

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. А. АГРОСКИН и Е. Н. ЛОСКУТОВА

**ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ НА ИЗМЕНЕНИЕ НАСЫПНОГО
ВЕСА ДРОБЛЕННОГО УГЛЯ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 20 V 1947)

При добавлении к влажному угольному порошку микроколичеств углеводородных жидкостей наблюдается явление, чрезвычайно существенное для практики коксования: насыпной вес угля резко возрастает. Это явление было положено в основу метода повышения производительности коксохимических заводов, разработанного в Энергетическом институте АН СССР (метод ЭНИИ) (1). Нашими предыдущими исследованиями (2) было установлено, что примененные для смачивания угольной шихты органические жидкости (продукты нефтяной, коксохимической, лесохимической промышленности) обладают низким поверхностным натяжением на границе раздела жидкость — вода вследствие насыщенности их поверхностно-активными веществами. Это затрудняло выявление зависимости между поверхностными свойствами той или другой жидкости и величиной эффекта смачивания ею угля. Кроме того, неоднородность угольной шихты, содержащей угли различных марок, различной степени гидрофобности, также значительно влияла на изменение насыпного веса ее при смачивании углеводородными жидкостями.

В данном исследовании опыты проводились: 1) с прокопьевским углем марки «К»; 2) с этим же углем, но предварительно окисленным; 3) с угольной шихтой Кемеровского коксохимического завода; 4) с искусственным электродным графитом.

В качестве жидкости для смачивания были использованы ксилол, псевдокумол, α -метилнафталин, инден, декалин, тетралин, циклогексанол. Все эти жидкости были подвергнуты глубокой очистке. Кроме того, в ряде опытов были применены технические смеси углеводородных жидкостей: керосин и скипидар с различной степенью очистки.

В ряде предварительных опытов была определена возможность изменения поверхностного натяжения указанных жидкостей (на границе с водой) при контактировании их с поверхностью угля вследствие возможного перехода экстрагируемых веществ угля в жидкость для смачивания. Как оказалось, поверхностное натяжение испытанных жидкостей до контакта с углем и после него в данных условиях практически почти не изменяется.

При смачивании гидрофобного коксового угля чистыми углеводородами ароматического ряда (ксилол, псевдокумол, α -метилнафталин) найден почти равный прирост насыпного веса (рис. 1). Все эти жидкости имеют высокие значения поверхностного натяжения на границе с водой и дают прирост насыпного веса примерно такой же, как и при смачивании угля керосином. Влияние удельного веса, вязкости, температу-

ры кипения жидкостей здесь почти не обнаруживается. Инден в тех же условиях вызывает небольшое увеличение насыпного веса угля — всего лишь на 6,7%, что следует объяснить его полярностью ($\sigma_{20^\circ} = 17,0$ эрг/см²) на границе с водой.

Обработка свежераздробленного коксового угля керосином различной степени очистки подтвердила типично гидрофобные свойства

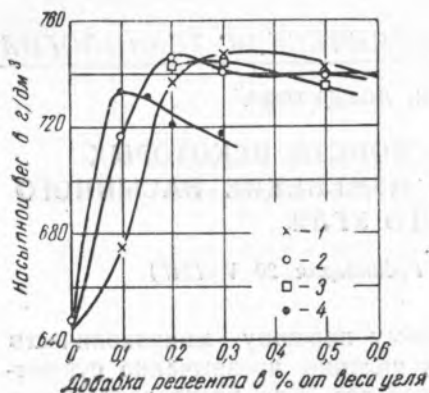


Рис. 1. 1 — ксилол; 2 — псевдокумол; 3 — α -метилнафталин; 4 — декалин

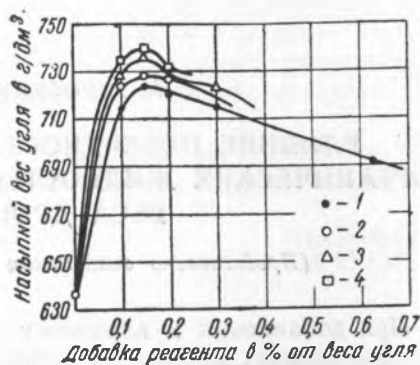


Рис. 2. 1 — керосин; 2 — керосин до 250° С; 3 — керосин до 250° С, очищенный от поверхностно-активных веществ; 4 — керосин без ароматических и нафтальных

угля. Эффективность смачивания угля керосином увеличивается по мере удаления из него поверхностно-активных веществ. Как следствие этого, насыпной вес угля растет с увеличением поверхностного натяжения керосина на границе раздела жидкость — вода (рис. 2).

Скипидар более полярен, чем керосин ($\sigma_{20^\circ} = 16,6$ эрг/см² против $\sigma = 40-50$ эрг/см²), и при смачивании гидрофобной поверхности угля дает меньший прирост насыпного веса вследствие частичной гидрофиллизации им этой поверхности. Долго хранившийся и осмолившийся скипидар ($\sigma_{20^\circ} = 6,7$ эрг/см²) дает весьма низкий прирост насыпного веса угля.

Циклогексанол ($\sigma_{20^\circ} = 3,7$ эрг/см²) при смачивании влажной поверхности гидрофобного угля ведет себя как жидкость промежуточной полярности, давая незначительный эффект смачивания — малый прирост насыпного веса.

Керосин ($\sigma = 40,1$ эрг/см²) в тех же условиях дает весьма высокий эффект смачивания. Введение в керосин 5% циклогексанола вызывает уменьшение поверхностного натяжения смеси до 11,1 эрг/см², и в соответствии с этим падает величина прироста насыпного веса. Смачивание угля смесью, состоящей из равных количеств керосина и циклогексанола ($\sigma_{20^\circ} = 5,2$ эрг/см²), дает резко пониженный прирост насыпного веса.

Изменение поверхностных свойств угля путем искусственного окисления сильно отражается на эффективности смачивания его органическими жидкостями (3). Добавка циклогексанола к окисленному углю вызывает больший эффект прироста насыпного веса, чем в случае свежераздробленного угля с той же влажностью. Смесь циклогексанола с керосином в отношении 1:1 дает более высокий прирост насыпного веса, чем при смачивании одним керосином (рис. 3). Добавка к керосину 5% циклогексанола вызывает еще больший эффект увеличения насыпного веса, что указывает на более полную гидрофобизацию окисленной поверхности угля циклогексанолом, находящимся в разбавленном растворе углеводородов.

Очищенный керосин дает относительно малое увеличение насыпного веса окисленного угля, составляющее 7,7%. Эффективность смачивания живичным скипидаром определяется его полярной природой ($\sigma = 16,6$ эрг/см²). При добавке живичного скипидара к окисленному углю насыпной вес последнего возрастает на 12,8% против увеличения на 11,2% для того же реагента на свежераздробленном угле.

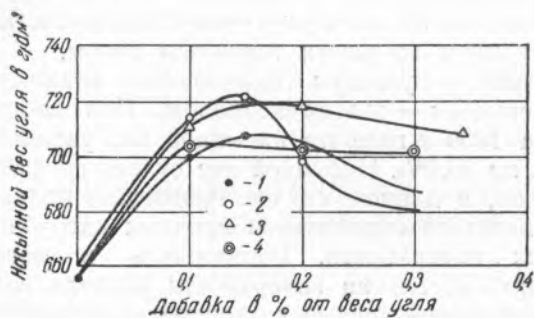


Рис. 3. 1 — керосин; 2 — керосин + циклогексанол 95 : 5; 3 — керосин + циклогексанол 50 : 50; 4 — циклогексанол

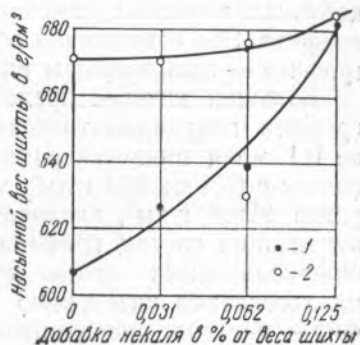


Рис. 4. Насыпной вес несмоченной шихты (1) и смоченной оптимальной добавкой керосина (2)

При смачивании по методу ЭНИН угольной шихты Кемеровского завода, частично окисленной с поверхности, обнаружено, что неполярные жидкости ароматического ряда: ксилол, псевдокумол, α -метилнафталин изменяют насыпной вес шихты неодинаково. Жидкость промежуточной полярности — циклогексанол — дает умеренный прирост насыпного веса (7,8% при добавке 0,2%). Керосин, содержащий ароматику и очищенный от поверхностно-активных веществ, увеличивает насыпной вес шихты на 11,1%; смесь керосина с циклогексанолом (1 : 1) дает увеличение насыпного веса на 11,6% и снижает оптимальную добавку до 0,1% (против 0,2% для циклогексанола и 0,15% для керосина). Последнее явление связано с улучшением смачивания углеводородной жидкостью гидрофильной поверхности угля, вследствие адсорбции из раствора углеводородов поверхностно-активного гексанола полярной группой поверхности угля.

Введение в угольную шихту сильных поверхностно-активных веществ типа натровой соли бутил-нафталина-сульфокислоты (некаля) в водном растворе, оказывает существенное влияние на ее насыпной вес. Как видно из кривых, приводимых на рис. 4, насыпной вес угольной шихты растет в условиях постоянной влажности угля с увеличением концентрации раствора некаля. При добавке в 0,125% по весу от шихты насыпной вес ее возрастает на 12,8%. Эффект прироста насыпного веса шихты, предварительно обработанной тем же количеством некаля при смачивании оптимальным количеством керосина, уменьшается с 10,5 до 0,5%. С увеличением количества некаля, вводимого с водой, поверхность угольной шихты делается гидрофильной и резко уменьшается смачиваемость ее керосином.

Введение в шихту различных количеств сапонины дает ту же закономерность и в росте абсолютного значения насыпного веса и в уменьшении эффективности увеличения насыпного веса при смачивании угольной шихты керосином. Подобное действие сильных поверхностно-активных веществ следует объяснить гидрофилизацией угольной поверхности адсорбционным слоем поверхностно-активных молекул, связыванием воды адсорбционными слоями в сольватные слои большой толщины и прочности, не дающие слипаться отдельным зернам в агрегаты.

Действие некоторых органических жидкостей было также испытано на гидрофобной поверхности искусственного графита — на зернах раздробленных графитовых электродов, имеющих мелкопористую структуру, т. е. обладающих развитой удельной поверхностью при малом содержании зольных элементов. В этом случае увеличение насыпного веса влажного графита наблюдается только при значительных добавках керосина, достигая максимума при добавке 5—6% от всего графита. Это естественно объясняется большой внутренней поверхностью графита — капиллярным впитыванием жидкости пористым телом.

Большой интерес представляют результаты смачивания влажного графита гидроароматическим спиртом — циклогексанолом. При добавке 0,1 моля циклогексанола на 1000 г графита насыпной вес увеличивается с 678 до 923 г/дм³, т. е. на 36,1%. Насыпной вес сухого графита равен 925,4 г/дм³, следовательно, в данном случае произошла полная пептизация частиц графита вследствие образования прочных адсорбционно-сольватных слоев на их поверхности. Растворяясь в воде, циклогексанол интенсивно адсорбируется на поверхности раздела графит — раствор, ориентируясь аполярной частью к твердой поверхности. Положительное смачивание водой улучшается, происходит как бы полное растекание жидкости по поверхности графита. Создается равномерное покрытие тончайшей жидкой пленкой, прочно удерживаемой адсорбционным слоем и не допускающей слипания частиц в агрегаты. Эффективность влияния циклогексанола на насыпной вес графита увеличивается еще и пористой структурой графита, поскольку гидрофильная поверхность пор и капилляров впитывает большие количества воды.

Авторы приносят искреннюю благодарность акад. П. А. Ребиндеру за ряд ценных советов.

Энергетический институт
им. Г. М. Кржижановского
Академии Наук СССР и
Химико-металлургический
институт Сибирского филиала
Академии Наук СССР

Поступило
20 V 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Агроскин, ДАН, 49, № 4 (1944). ² А. А. Агроскин и Е. Н. Лоскутова, ЖПХ, № 4, 349 (1946). ³ В. С. Загребельная, Изв. АН СССР, ОТН, № 2 (1946).