые, жидкые и газообразные диспергированные частицы в многокомпонентной смеси органических соединений, являющейся дисперсионной средой; вязкость смеси смол не является аддитивной величиной [1, 6, 7].

Кроме промывки ПГХ, в отделении конденсации производится смешение смолы для снижения вязкости с целью улучшения отстаивания от унесенных из коксовой камеры частиц угля и кокса. Условная вязкость является показателем отдельных марок смолы в соответствии с действующими техническими условиями.

Значения вязкости смолы и ее смесей, кроме того, необходимо учитывать при выполнении инженерных расчетов, оптимизации процессов, определении безразмерных параметров (критерий Рейнольдса, Прандтля), для расчетов энергии перемешивания, определения параметров трубопроводов и пр.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

В последнее время реологические свойства отдельных образцов каменноугольных смол определяются, в основном, в связи с исследованиями по рекультивации земель от нерастворимых в воде органических загрязнителей [8]. В данном случае выполняется оценка вязкости смеси смол различного характера, причем исследуемые образцы были подвержены процессам так называемого старения смолы. Значения вязкости находятся в достаточно широком диапазоне 20–100 сПз [9]. Таким образом, процессы окисления смолы и фильтрации через грунт приводят к завышению плотности, кроме того, такие образцы не могут быть идентифицированы по своей принадлежности к технологическим процессам.

В работе [10] выполнена оценка зависимости вязкости от температуры каменноугольных смол и пеков. Была установлена логарифмическая зависимость, однако она была получена для веществ с вязкостью выше 104 сПз. Данная область значений вязкости не совпадает с исследуемым интервалом вязкости газосборниковой и холодильниковой смол.

Температурная зависимость каменноугольной смолы исследовалась с целью оптимизации процесса ее нагрева перед фракционированием. В такой области температур вязкость каменноугольной смолы существенно снижается и приближается к характеру течения ньютоновских жидкостей. Данные зависимости получены в температурном интервале 100–420 °C [11]. При таких температурах реологические свойства смолы существенно отличаются от поведения смолы при ее получении и обработке в отделении конденсации коксохимпредприятия.

Понижение вязкости каменноугольной смолы с ростом температуры весьма существенно, при этом величина даже ниже вязкости этиленовых смол. Поэтому предлагается использовать каменноугольную смолу для замены воды в процессах газификации. В работе [12] исследованы реологические свойства каменноугольных смол с точки зрения компонентного состава в интервале соответствующего этапа процессов газификации: при 200–250 °C. Отмечено, что увеличенное содержание ароматических олефинов способствует повышению вязкости смолы при

старении. При выделении каменноугольной смолы и ее первичной переработке изменения реологических свойств смолы за счет таких компонентов несущественны.

Реологические свойства смеси каменноугольных смол при их использовании в различных областях применения часто необходимо корректировать. В работе [13] реометрические измерения проводили при вводе добавки с целью понижения вязкости. Данные исследования не могут быть распространены на прогнозирование вязкости смеси смол, так как такие добавки являются инородными к каменноугольной смоле.

Практически на всех коксохимпредприятиях Украины из производственного процесса не выделяются смолы отдельных циклов, что способствовало преимущественному развитию исследований получаемой смеси, а не отдельных составляющих. В технических условиях на получаемую продукцию вязкость смолы выражаются в условных единицах, которые не могут быть преобразованы в абсолютные величины динамической или кинематической вязкости.

На украинских коксохимпредприятиях вязкость каменноугольных смол и их смесей измеряется на вискозиметрах, использующих условные единицы, которые не могут быть трансформированы в системные. К тому же, легкие и тяжелые смолы отдельно исследованы недостаточно полно. Их смешиванием получают общую смолу, которая является товарным продуктом, а на крупных предприятиях перерабатывается в электродный пек. При снижении объемов производства требования к смоле собственного производства повышаются, так как ограничивается возможность шихтовки привозной смолы. Вязкость является интегральной характеристикой смолы, так как отражает структурированность единиц течения и собственно молекулярный вес. Точность и достоверность измерений показания вязкости повышается благодаря распространению современных реометров.

В то же время имеются методы прогнозирования вязкости, которые используются для оценки нефтехимических продуктов. Известно, что вязкость не является аддитивной величиной, при смешении нефтяных продуктов вязкость всегда меньше рассчитанной по правилу аддитивности [14]. Чем выше вязкости смешиваемых компонентов, тем выше погрешность аддитивного определения расчетной величины.

Таким образом, для технологического контроля целого комплекса процессов первичного охлаждения современного коксохимпредприятия необходимо дополнить имеющиеся исследования реологическими характеристиками смол, получаемых к тому же на преимущественно импортной сырьевой базе. Также необходимо оценить применимость формул расчета вязкости продуктов нефтепереработки для прогнозирования вязкости смеси каменноугольных смол.

3. Цель и задачи исследования

Целью настоящей работы является получение реологических характеристик каменноугольных смол при смешении двух разнородных смол: максимально тяжелой (газосборниковой) и максимально легкой (холодильниковой).

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- сравнить основные характеристики проб смол холодильникового и газосборникового циклов, в связи с резким

снижением содержания доли украинских углей в коксусемой шихте: основной компонентный состав, характерные показатели пригодности ее для получения масел и пека;

— получить значения динамической вязкости отдельных проб смол на вискозиметре ротационного типа в пределах температуры хранения и переработки ее в отделении конденсации цеха улавливания коксохимического производства ($55\text{--}80^{\circ}\text{C}$). Составить и измерить вязкость смесей смол, особенно в диапазоне малых добавок легкой смолы;

— исследовать применимость имеющихся прогнозных уравнений для оценки вязкости смеси к смеси каменноугольных смол;

— выявить физический смысл коэффициентов прогнозных уравнений с учетом имеющихся представлений о природе каменноугольной смолы.

4. Характеристика исследуемых смол, методов измерения и прогнозирования вязкости смесей

Для исследования реологических свойств смесей каменноугольных смол были отобраны пробы смол газосборникового и холодильникового циклов, характеристики которых приведены в табл. 1, 2.

Смешение исследуемых проб смол проводили при предварительном разогреве до 70°C , смесь перемешивали лабораторным гомогенизатором на минимальной скорости и термостатировали до температуры измерения. Руководствуясь промышленным соотношением смол, к газосборниковой смоле добавляли от 5 до 60 % холодильниковой смолы. Исследуемый интервал является более широким, чем он возможен на коксохимпредприятиях (до 40 % холодильниковой смолы).

Вязкость смолы измерялась в интервале температур $55\text{--}80^{\circ}\text{C}$ ротационным вискозиметром Brookfield DV2T с термоячейкой при скорости сдвига 186 сек $^{-1}$. Полученные значения вязкости усреднялись из пяти параллельных измерений. Диапазон температур при измерениях соответствовал условиям хранения и использования смол в отделении конденсации коксохимпредприятия.

Для прогнозной оценки вязкости смеси использовали наиболее распространенные эмпирические уравнения [14], позволяющие прогнозировать, в основном, вязкость смесей нефтепродуктов. При выборе имеющихся в литературе зависимостей отбрасывали полиномы с более чем двумя коэффициентами, т. к. хотя такие зависимости могут более точно подходить для прогнозирования, физический смысл параметров уравнения весьма сложно интерпретировать.

Таблица 1
Показатели качества смол

Смола	Плотность при 25°C , $\text{г}/\text{см}^3$	Массовая доля воды, %	Массовая доля веществ, в пересчете на безводную смолу, %, нерастворимых		Массовая доля золы, в пересчете на безводную смолу, %
			в толуоле	в хинолине	
холодильниковая	1188	3,0	9,2	6,8	0,09
газосборниковая	1207	4,1	15,3	8,0	0,11

Таблица 2
Компонентный и фракционный состав исследуемых смол

Наименование определяемого показателя	Пробы смолы	
	холодильниковая	газосборниковая
Бензол	1,03	0,21
Сумма низкокипящих ароматических углеводородов	4,81	1,01
Инден	5,64	1,22
Нафталин	23,03	10,70
Тионафтен	0,65	0,40
β -метилнафталин	2,47	1,21
α -метилнафталин	2,60	1,51
Сумма диметилнафталинов	1,26	1,20
Аценафтилен	0,04	0,43
Аценафтен	1,87	1,80
Дифениленоксид	0,67	1,84
Флуорен	1,15	1,45
Сумма неидентифицированных углеводородов	0,34	1,13
Антрацен + фенантрен	2,3	5,08
Сумма тяжелых неидентифицированных углеводородов	1,53	8,31
Итого по фракциям: выкипает, %, в интервале температур, $^{\circ}\text{C}$		
до 210	5,78	4,11
210–235	16,14	13,12
235–300	11,60	8,73
300–360	8,85	13,30
Невыкипающий остаток	57,63	60,74

Для определения взаимосвязи между эмпирическими и полученными экспериментально массивами данных использовали коэффициент корреляции (функция «КОРРЕЛ» в формате Excel).

Кроме того, для оценки применимости имеющихся эмпирических уравнений вычисляли среднее относительное отклонение расчетных величин от экспериментальных данных, для чего находили минимум величины:

$$\delta = \frac{1}{n} \sum_n \left| \frac{\eta_e - \eta_t}{\eta_e} \right|, \quad (1)$$

где η_e — экспериментально полученная величина вязкости, сСт ; η_t — расчетная величина вязкости, сСт ; n — число экспериментальных значений.

Коэффициент корреляции экспериментальных и расчетных данных K отражает «тип» функциональной зависимости, а сходимость результатов определяется средним относительным отклонением δ . Поэтому принимали двойную оценку соответствия расчетных и экспериментальных данных. Полученные модели зависимостей вязкости от температуры при различном составе смол можно считать адекватными при значениях коэффициентов корреляции экспериментальных и расчетных данных выше 0,95 и при среднем относительном отклонении не выше 0,05, что приемлемо для инженерных расчетов химико-технологических процессов в большинстве случаев.

5. Результаты определения вязкости смол и их смесей

В результате реометрических измерений получили величины динамической вязкости смол и их смесей, которые по плотности образцов были пересчитаны в кинематическую вязкость. Плотности смесей смол рассчитали исходя из принципа аддитивности. Значения кинематической вязкости представлены в табл. 3.

Таблица 3

Кинематическая вязкость газосборниковой смолы при добавке холодильниковой, сСт

Температура, °C	Содержание холодильниковой смолы, % масс.						
	0,0	5,0	10,0	20,0	40,0	60,0	100,0
55	87,0	75,5	60,6	54,0	50,9	36,8	24,4
60	75,4	64,7	53,1	45,7	43,8	31,8	20,2
65	59,7	51,4	44,0	38,6	34,2	25,9	18,5
70	46,4	42,3	36,1	30,8	28,3	21,7	16,2
75	36,5	34,0	30,3	25,8	23,3	19,2	14,3
80	29,0	28,2	24,1	20,8	19,6	17,6	13,9

Полученные данные значений вязкости газосборниковой смолы примерно соответствуют интервалу значений смолы 19–95 сПз. Данный интервал характерен для каменноугольной смолы с плотностью 1,160–1,170 г/см³ [13]. С увеличением доли холодильниковой смолы в смеси вязкость снижается, что свидетельствует о более низкой молекулярной массы такой смолы. Это подтверждается температурными пределами конденсации смол, о чем уже говорилось выше.

Если рассчитать вязкость смеси по правилу аддитивности, то любые измеренные значения смеси будут меньше рассчитанных, что является доказанным для вязкости смеси нефти [14].

6. Оценка значений вязкости смесей в зависимости от температуры по имеющимся прогнозным уравнениям

Измеренные значения вязкости экспоненциально уменьшаются при увеличении температуры. Для газосборниковой смолы, с более высокой первоначальной вязкостью, повышение температуры дало большее снижение вязкости (58 сСт) чем для холодильниковой смолы (11 сСт). Полученные данные свидетельствуют, что температурный эффект имеет большее значение для вязких смол.

Наиболее быстрое падение вязкости с ростом температуры происходит в более низких интервалах температур. Из этого следует, что существенное улучшение вязкостных свойств может быть достигнуто подогревом смолы в относительно невысоком температурном интервале.

Результаты замеров подтверждают положение, что вязкость смесей не является аддитивной величиной, вязкость смеси газосборниковой и холодильниковой смол показала существенные отклонения от линейности.

Для оценки вязкости смеси жидкостей применяют различные прогнозные формулы, в настоящее время наиболее известными методами прогнозирования являются уравнения Рефутаса и Кендалль-Монро [14].

В основу расчета вязкости смеси жидкостей по уравнению Рефутаса положено определение индексов смешивания компонентов (по ASTM D 7152), причем индексы подчиняются правилу аддитивности. Полученный в результате расчета индекс смеси жидкостей преобразуется в вязкость смеси:

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

$$A_{1,2} = x_1 \times A_1 + x_2 \times A_2, \quad (3)$$

где x_i — массовая доля компонента; A_i — индекс смешивания компонента; $A_{1,2}$ — индекс смешивания смеси; μ_i — кинематическая вязкость компонента.

Вязкость смеси рассчитывается по формуле (4):

$$\mu_{1,2} = \exp \left(\exp \left(\frac{A_{1,2} - 10,975}{14,534} \right) \right) - 0,8. \quad (4)$$

В рассматриваемом нами случае, в качестве компонентов смеси принимались газосборниковая и холодильниковая смолы. В табл. 4 приведены результаты расчетов индексов смешивания и прогнозные значения смеси смол.

Таблица 4
Прогнозные значения вязкости смеси смол по уравнению Рефутаса

x хол	0,0	0,05	0,10	0,20	0,40	0,60	1,0
x газосб	1,0	0,95	0,90	0,80	0,60	0,40	0,0
t, °C	Значения индексов смешивания						
55	32,8	32,5	32,3	31,8	30,9	29,9	28,0
60	32,3	32,0	31,8	31,3	30,2	29,2	27,2
65	31,5	31,3	31,0	30,5	29,6	28,6	26,8
70	30,6	30,4	30,1	29,7	28,8	27,9	26,1
75	29,7	29,5	29,2	28,8	28,0	27,2	25,5
80	28,7	28,6	28,4	28,1	27,4	26,7	25,3
	Расчетные значения вязкости						
55	87,0	80,8	75,2	65,3	49,9	38,8	24,4
60	75,4	69,8	64,8	55,9	42,3	32,5	20,2
65	59,7	55,8	52,2	45,9	35,8	28,4	18,5
70	46,4	43,7	41,2	36,7	29,4	23,9	16,2
75	36,5	34,6	32,8	29,6	24,4	20,2	14,3
80	29,0	27,8	26,8	24,7	21,2	18,3	13,9

По уравнению Кендалль-Монро можно рассчитать вязкость смеси исходя из расчета среднего кубического корня вязкости компонентов:

$$\mu_{1,2}^{1/3} = x_1 \mu_1^{1/3} + x_2 \mu_2^{1/3}. \quad (5)$$

В табл. 5 приведены расчетные значения вязкости смеси смол по уравнению (5).

Вышеприведенные уравнения являются эмпирическими зависимостями, не содержат в себе физического смысла и не имеют теоретического обоснования. Для определения вязкости смесей каменноугольной смолы

отсутствуют данные о их применимости на практике и точности прогнозирования.

Таблица 5

Прогнозные значения вязкости смеси смол по уравнению Кендалль-Монро

Температура, °C	Содержание холодильниковой смолы, % масс.						
	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

Вязкость смеси идеальных жидкостей может быть рассчитана по уравнению Аррениуса:

$$\ln \eta_{1,2} = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2, \quad (6)$$

где x_1, x_2 — мольные доли компонентов в смеси жидкостей.

Для расчета мольной доли смол необходимо определить соответствующие значения молекулярных масс. Известно, что средняя молекулярная масса каменноугольной смолы является чисто условным понятием, так как в смоле насчитываются несколько тысяч индивидуальных соединений, большинство которых неидентифицировано. В силу особенностей реологических свойств смолы и ее низкой растворимости, в большинстве случаев пользуются величинами молекулярной массы фракций. Однако, в источнике [13] все же указывается средняя молекулярная масса отдельного образца каменноугольной смолы, равная 215 а. е. м.

Для расчета молекулярной массы отдельно газосборниковой и холодильниковой смол можно воспользоваться значениями парциального давления паров смолы в коксовом газе в газосборнике и первичном холодильнике. В работе [15] приведена зависимость между данными величинами, полученная из следствия уравнения Клайперона-Клаузиуса с учетом температуры:

$$P = \alpha \times \exp\left(\frac{-\beta \times M^\gamma}{T}\right), \quad (7)$$

где P — парциальное давление паров смолы, атм; M — средний молекулярный вес смолы; T — температура, К; α, β, γ — коэффициенты уравнения.

Коэффициенты были выбраны по данным [14]: $\alpha = 87060$; $\beta = 299$; $\gamma = 0,59$.

Расчет провели для содержания парообразной смолы в коксовом газе газосборника ($5 \text{ г}/\text{м}^3$ при температуре 80°C) и $0,5 \text{ г}/\text{м}^3$ холодильника (при температуре 35°C). В результате расчетов по уравнению Флетчера установили средние молекулярные массы смол, которые составили соответственно 196 и 190 а. е. м.

В табл. 6 приведены расчетные значения вязкостей смеси смол согласно уравнения (6).

Оценка соответствия полученных расчетных данных экспериментальным приведена в табл. 7.

Таблица 6

Прогнозные значения вязкости смеси смол по уравнению Аррениуса

Температура, °C	Содержание холодильниковой смолы, % масс.						
	0,0	5,0	10,0	20,0	40,0	60,0	100,0
55	87,0	81,5	76,3	67,0	51,8	40,2	25,1
60	75,4	70,4	65,8	57,6	44,1	33,9	20,8
65	59,7	56,2	52,9	46,9	37,0	29,3	19,0
70	46,4	44,0	41,7	37,4	30,3	24,5	16,7
75	36,5	34,7	33,1	30,1	24,9	20,7	14,7
80	29,0	27,9	26,9	24,9	21,5	18,5	14,3

Таблица 7

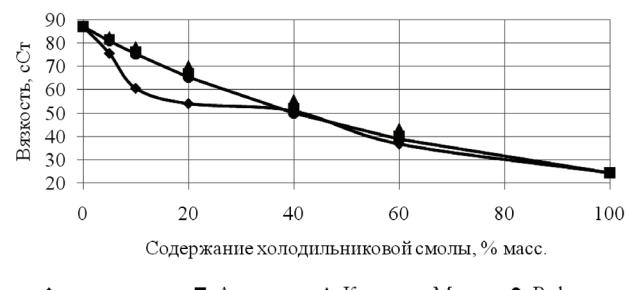
Коэффициенты корреляции (K) и среднее относительное отклонение (δ)

Температура, °C	Уравнения					
	Рефутаса		Кендалль-Монро		Аррениуса	
	K	δ	K	δ	K	δ
55	0,965	0,072	0,952	0,112	0,962	0,083
60	0,967	0,071	0,954	0,110	0,963	0,079
65	0,977	0,075	0,962	0,113	0,973	0,089
70	0,977	0,064	0,962	0,095	0,973	0,075
75	0,985	0,045	0,973	0,072	0,981	0,055
80	0,958	0,056	0,945	0,070	0,954	0,060
Среднее	0,972	0,064	0,958	0,095	0,968	0,073

Таким образом, наиболее применимой эмпирической моделью при смешивании смол является уравнение Рефутаса.

Отклонения прогнозных значений смеси жидкостей, рассчитанных по уравнению Аррениуса, связаны с наличием энергии взаимодействия между разнородными молекулами при смешивании.

На рис. 1 приведен тип полученной экспериментально кривой и расчетные кривые вязкости для температуры с наибольшим отклонением от идеальности (т. е. при 55°C), рис. 1.

Рис. 1. Сравнение расчетных и экспериментальных данных вязкости при 55°C

Приведенные данные показывают, что при содержании 5–20 % холодильниковой смолы в газосборниковой наблюдается значительные отклонения вязкости от линейности, а также и от расчетных данных. Такой S-образный тип кривой вязкости характерен для систем с высокополярными соединениями с сильными ориентационными связями. Такое взаимодействие наблюдается, например,

при введении в смесь полимер-загустителей, существенно превышающих растворимость компонентов системы [14].

Можно также предположить, что наблюдаемое отклонение вязкости смесей от прогнозируемой, возможно, связано с энергетическим состоянием системы, которое может быть оценено по эффективным величинам [16].

Энергетическое состояние исследуемой системы оценили по расчету энергии активации вязкостного течения [7]:

$$E_a = R \times \ln(\mu_1 / \mu_2) / \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (8)$$

где E_a — энергия активации, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная, Дж/моль×К; μ_1 — вязкость системы (сПз) при температуре T_1 , (К).

В табл. 8 представлены результаты расчета энергии активации при добавке в газосборниковую смолу холодильниковой.

Таблица 8

Значение энергии активации вязкостного течения, E_a , кДж/моль, при добавке холодильниковой смолы

Температурный интервал, °C	Содержание холодильниковой смолы, % масс					
	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

Минимальная энергия активации вязкостного течения соответствует той величине добавки, при которой происходит разукрупнение и растворение имеющихся структур. В таких системах скорость движения каждой частицы меньше зависит от положения и скорости прочих частиц. Увеличение значение E_a означает переход системы в более структурированное состояние. Согласно данных табл. 8, менее структурированные системы соответствуют содержанию холодильниковой смолы 5–20 % масс.

Полученные расчетные величины энергии активации вязкостного течения подтверждают неслучайный характер отклонений экспериментальных данных от расчетных по формулам (2)–(5). В этой области добавки наблюдается понижение вязкости от прогнозируемой за счет разрушения имевшихся упорядоченных структур за счет внесения новых компонентов смолы. Возможно, это связано с увеличением объема дисперсионной среды в сложившейся структуре более плотной и вязкой газосборниковой смолы.

Практическое значение для технологии промывки ПГХ имеют минимумы E_a в области температур 55–60 °C при добавке холодильниковой смолы в количестве 10 % масс.

Для учета неидеальности системы иногда вводятся дополнительные коэффициенты в уравнение Аррениуса. Уравнение Грюнберга-Ниссана использует принцип идеальности растворов при смешивании для оценки вязкостей смесей [14]:

$$\ln \eta_{1,2} = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + \varepsilon x_1 x_2. \quad (9)$$

В уравнении (9) константа ε называется эмпирическим коэффициентом учета взаимодействия.

Подбор эмпирического компонента по уравнению Грюнберга-Ниссана осуществлялся при условии максимального значения K и минимального значения δ . Результаты расчета вязкости смеси газосборниковой и холодильниковой смол представлены в табл. 9.

Таблица 9

Расчетные значения вязкостей смеси смол и эмпирический коэффициент уравнения Грюнберга-Ниссана

t, °C	Содержание холодильниковой смолы, % масс							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

Уравнение Ледерера-Регерса вводит эмпирический параметр для учета различия межмолекулярной энергии когезии между компонентами 1 и 2.

$$\ln \eta_{1,2} = \frac{x_1}{x_1 + \alpha x_2} \ln \eta_1 + \frac{\alpha x_2}{x_1 + \alpha x_2} \ln \eta_2. \quad (10)$$

Результаты расчета вязкости смесей смол и подбора параметра α приведены в табл. 10.

Таблица 10

Расчетные значения вязкостей смеси смол и параметра α уравнения Ледерера-Регерса

t, °C	Содержание холодильниковой смолы, % масс							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
75	36,5	32,0	28,7	24,2	19,4	16,9	14,3	3
80	29,0	25,4	23,0	20,0	16,9	15,4	13,9	4

Результаты расчетов вязкости смесей смол по уравнениям, учитывающим взаимодействие компонентов при смешивании показывают максимумы коэффициентов учета взаимодействий в области температур 65–70 °C. Значение коэффициента ε уравнения Грюнберга-Ниссана свидетельствует об устранении специфического взаимодействия смешиваемых смол при повышении температуры до 75–80 °C.

Оценка соответствия полученных расчетных данных экспериментальным по уравнению Грюнберга-Ниссана и Ледерера-Регерса приведена в табл. 11.

Таблица 11
Коэффициенты корреляции и среднее относительное отклонение

Темпера- тура, °C	Уравнения			
	Грюнберга-Ниссана		Ледерера-Регерса	
	K	δ	K	δ
55	0,967	0,102	0,973	0,068
60	0,971	0,076	0,975	0,243
65	0,930	0,153	0,986	0,239
70	0,956	0,104	0,982	0,207
75	0,979	0,060	0,986	0,203
80	0,954	0,060	0,977	0,190
Среднее	0,960	0,093	0,980	0,192

Уравнения Грюнберга-Ниссана и Ледерера-Регерса отличаются тем, что вносят теоретическое обоснование в эмпирические зависимости. Считается, что для смесей с большой разницей в вязкостях, именно уравнение Ледерера-Регерса дает более точные прогнозы значений вязкостей. В случае прогноза вязкости смеси каменноугольных смол, коэффициент корреляции данного уравнения во всем исследуемом температурном интервале максимальен. Таким образом, учет различия межмолекулярной энергии когезии между смешиваемыми смолами позволяет получить максимальный коэффициент корреляции при использовании уравнения Ледерера-Регерса. В этом уравнении отмечается максимум коэффициентов учета взаимодействий в области температур 65–70 °C. Это указывает на увеличение межмолекулярной энергии когезии при смешивании газосборниковой и холодильниковой смол, возможно за счет возникновения ориентационных связей между высокополярными соединениями.

7. Выводы

1. Измеренные ротационным вискозиметром смолы холодильникового и газосборникового циклов, полученные при коксовании преимущественно импортных углей, показали несколько сниженные значения вязкости, чем

при коксовании украинских углей. Исследованный образец относился в смолам высокой степени пиролиза, и такая смола может быть переработана с получением кондиционных масел и пеков.

2. Полученные значения динамической вязкости смесей смол могут быть использованы для корректировки текучести смолы, составления смесей с наиболее низкой вязкостью при отстаивании, формирования промывной жидкости для растворения отложений. Например, если требуется понизить вязкость газосборниковой смолы добавлением, например, 40 % холодильниковой смолы, достаточно добавить 20 %.

3. Наиболее применимой эмпирической моделью при смешивании смол является уравнение Рефутаса. Анализ уравнений, учитывающих отклонения от неидеальности системы при смешивании, показал максимальные значения коэффициентов межмолекулярной энергии когезии за счет взаимодействий полярных компонентов смол газосборникового и холодильникового циклов в области температур 65–70 °C и ослабление таких связей при температуре выше 75–80 °C.

4. Смешение газосборниковой смолы с холодильниковой изменяет сложившийся характер взаимодействия макромолекул и дисперсных структур каменноугольной смолы.

Экспериментально установлено аномальное снижение вязкости при добавлении 5–20 % масс. холодильниковой смолы к газосборниковой. Имеющиеся эмпирические модели и модели с учетом различия межмолекулярной энергии когезии и отклонением от идеальности не прогнозируют обнаруженный минимум вязкости. Обнаруженное аномальное снижение вязкости соответствует минимальной энергии активации вязкостного течения, что соответствует той величине добавки, при которой происходит разукрупнение и растворение сложившейся надмолекулярной структуры.

Благодарность

Авторы выражают благодарность к. т. н. Мартыновой А. Ю. за помощь в подготовке и проведении реометрических измерений.

Литература

- Гоголева, Т. Я. Химия и технология переработки каменноугольной смолы [Текст] / Т. Я. Гоголева, В. И. Шустиков; под ред. Г. Л. Позднякова. — М.: Металлургия, 1992. — 256 с.
- Каuffman, A. A. Технология коксохимического производства [Текст] / A. A. Каuffman, G. D. Харлампович; под ред. D. B. Стукова. — Екатеринбург: ВУХИН НКА, 2005. — 288 с.
- Крячук, В. М. Первичное охлаждение коксового газа. Его очистка от смолистых веществ и нафталина на электрофильтрах [Текст] / В. М. Крячук, В. Г. Ольхов, Н. Н. Лутохин, В. И. Экгаус // Кокс и химия. — 2006. — № 12. — С. 19–21.
- Банников, Л. П. Формирование, физико-химические свойства, возможности использования и интенсификация разрушения эмульсий на основе каменноугольной смолы и конденсата коксового газа [Текст] / Л. П. Банников, В. И. Шустиков, А. А. Пастернак, Н. П. Скрипченко, Г. Г. Клещня // Углехимический журнал. — 2015. — № 3. — С. 37–43.
- Банников, Л. П. Реологические свойства эмульсии для промывки межтрубного пространства первичного газового холодильника [Текст] / Л. П. Банников, А. А. Пастернак, А. В. Похилко, В. И. Пилипенко // Кокс и химия. — 2015. — № 8. — С. 27–32.
- Шрамм, Г. Основы практической реологии и реометрии [Текст] / Г. Шрамм; под ред. В. Г. Куличихина. — М.: КолосС, 2003. — 312 с.
- Красуля, М. А. Влияние состава на вязкость каменноугольной смолы [Текст] / М. А. Красуля, В. И. Шустиков // Химия твердого топлива. — 1991. — № 3. — С. 77–81.

8. Hugaboom, D. A. Recovery of Coal Tar and Creosote from Porous Media: The Influence of Wettability [Text] / D. A. Hugaboom, S. E. Powers // Ground Water Monitoring & Remediation. — 2002. — Vol. 22, Issue 4. — P. 83–90. doi: 10.1111/j.1745-6592.2002.tb00774.x
9. Scholes, C. S. Smoldering Remediation of Coal-Tar-Contaminated Soil: Pilot Field Tests of STAR [Text] / C. S. Scholes, J. I. Gerhard, G. P. Grant, D. W. Major, J. E. Vidumsky, C. Switzer, J. L. Torero // Environmental Science & Technology. — 2015. — Vol. 49, Issue 24. — P. 14334–14342. doi: 10.1021/acs.est.5b03177
10. Maloka, I. E. A Correlation for Temperature Effect on Coal Tar Pitches and Refined Tars Viscosity [Text] / I. E. Maloka, E. T. Hashim, A. A. Hasaballah // Petroleum Science and Technology. — 2004. — Vol. 22, Issue 11–12. — P. 1427–1433. doi: 10.1081/lft-200027830
11. Shi, Q. Measuring and analyzing on viscosity-temperature characteristic of high temperature coal tar [Text] / Q. Shi, Z.-X. Zhang, X.-C. Cao, K.-Y. Gu // Journal of China Coal Society. — 2014. — Vol. 39, Issue 11. — P. 2335–2339.
12. Cui, D. Potential of Using Coal Tar as a Quenching Agent for Coal Gasification [Text] / D. Cui, C. Xu, K. Chung, Q. Shi // Energy Fuels. — 2015. — Vol. 29, Issue 11. — P. 6964–6969. doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b01524
13. Yu, P.-L. Viscosity reduction of coal tar from fluidized bed pyrolysis [Text] / P.-L. Yu, M.-X. Fang, W. Tang, Z.-Y. Luo // J Fuel Chem Technol. — 2013. — Vol. 41, Issue 01. — P. 26–32.
14. Zhmud, B. Viscosity blending equations [Text] / B. Zhmud // Lube Magazine. — 2014. — Vol. 121, Issue 06. — P. 24–29.
15. Fletcher, T. Chemical percolation model for devolatilization. 3. Direct use of carbon-13 NMR data to predict effects of coal type [Text] / T. Fletcher, A. Kerstein, R. Pugmire, M. Solum, D. Grant // Energy Fuels. — 1992. — Vol. 6, Issue 4. — P. 414–431. doi: 10.1021/ef00034a011
16. Pyshyev, S. Production of Indene-coumarone Resins as Bitumen Modifiers [Text] / S. Pyshyev, Yu. Grytsenko, H. Bilushchak, R. Pyshyeva, N. Danyliv // Petroleum and Coal. — 2015. — Vol. 57, Issue 4. — P. 303–314.