

УДК 544.344.015.4

DOI 10.29222/ipng.2078-5712.2018-23.art20

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПАРАФИНОВ В КОММЕРЧЕСКИХ ДИСПЕРСИЯХ ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Курьяков В.Н.¹, Богачев Д.А.²

1 – ИПНГ РАН, Москва

2 – ООО «ЭмульКом», Московская обл.

E-mail: vladimir.kuryakov@ipng.ru

Аннотация. В работе представлены результаты исследований коммерческих парафиновых дисперсий методом динамического и статического рассеяния света. Для исследованных дисперсий определены температуры плавления и кристаллизации парафина оптическим методом. Проведено сравнение полученных данных с паспортными данными исследованных дисперсий.

Показано, что предложенный экспериментальный подход может быть использован в качестве неразрушающего метода определения температуры плавления парафиновой фазы коммерческих дисперсий.

Ключевые слова: парафин, плавление, кристаллизация, фазовые переходы, эмульсия.

STUDY OF PHASE TRANSITIONS IN COMMERCIAL PARAFFIN DISPERSIONS BY MEANS OF THE OPTICAL METHOD

Kuryakov V.N.¹, Bogachev D.A.²

1 – Oil and Gas Research Institute RAS, Moscow

2 – Emulcom Ltd, Moscow Region

E-mail: vladimir.kuryakov@ipng.ru

Abstract. The paper presents the results of studies of commercial paraffin dispersions by means of dynamic and static light scattering technique. For the studied dispersions, the melting and crystallization temperatures of paraffin were determined by the optical method. The obtained data were compared with the passport data of the studied samples.

It is shown that the proposed experimental approach can be used as a non-destructive method for determining the melting point of the paraffin phase of commercial dispersions.

Keywords: paraffin, melting, crystallization, phase transitions, emulsion.

Введение

В данной работе представлены результаты исследований коммерческих парафиновых дисперсий. Исследования выполнены разработанным авторами ранее оптическим методом [1–3]. Для исследованных коммерческих дисперсий определены средний размер и дзета-потенциал парафиновых частиц, а также их температуры плавления и кристаллизации.

Парафиновые дисперсии используются для придания водоотталкивающих свойств различным промышленным строительным материалам, таким как древесно-стружечные и древесно-волокнистые плиты, гипсокартон, цемент, бумага и картон. Данные дисперсии могут также выступать в качестве антиадгезионных добавок, облегчающих определенные технологические операции в производстве полимерных пленок, керамических изделий и др. Важным параметром, определяющим эффективность применения парафиновых дисперсий в качестве гидрофобизирующих и антиадгезионных добавок, является размер частиц, а точнее – распределение частиц по размерам. При оценке возможности использования дисперсии в тех или иных условиях необходима информация об ее устойчивости, которая может быть получена при определении электрокинетического потенциала как меры электростатической стабилизации гидрофобных коллоидов.

В производстве полиграфических пленок и упаковочной бумаги также необходима информация о температуре плавления/кристаллизации парафинов, входящих в состав указанных дисперсий.

Материалы и методы исследования

Все используемые реактивы являлись техническими, с содержанием активного вещества 90–95%. Парафины использовались также технические, различающиеся между собой по температуре плавления, содержанию минерального масла, молекулярно-массовому распределению *n*- и *изо*-алканов. Информация о свойствах парафинов для приготовления дисперсий представлена в табл. 1.

Таблица 1

Свойства парафинов

Парафин	А	Б	В	Г
Содержание минерального масла, % масс.	1	5	23	10
Температура плавления (ГОСТ 4255-75), °С	53	57	62	58

Для приготовления растворов эмульгаторов использовалась магнитная мешалка с подогревом IKA C-MAG HS 7, для приготовления эмульсий – лабораторный плунжерный гомогенизатор высокого давления (Homolab, Италия), снабженный реактором с механической мешалкой IKA RW 16 basic и двумя последовательно соединенными трубчатым теплообменниками из нержавеющей стали. Для измерения размеров и дзета-потенциала частиц, а также для определения температурной зависимости интенсивности рассеянного света использовался прибор динамического рассеяния света Photocor Compact-Z (Россия). Измерение размеров частиц методом лазерной дифракции проводили на приборе Beckman Coulter LS 230 (с приставкой Small Volume Module).

Методика приготовления эмульсий

Готовился отдельно водный раствор эмульгаторов/стабилизаторов с температурой 70–75 °С; в реакторе к нему добавлялся расплавленный парафин или смесь парафинов; после перемешивания и получения однородной смеси грубая эмульсия пропусклась через плунжерный гомогенизатор в один полный цикл; на втором цикле горячая эмульсия подавалась на теплообменники со ступенчатым охлаждением: первая ступень от 75 °С до 45 °С, вторая – от 45 °С до 25 °С. Информация о компонентном составе парафиновых дисперсий представлена в табл. 2.

Таблица 2

Компонентный состав парафиновых дисперсий

Компонент	Парафиновая дисперсия, состав в % масс.							
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8
Лигносульфат техн.	0	0	0	2,0	0	0	0	0
Диспергатор ¹	0	0	0	0	3–10	0	0	0
Катионный ПАВ	0	0	0	0	0	0	2.8	0
Анионный ПАВ ²	3,0	1–2	2–3	0	0	2–3	0	7–8
Гидроксид натрия	0	0	0	0,1	0	0	0	0
Неионогенный ПАВ №1 ³	0	1–3	0	0	0	1–3	0	1–3
Неионогенный ПАВ №2 ⁴	0	0	0	0	0	1–3	0	0
Коллоидный стабилизатор	0	0	0	0,5–1	0	0	0	0
АлкилАрилСульфокислота	0	0	0,5–1	0	0	0	0	0
Регулятор вязкости	1–3	1–3	0	0	0	2–4	0	0
Парафин А	55–56	56–58	46–48	0	44–46	44–46	0	0

Парафин Б	0	0	0	10–12	0	0	16–18	40–42
Парафин В	0	0	0	10–12	0	0	40–42	0
Парафин Г	0	0	0	28–30	0	0	0	0
Вода	До 100	До 100	До 100	До 100	До 100	До 100	До 100	До 100

Примечание:

¹ Анионактивное поверхностно-активное вещество (ПАВ), блок-сополимер

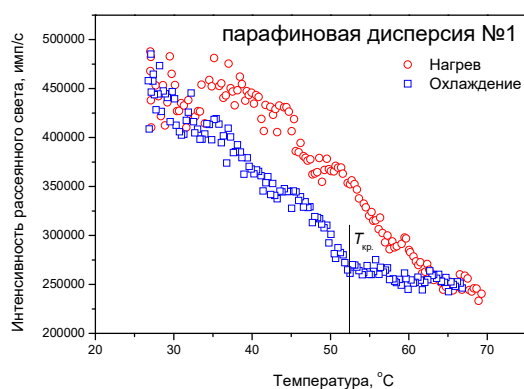
² Соли жирных кислот и органических/неорганических оснований

³ Этоксильированные насыщенные спирты $C_{16}-C_{18}$;

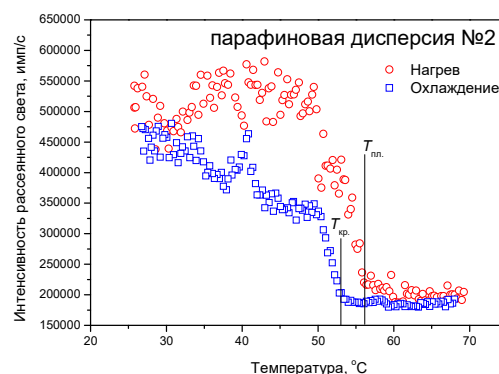
⁴ Этоксильированные насыщенные спирты $C_{10}-C_{12}$.

Результаты и их обсуждение

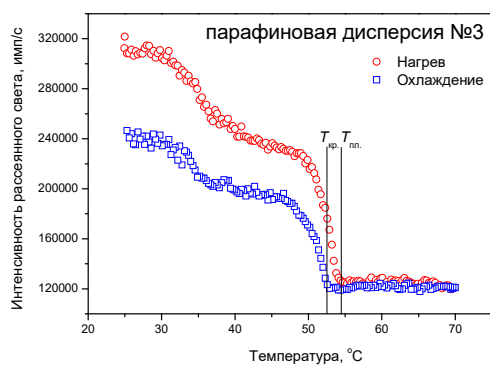
На рис. 1 представлены температурные зависимости интенсивности рассеянного света, измеренные на исследованных коммерческих образцах парафиновых дисперсий.



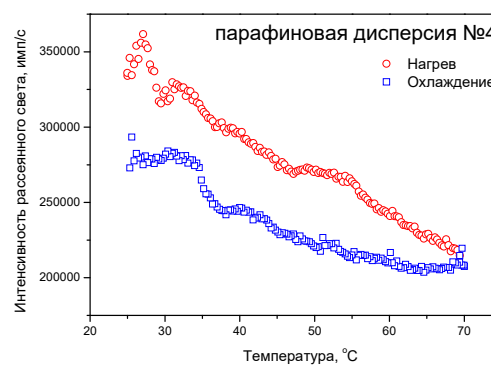
1.1



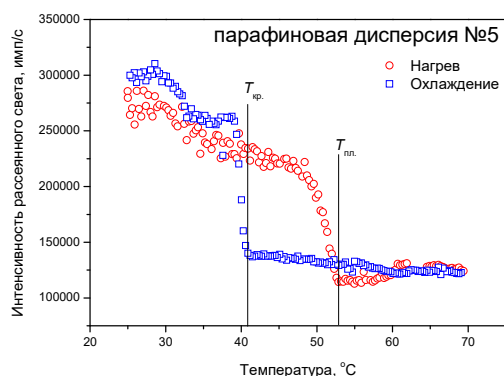
1.2



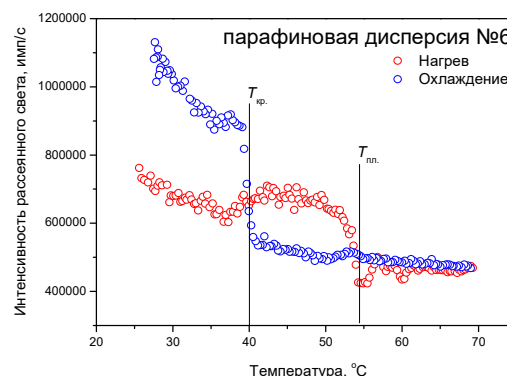
1.3



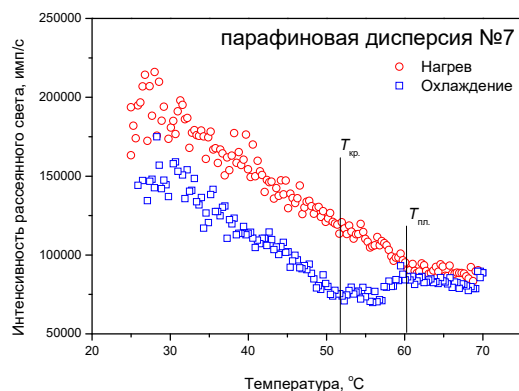
1.4



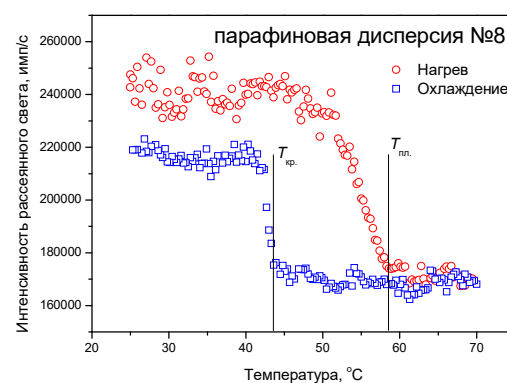
1.5



1.6



1.7



1.8

Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности рассеянного света при нагреве и охлаждении для исследованных образцов коммерческих эмульсий

Как видно из рис. 1, температурные зависимости интенсивности рассеянного света имеют разный вид для разных дисперсий. Из предыдущих работ авторов [1–3] был сделан вывод, что в устойчивых водных дисперсиях изменения их оптических свойств, например, изменение интенсивности рассеянного света, будут происходить при структурных или фазовых переходах дисперсной фазы. Таким образом, можно определить температуры фазовых переходов в исследуемых дисперсиях по существенным изменениям температурных зависимостей рассеяния света. На рис. 1 для всех исследованных дисперсий указаны определенные авторами температуры плавления и кристаллизации. Измеренные характеристики парафиновых дисперсий представлены в табл. 3.

Таблица 3

Измеренные характеристики парафиновых дисперсий

Номер парафиновой дисперсии	Характерный радиус частиц, нм	Дзета-потенциал, мВ	Температура плавления, °С	Температура начала кристаллизации, °С	$(T_{пл.} - T_{кр.})/T_{пл.}$
1	120	-44	—	52,5	—
2	140	-46	56	53	0,009
3	115	-20	54	52,5	0,005
4	130 и 400	-38	>70	>70	—
5	120	-25	52,5	41	0,035
6	130 и 500	-28	54	40	0,043
7	130 и 450	-10	60,5	52	0,025
8	95	-4	58,5	43,5	0,045

Для образцов №1–3 наблюдается совпадение с точностью до 1% температуры кристаллизации, найденной из температурной зависимости интенсивности рассеянного света, с температурой плавления исходного парафина (определенной по ГОСТ 4255-75). Для этих же образцов расхождение между температурой плавления и кристаллизации, найденных из указанных зависимостей (см. табл. 3), составляет не более 5%. Для образцов №5–8 наблюдается совпадение только температуры плавления, в то время как между температурой кристаллизации и плавления данных образцов существует определенный «гистерезис», объяснение которого требует проведения дополнительных исследований. Таким образом, исследование температурной зависимости интенсивности рассеянного света в парафиновых дисперсиях может служить основой метода «неразрушающего» контроля данных продуктов, а именно, оценки температуры плавления/кристаллизации входящего в состав дисперсии парафина.

Для образца №1 были проведены измерения распределения частиц по размерам методом анализа траекторий частиц. Определенное таким способом распределение частиц по размерам представлено на рис. 2. Из рис. 2 видно, что характерные размеры частиц в образце №1, измеренные двумя различными экспериментальными методами, хорошо сопоставимы между собой. При этом необходимо учесть, что в методе динамического рассеяния света исходный результат измерения – это распределение частиц по вкладу в

рассеяние, а в методе анализа траекторий частиц результат измерения – распределение частиц по размерам, интенсивность рассеяния для субмикронных частиц пропорциональна радиусу частицы в шестой степени ($I \sim R^6$).

Размеры частиц для всех образцов исследованных коммерческих дисперсий были также измерены методом лазерной дифракции. Результаты представлены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что измеренные дифракционным методом размеры парафиновых частиц существенно отличаются от размеров частиц, измеренных методом динамического рассеяния света и методом анализа траекторий частиц. Это может быть связано с ограничениями дифракционного метода, обусловленными как дифракционным пределом, так и тем, что при дифракции невозможно различить рассеяние от отдельных частиц и рассеяние от кластеров частиц, т.е. агломератов или агрегатов.

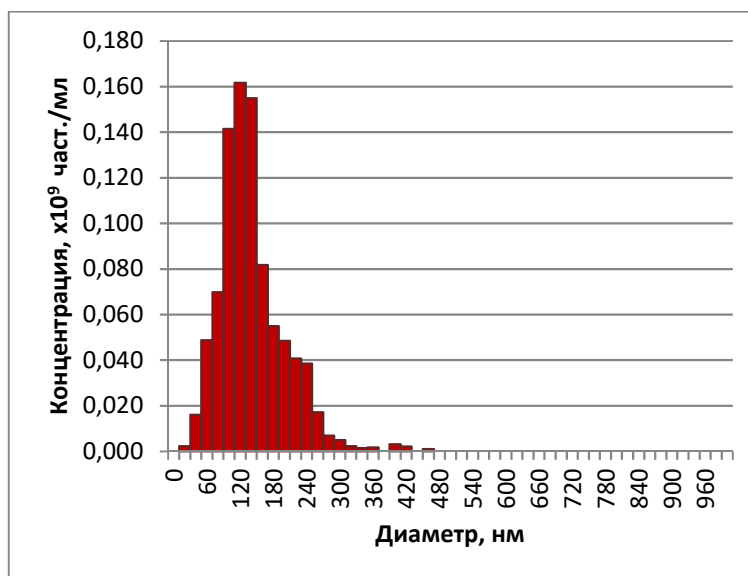
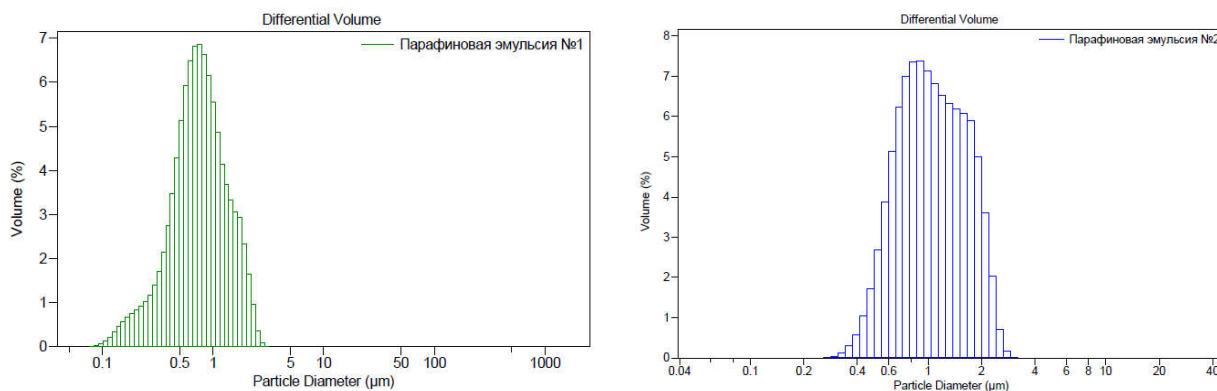


Рис. 2. Распределение частиц по размерам в образце №1, полученное методом анализа трека частиц (NTA)



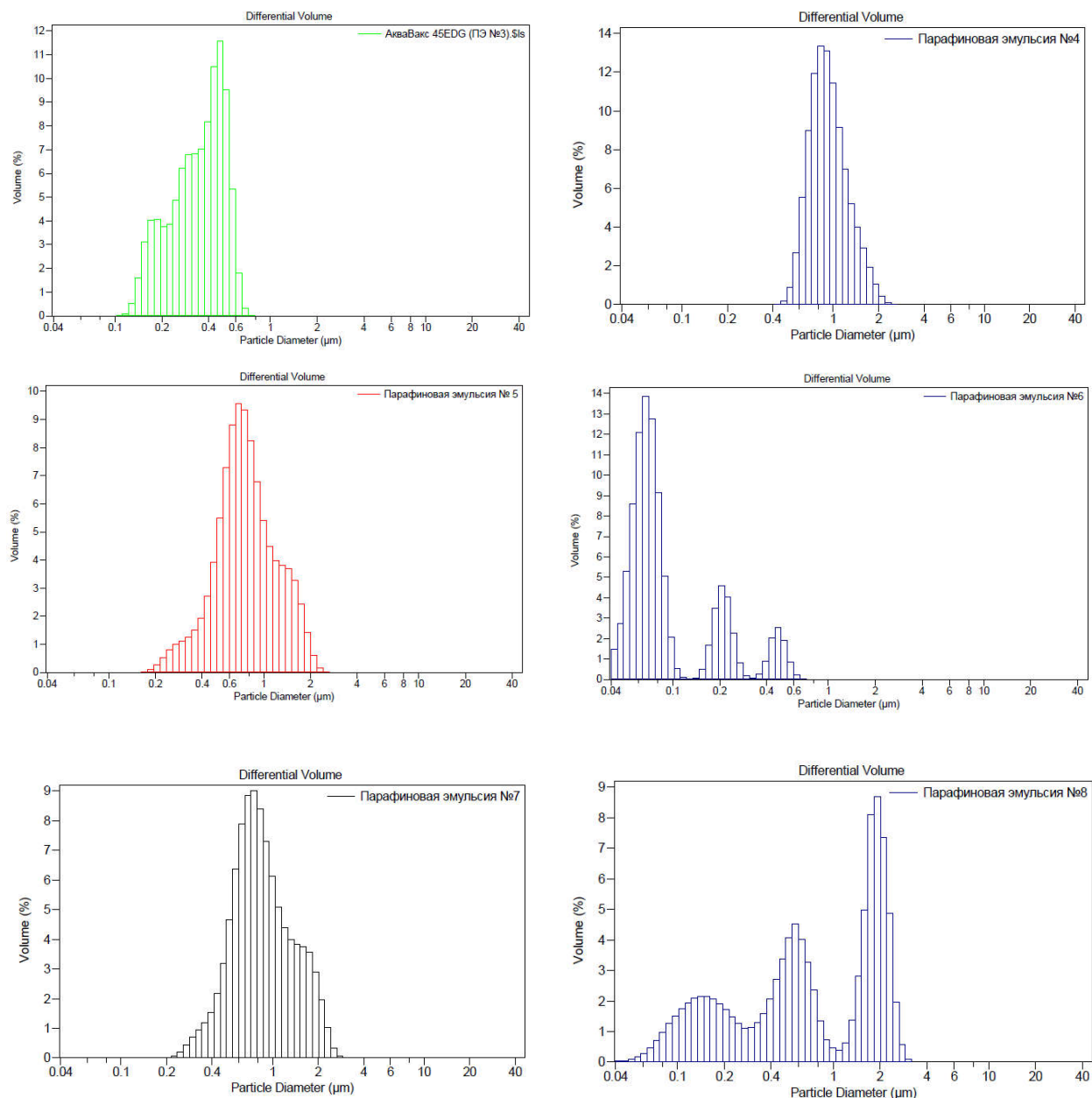


Рис. 3. Размеры парафиновых частиц в исследованных коммерческих дисперсиях, измеренные методом лазерной дифракции

Заключение

Исследование фазовых переходов в коммерческих смесях парафинов были выполнены в работе Johnson J.F. [4] методом рефрактометрии. В указанной работе из измеренных температурных зависимостей показателя преломления, как для индивидуального парафина (*n*-Octacosane), так и для смесей парафинов определены температуры плавления, кристаллизации и ротаторных фаз [5]. В данной работе авторы определили температуры плавления и кристаллизации парафинов в коммерческих

дисперсиях. Таким образом, можно сделать вывод, что предложенный авторами ранее оптический метод определения температур фазовых переходов может быть применен не только к индивидуальным парафинам, но и к сложным многокомпонентным парафиновым смесям.

В прикладном значении данный оптический метод может быть использован в качестве неразрушающего метода контроля температуры плавления парафиновой фазы коммерческих дисперсий.

Статья написана в рамках выполнения государственного задания (тема «Исследование термодинамических свойств углеводородных смесей в околокритической области и моделирование гидротермодинамических, физико-химических и геомеханических процессов в геосредах с целью повышения эффективности разработки трудноизвлекаемых запасов нефти и газа», № АААА-А16-116030110081-2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванова Д.Д., Куенская К.И., Курьяков В.Н. Исследования фазовых переходов в эмульсиях индивидуальных парафинов $C_{19}H_{40}$ и $C_{23}H_{58}$ и их смесях // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 4(185). С. 88–90.
2. Kuryakov V.N., De Sanctis Lucentini P.G., Ivanova D.D. Tricosane ($C_{23}H_{48}$) and Octacosane ($C_{28}H_{58}$) mixture phase transition insight via Light scattering techniques // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. Vol. 347. 6 p.
3. Курьяков В.Н., Иванова Д.Д. Определение температур фазовых переходов наноэмульсий парафинов оптическим методом // Технологии будущего нефтегазодобывающих регионов: Сб. ст. науч.-практ. форума Нефтяная столица. Сургут: Изд-во Сургутского гос. ун-та, 2018. С. 107–112.
4. Johnson J.F. Phase transformations in commercial paraffin waxes // Industrial & Engineering Chemistry. 1954. Vol. 46(5). P. 1046–1048.
5. Sirota E.B., King H.E., Singer D.M., Shao H.H. Rotator phases of the normal alkanes: An x-ray scattering study // The Journal of Chemical Physics. 1993. Vol. 98(7). P. 5809–5824.