

DOI: 10.15593/2224-9400/2018.3.05

УДК 541.18.041

И.С. Ваганов, Л.Г. Тархов, С.Н. ПепеляевПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**УПРАВЛЯЕМАЯ ПЕРЕКОНДЕНСАЦИЯ
В ПОТОКЕ ЭМУЛЬСИИ**

Одной из важнейших задач вновь создаваемых и модернизируемых старых химических и нефтехимических технологий является снижение их энергопотребления. В связи с этим в настоящее время проводится активный поиск новых физических способов обработки углеводородов, способных если не заменить, то значительно упростить технологические схемы этих процессов. Следует отметить, что все эти методы, если они дают воспроизводимый результат, представляют значительный интерес, поскольку в их основе могут лежать определенные, ранее неизвестные или не учтенные физические воздействия на молекулы углеводородов.

Одним из таких методов физического воздействия на углеводороды является пропускание водных эмульсий этих соединений через тонкие капилляры из различных материалов. Поскольку адсорбированный слой дисперсной фазы находится в явно измененном состоянии, при медленном пропускании эмульсии через капилляр можно ожидать не только физических, но, возможно, и химических изменений в составе смеси. Состояние адсорбированного слоя при этом необходимо поддерживать в «рабочем состоянии» – управлять этим состоянием уже на стадии переконденсации капель эмульсии.

В работе представлены результаты управления процессом переконденсации капель воды на поверхности стеклянного капилляра при движении по нему эмульсии вода–нитробензол. Управляемая переконденсация позволила показать, что средний радиус капель, участвующих в процессе, при небольших расходах может увеличиваться, при больших – уменьшаться и при расходе 0,28–0,30 мл/мин оставаться на одном уровне продолжительное время.

Ключевые слова: капилляр, адсорбированный слой, дисперсная фаза, переконденсация, теория Лифшица–Слезова, средний радиус частиц, куб среднего радиуса.

I.S. Vaganov, L.G. Tarchov, S.N. PepelyaevPerm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation**THE CONTROLLED RECONDENSATION
IN EMULSION FLOW**

One of the most important tasks of newly created and modernized old chemical and petrochemical technologies is the reduction of their energy consumption. In this regards, an active search for new physical methods for the hydrocarbon processing, which are ca-

pable, if not replace, then greatly simplify the technological schemes of these processes is currently being carried out. It should be noted that all these methods, if they give a reproducible result, are of high interest, because they can be based on certain, previously unknown or not considered, physical impact on hydrocarbon molecules.

A passing of water-in-hydrocarbon emulsions through thin capillaries from various materials is one of such methods of physical impact on hydrocarbons. Since the adsorbed layer of the dispersed phase is in an obviously changed state, not only physical but possibly chemical changes in the mixture composition can be expected when the emulsion is slowly passed through the capillary. The "working state" of the adsorbed layer should be maintained already at the stage of recondensation of the emulsion droplets.

The paper presents the results of controlling the process of the water droplets recondensation on the glass capillary surface at the passing of water-nitrobenzene emulsion. The use of the controlled recondensation allowed to show that the average radius of the droplets participating in this process, can increase at a low flow rate, decrease at high ones, and remain unchanged for a long time at the flow rate of 0.28-0.30 ml/min.

Keywords: *capillary, adsorbed layer, dispersed phase, recondensation, Lifshitz-Slezov theory, mean particle radius, cube of mean radius.*

Согласно современному подходу к кинетике фазового разделения в бинарных смесях существуют две стадии роста новой фазы [1, 2]. На первой стадии, диффузионной (I), капельки новой фазы образуются и растут по механизму Лифшица–Слезова [3], вследствие диффузии и коалесценции. Зависимость радиуса a от времени t определяется законом $a(t) \approx t^{1/3}$. По мере роста радиуса капельки коагулируют за счет действия поверхностных и гравитационных сил. Происходит переход к линейному закону $a(t) \approx t$ (стадия II) [4].

В настоящей работе нас будет интересовать в основном только первая диффузионная стадия. Известно, что согласно теории Лифшица–Слезова [3, 5] увеличение химического потенциала раствора и рост капиллярного давления в частицах эмульсии при уменьшении их радиуса – причина самопроизвольного переноса вещества от малых частиц к более крупным. При этом в каждый определенный момент времени в полидисперсной системе, в которой протекает переконденсация, существуют частицы с радиусом a_K , что все частицы с радиусом $a < a_K$ уменьшаются, а все частицы с радиусом $a > a_K$ растут. Этим критическим значением радиуса является значение среднего радиуса в данный момент времени. В процессе переконденсации средний радиус частиц растет со временем с определенной скоростью, зависящей от температуры и состава смеси.

Несмотря на достаточную продолжительность стадии переконденсации, время жизни частицы данного радиуса всегда конечно и тем меньше, чем меньше ее размер. Напротив, значения величин концен-

трации вещества дисперсной фазы над частицей обратно пропорциональны ее размеру и при размерах частиц порядка 10^{-8} – 10^{-6} м могут достигать значительных величин.

Равновесная концентрация раствора у поверхности частицы с радиусом a , может быть рассчитана по термодинамической формуле [5]

$$c_{0a} = c_{0\infty} \left(1 + \frac{2\alpha\vartheta}{Ta} \right),$$

где $c_{0\infty}$ – концентрация насыщенного раствора над плоской поверхностью растворяемого вещества; α – коэффициент поверхностного натяжения на межфазной границе; ϑ – молекулярный объем растворяемого вещества; a – радиус капли.

Так, для эмульсии вода–нитробензол концентрация раствора, рассчитанная по приведенной формуле, будет изменяться следующим образом:

радиус капли a , м	1	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-8}
концентрация, г/100г	0,24*	0,34	10,22	998,41	99817,30

Видно, что при уменьшении радиуса капель концентрация раствора над ними увеличивается, но граница повышенной концентрации в общем случае не определена – процесс протекает с одновременным растворением и конденсацией вещества [5], поэтому представленная зависимость может отражать и возможные направления диффузии от большей концентрации к меньшей.

Однако повышение концентрации, а также и давления над частицами дисперсной фазы малых радиусов может способствовать протеканию некоторых явлений, связанных с изменением кинетических и даже термодинамических закономерностей в изучаемой системе. В частности из химической термодинамики известно [8], что константа равновесия K_c зависит не только от температуры, но и от давления. Зависимость эту можно показать следующим образом:

$$\left(\frac{d \ln K_c}{dp} \right)_T = \frac{-\Delta V}{RT},$$

где ΔV – изменение объема в результате реакции.

* Растворимость воды в нитробензоле при температуре 20 °С [6, 7].

Выше уже указывалось, что и радиус конкретной частицы, и средний радиус всех частиц принимают определенное значение только в данный «момент» времени. Поэтому, чтобы какие-либо эффекты в изучаемой системе были сколько-нибудь заметны, частицы должны сохранять свои малые размеры достаточно продолжительное время, в пределе – бесконечно долго.

В связи с этим основной задачей при выполнении настоящей работы было определение условий, при которых средний радиус частиц достаточно продолжительное время сохраняется постоянным. При первом, может быть, поверхностном взгляде поставленная задача могла бы быть решена путем стабилизации эмульсии каким-либо эмульгатором [9–12]. Но нам как раз необходимо, чтобы эмульсия, с одной стороны, разрушалась (переконденсация идет полным ходом), а с другой стороны, средний размер капель оставался бы на одном уровне. Это противоречие легко решается при прохождении эмульсии в капилляре.

Объектом исследования была эмульсия вода–нитробензол, которая подвергалась разрушению в стеклянном капилляре. За процессом изменения размеров капель на поверхности стекла следили с помощью микроскопа «Биолам Р-15».

Установка представляла собой схему, составленную из последовательно соединенных элементов: исходной емкости для эмульсии, стеклянного капилляра, прозрачной ячейки, закрепленной на предметном столике микроскопа, регулятора расхода эмульсии и приемной емкости для сбора прошедшей через установку эмульсии.

Способы приготовления эмульсии могут быть различными. Так, в работах [13, 14] эмульсии готовились температурным расслаиванием растворов органических веществ и воды непосредственно в термостатируемой ячейке методом предварительного нагрева и гомогенизации смеси с последующим охлаждением до температуры эксперимента и выпадением капель на изучаемой стеклянной поверхности. В работе [15] эмульсия вода–нитробензол готовилась за счет охлаждения насыщенного раствора воды в органическом компоненте до температуры эксперимента и затем вводилась в установку. Результаты же собственно изотермической перегонки в обоих случаях были практически аналогичны (см. рис. 3, точки 1 и 2). Мы пользовались вторым способом, как более удобным в наших условиях.

В настоящей работе вызывало интерес поведение капель на стеклянной поверхности, когда над ними проходит поток эмульсии с заданным расходом. В частности, нами было выдвинуто предположение,

что при некотором расходе возможна ситуация, когда средний радиус капель стабилизируется на некотором определенном уровне или даже возможно его уменьшение.

В ходе экспериментов было изучено поведение капель, находящихся на поверхности стекла при расходе эмульсии через капилляр от 0 до 0,35 мл/мин. Результаты экспериментов по визуальному наблюдению изменения размеров капель при расходе 0,35 мл/мин представлены на рис. 1.

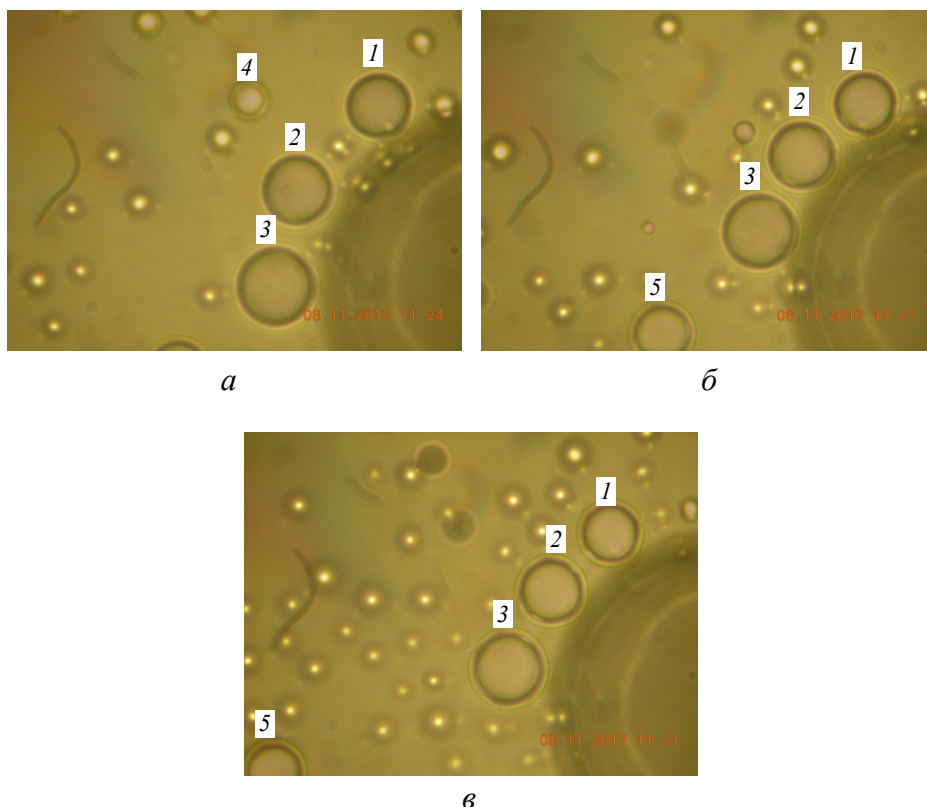


Рис. 1. Динамика изменения размера капель воды 1, 2, 3, 4 и 5 в нитробензоле при расходе эмульсии вода–нитробензол 0,35 мл/мин: а – время 30 с; размеры капель ($a \cdot 10^6$), м: 1 – 3,86; 2 – 4,24; 3 – 4,67; 4 – 1,94; 5 – еще нет; б – время 210 с; размеры капель ($a \cdot 10^6$), м: 1 – 3,83; 2 – 4,13; 3 – 4,52; 4 – уже нет (растворилась); 5 – 3,68; в – время 420 с; размеры капель ($a \cdot 10^6$), м: 1 – 3,63; 2 – 3,98; 3 – 4,48; 4 – уже нет (растворилась); 5 – 3,65

Фотографирование состояния капель на поверхности стекла осуществлялось автоматически через каждые 30 с. На рис. 1 представлены лишь некоторые моменты, притом был выбран участок поверхности с

минимальным количеством капель только для удобства представления. Видно, что через 30 с после начала эксперимента (см. рис. 1, а) в видимой области было зафиксировано четыре капли (остальные двигаются вдоль поверхности, увлекаемые потоком эмульсии). Еще через 180 с (см. рис. 1, б) самая малая капля 4 растворилась, но зацепилась за поверхность капля 5. Видно, что на всем промежутке времени 420 с радиус всех капель постепенно уменьшается.

Зависимость среднего радиуса капель от времени при различных расходах эмульсии представлена на рис. 2. Видно, что со временем средний радиус капель постепенно изменяется. При этом характер изменения зависит от расхода эмульсии через капилляр. Так, при расходах 0,176 и 0,22 мл/мин, несмотря на значительные колебания значений среднего радиуса, связанные, по-видимому, с колебаниями расхода и с тем, что эмульсия в объеме капилляра и особенно ячейки может содержать в общем случае различные размеры капель, выполняется общая тенденция к постепенному увеличению среднего радиуса.

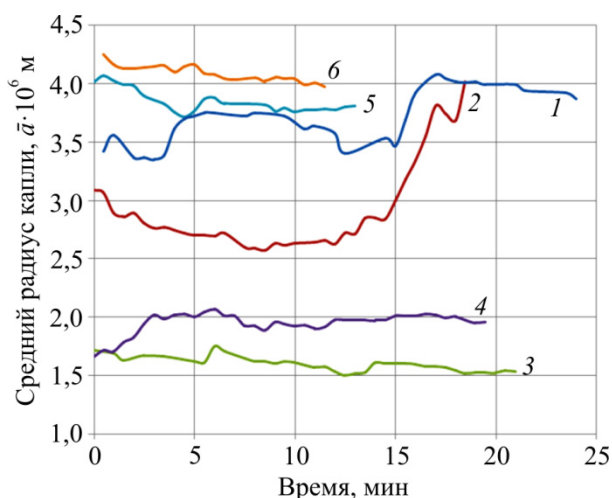


Рис. 2. Изменение среднего радиуса капель от времени при расходах эмульсии (мл/мин): 1 – 0,176; 2 – 0,22; 3 – 0,285; 4 – 0,30; 5 – 0,34; 6 – 0,35

При расходах 0,285 и 0,3 мл/мин наблюдается соответственно незначительное уменьшение и незначительное увеличение среднего радиуса капель на большем промежутке времени наблюдения процесса переконденсации. При расходах 0,34 и 0,35 мл/мин можно наблюдать уже только уменьшение среднего радиуса капель.

Кроме этого, если при расходах 0,285–0,35 мл/мин протекает активно только процесс переконденсации, то при расходах 0,176–0,22 мл/мин на последний в значительной степени накладывается процесс коалесценции на поверхности.

Скорость роста куба среднего радиуса при переконденсации эмульсии в зависимости от ее расхода представлена на рис. 3. Видно, что при отсутствии расхода скорость принимает значения $9,4 \cdot 10^{-22}$ и $1,08 \cdot 10^{-22}$ м³/с. Затем увеличивается до значений $2,12 \cdot 10^{-20}$ и $3,49 \cdot 10^{-20}$ м³/с при расходах 0,176 и 0,22 мл/мин и начинает уменьшаться.

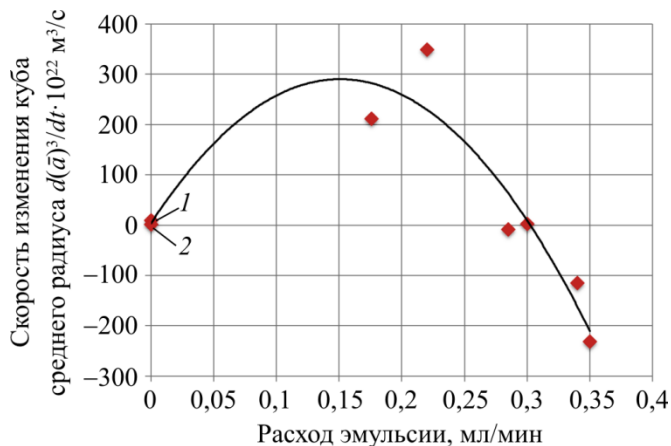


Рис. 3. Скорость роста куба среднего радиуса при переконденсации эмульсии в зависимости от ее расхода. Точки на графике: 1 – по результатам А.С. Кабальнова с соавт. [14]; 2 – по результатам С.Н. Пепеляева с соавт. [15]

При расходе эмульсии 0,285–0,3 мл/мин скорость роста куба среднего радиуса снова принимает минимальные значения $-8,15 \cdot 10^{-22}$ и $2,32 \cdot 10^{-22}$ м³/с – этот режим в рамках исследуемых расходов можно считать близким к стационарному.

При дальнейшем увеличении расхода эмульсии до 0,34–0,35 мл/мин происходит быстрое уменьшение среднего радиуса частиц, и скорость «роста» среднего радиуса принимает отрицательные значения соответственно $-1,15 \cdot 10^{-20}$ и $-2,32 \cdot 10^{-20}$ м³/с.

Таким образом, стадия управляемой переконденсации дисперсной фазы, рассматриваемая в работе как основная движущая сила, способствующая локальному увеличению концентрации (или давления)

над каплями, лежащими на поверхности капилляров, до значительных величин и главное – на продолжительном отрезке времени возможна. Средний радиус капель, участвующих в процессе переконденсации, может увеличиваться, уменьшаться и, наконец, оставаться на одном уровне сколь угодно долго. Поддерживая расход в диапазоне значений 0,28–0,30 мл/мин, возможно длительное сохранение на поверхности капилляра капель неизменного размера.

Список литературы

1. Кинетика фазового разделения в бинарных смесях. Эксперимент / О.М. Лаптева, Г.И. Пожарская, Ю.Д. Колпаков, С.П. Самохин, В.П. Скрипов // Коллоидный журнал. – 1994. – Т. 56, № 5. – С. 679–683.
2. Кинетика фазового разделения в бинарных смесях. Обсуждение результатов / О.М. Лаптева, Г.И. Пожарская, Ю.Д. Колпаков, С.П. Самохин, В.П. Скрипов // Коллоидный журнал. – 1994. – Т. 56, № 6. – С. 805–808.
3. Лифшиц И.М., Слезов В.В. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1958. – Т. 35, № 2(8). – С. 479–492.
4. Слезов В.В., Сагалович В.В. Диффузионный распад твердых растворов // Успехи физических наук. – 1987. – Т. 151. – С. 67–104.
5. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. – М.: Наука, 1979. – 509 с.
6. Пепеляев С.Н., Шильников В.А., Углев Н.П. Определение бинодали системы нитробензол – вода в интервале температур 10–100° // Журнал прикладной химии. – 1990. – № 8. – С. 1854–1856.
7. Анализ металлов: справ. / под ред. А.И. Лазарева, И.П. Харламова. – М.: Металлургия, 1987. – 320 с.
8. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. – М.: Химия, 1985. – 592 с.
9. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. – Л.: Химия, 1981. – 304 с.
10. Перцов А.В., Кабальнов А.С., Щукин Е.Д. Переконденсация частиц двухкомпонентной дисперсной фазы в случае большой разницы растворимостей компонентов в дисперсионной среде // Коллоидный журнал. – 1984. – Т. 46, № 6. – С. 1172–1176.
11. Кумачева Е.Э., Амелина Е.А., Попов В.И. Влияние флокуляции на укрупнение частиц водных эмульсий перфтордекалина // Коллоидный журнал. – 1989. – № 6. – С. 1212–1213.
12. Кумачева Е.Э., Амелина Е.А., Парфенова А.М. Влияние ПАВ на процесс массопереноса в эмульсиях перфторорганических соединений // Коллоидный журнал. – 1990. – Т. 52, № 2. – С. 368–369.

13. Влияние природы и состава дисперсной фазы на устойчивость прямых эмульсий к переконденсации / А.С. Кабальнов, А.В. Перцов, Ю.Д. Апросин, Е.Д. Щукин // Коллоидный журнал. – 1985. – Т. 47, № 6. – С. 1048–1053.

14. Кабальнов А.С., Перцов А.В., Щукин Е.Д. Приложение теории Лифшица–Слезова к переконденсации прямых эмульсий // Коллоидный журнал. – 1984. – Т. 46, № 6. – С. 1108–1111.

15. Пепеляев С.Н., Углев Н.П., Кудинов В.Г. Оценка роли диффузионной составляющей в процессе разрушения эмульсий // Журнал прикладной химии. – 1993. – Т. 66, № 5. – С. 1168–1169.

References

1. Lapteva O.M., Pozharskaia G.I., Kolpakov Iu.D., Samokhin S.P., Skripov V.P. Kinetika fazovogo razdeleniia v binarnykh smesiakh. Eksperiment [Kinetics of phase-separation in binary-mixtures – experiment]. *Colloid journal*, 1994, vol. 56, no. 5, pp. 604–607.

2. Lapteva O.M., Pozharskaia G.I., Kolpakov Iu.D., Samokhin S.P., Skripov V.P. Kinetika fazovogo razdeleniia v binarnykh smesiakh. Obsuzhdenie rezul'tatov [Kinetics of phase-separation in binary-mixtures – discussion of results]. *Colloid journal*, 1994, vol. 56, no. 6, pp. 717–719.

3. Lifshits I.M., Slezov V.V. O kinetike diffuzionnogo raspada peresyshchennykh tverdykh rastvorov [On the kinetics of the diffusion decay of supersaturated solid solutions]. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1958, vol. 35, pp. 479–492.

4. Slezov V.V., Sagalovich V.V. Diffuzionnyi raspad tverdykh rastvorov [Diffusion decay of solid-solutions]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 1987, vol. 151, pp. 67–104. DOI:10.3367/UFNr.0151.198701c.0067

5. Lifshits E.M., Pitaevskii L.P. Fizicheskaya kinetika [Physical kinetics]. Moscow, Nauka, 1979, 509 p.

6. Pepeliaev S.N., Shil'nikov V.A., Uglev N.P. Opredelenie binodali sistemy nitrobenzol – voda v intervale temperatur 10 – 100° [Determination of the binodal of the nitrobenzene-water system in the temperature range 10–100 °C]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 1990, no. 8, pp. 1854–1856.

7. Analiz metallov [Analysis of metals]. Ed. A.I. Lazarev, I.P. Harlamov. Moscow, Metallurgiya, 1987, 320 p.

8. Panchenkov G.M., Lebedev V.P. Khimicheskaya kinetika i kataliz [Chemical kinetics and catalysis]. Moscow, Khimiya, 1985, 592 p.

9. Abramzon A.A. Poverkhnostno-aktivnye veshchestva [Surface active agents]. Saint Petersburg, Khimiya, 1981, 304 p.

10. Pertsov A.V., Kabal'nov A.S., Shchukin E.D. Perekondensatsiya chastits dvukhkomponentnoi dispersnoi fazy v sluchae bol'shoi raznitsy rastvorimosti komponentov v dispersionnoi srede [Recondensation of particles of a two-component disperse phase in the case of a large difference in the solubility of the components in the dispersion medium]. *Colloid journal of the USSR*, 1984, vol. 46, no. 6, pp. 1015–1017.

11. Kumacheva E.E., Amelina E.A., Popov V.I. Vliianie flokulitsii na ukрупnenie chastits vodnykh emul'sii perflordekalina [Effect of flocculation on enlargement of particles of aqueous emulsions of perfluorodecalin]. *Colloid journal of the USSR*, 1989, vol. 51, no. 6, pp. 1057–1058.

12. Kumacheva E.E., Amelina E.A., Parfenova A.M. Vliianie PAV na protsess massoperenosa v emul'siiakh perftororganicheskikh soedinenii [Effect of surfactants on mass transfer in emulsions of perfluoroorganic compounds]. *Colloid journal of the USSR*, 1990, vol. 52, no. 2. pp. 318-319.

13. Kabal'nov A.S., Pertsov A.V., Aprosin Iu.D., Shchukin E.D. Vliianie prirody i sostava dispersnoi fazy na ustoichivost' priamykh emul'sii k perekondensatsii [Influence of nature and composition of disperse phase on stability of oil-in-water emulsions against transcondensation]. *Colloid journal of the USSR*, 1985, vol. 47, no. 6, pp. 898-903.

14. Kabal'nov A.S., Pertsov A.V., Shchukin E.D. Prilozhenie teorii Lifshitsa-Slezova k perekondensatsii priamykh emul'sii [Application of Lifshits-Slezov theory to transcondensation of oil-in-water emulsions]. *Colloid journal of the USSR*, 1984, vol. 46, no. 6, pp. 965-967.

15. Pepeliaev S.N., Uglev N.P., Kudinov V.G. Otsenka roli diffuzionnoi sostavliaiushchei v protsesse razrusheniia emul'sii [Evaluation of the role of the diffusion component in the process of emulsion destruction]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 1993, vol. 66, no. 5, pp. 957-958.

Получено 30.07.2018

Об авторах

Ваганов Иван Сергеевич (Пермь, Россия) – студент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: vaganivan@mail.ru).

Тархов Леонид Геннадьевич (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29).

Пепеляев Сергей Николаевич (Пермь, Россия) – кандидат химических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: opelyae@vmail.ru).

About the author

Ivan S. Vaganov (Perm, Russian Federation) – Student, Department of Chemical technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: vaganivan@mail.ru).

Leonid G. Tarchov (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Department of Chemical technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990).

Sergey N. Pepelyaev (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Chemical Sciences, Department of Chemical technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: opelyae@vmail.ru).