

products for Donetsk coals of different genetic types by reductivity, and identifying the relationship between the yield of liquid thermochemolysis products and structure of the original coals.

In this paper, a comparative study of solids obtained during standard Semicoking, thermal filtration in the centrifugal field and soluble products of thermochemolysis for Donetsk coal of different genetic types by reductivity have been investigated by IR spectroscopy with Fourier Transform and techniques of diffuse reflection (DRIFT). Separation of the thermochemolysis products was performed by column chromatography. The first four fractions were studied by gas chromatography-mass spectrometry [2].

It was shown that thermal decomposition of the raw coals in terms of thermal filtration and semicoking leads to a significant reduction in the relative concentrations of aliphatic (2920/1580 cm^{-1}) and oxygen-containing (1640/1580 cm^{-1}) groups and increase the proportion of bridging (1250/1580 cm^{-1}) and aromatic fragments (3050/2920 cm^{-1}) in the solids. Maximum C -O / C = C relation is in nicely with a maximum strength of intermolecular interactions (1740/2920 cm^{-1}) at thermal filtration.

It was given arguments that the reactivity of coal, which is manifested in the thermochemolysis conditions, associated with the presence of carbonyl groups involved in polyconjugated system. The presence of a close correlation between the yield of soluble thermochemolysis products and ratio C = O / C = C bonds in the polar fraction of liquid thermochemolysis products. The magnitude of the correlation coefficient is 95%.

Keywords: thermochemolysis, DRIFT – spectroscopy, liquid products.

Бутузова Людмила Федоровна – д-р хим. наук, проф., зав. кафедрой химической технологии топлива, ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», 83001 г.Донецк, ул.Артема 58, раб. тел. (0622) 910-303; E-mail: ludmila.lfb@yandex.ua

Сафин Владимир Александрович – канд. хим. наук, доцент кафедры химической технологии топлива, ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет»; E-mail: Balodia@list.ru

Маринов Стефан – д-р, доцент, Институт органической химии с центром фитохимии Болгарской Академии Наук. София 1113, Ул. Акад. Г. Бончев, бл.9; Раб. тел. 3592 9606162; E-mail: stif@bas.bg

Бутузов Геннадий Николаевич – канд. хим. наук, доцент кафедры химической технологии топлива, ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет»; E-mail: ludmila.lfb@yandex.ua

Раздобудько Татьяна Андреевна – магистр кафедры химической технологии топлива, ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет»; E-mail: tati.razdobudko@gmail.com

УДК 662.74.002.5

Ю.В. Пульникова, І.Г. Крутько, канд. техн. наук, ст. наук. співроб.,
Ю.О. Широководова (ДВНЗ «Донецький національний технічний університет»)

МОЖЛИВІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ МІНЕРАЛЬНОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРІАЛУ ДЛЯ ДООЧИЩЕННЯ АМІАЧНИХ ВОД КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

В динамічних умовах визначено ступінь ефективності сорбційного очищення аміачних вод з використанням волокна МВД. Встановлено, що активація поверхні волокна збільшує сорбційну ємкість і ефективність очищення аміачних вод від смолистих речовин. Досліджено вплив температури, швидкості потоку і часу контакту аміачної води з МВД на ефективність очищення.

Ключові слова: аміачна вода, очищення, фільтр, адсорбція, мінеральне волокно МВД

Аміачні води коксохімічного виробництва складають більше 50% від загального стоку цеху вловлювання хімічних продуктів. Ці води представляють собою низькоконцентровані полідисперсні емульсії прямого типу М/В (вміст смолистих речовин 0,01-0,2%) з високою дисперсністю смолистої фази [1].

Наявність смолистих речовин в аміачних водах ускладнює експлуатацію обладнання, знижує ефективність технологічних процесів та збільшує концентрацію смоляного туману в коксовому газі. Під час переробки аміачної води з метою виділення аміаку ці речовини, розкладаючись під дією температури та пари, утворюють твердий залишок, що забиває форсунки.

Аміачні води надходять у стоки, які потім піддаються біохімічному очищенню. Необхідною умовою забезпечення ефективності біохімічного очищення (як і інших перспективних методів очищення стічних вод – адсорбцією, зворотним осмосом) є передчасне видалення зі стічної води смолистих речовин, оскільки вони практично не піддаються біологічній деструкції та оказують пагубний вплив на мікроорганізми. Вміст смолистих речовин перед біохімічним очищенням не повинен перевищувати 25-35 г/м³. До того ж, тенденцією теперішнього часу є зворотне використання стічних вод, для чого необхідне глибоке їх очищення.

Вибір методу глибокого очищення аміачних вод від смолистих речовин пов'язаний з розмірами часток смолистої фази, її складом, вимогами до якості очищеної води та іншими супутніми параметрами.

В роботах [2-4] доведено, що мінеральне волокно МВД характеризується високою сорбційною ємкістю у відношенні до ароматичних смолистих речовин, що містяться в аміачних водах.

Найбільш перспективним напрямком глибокого очищення аміачних вод від смолистих речовин є сорбційні методи з використанням мінеральних волокон. В роботі досліджено можливість використання мінерального волокна МВД для глибокого очищення аміачних вод виходячи з того, що 1) мінеральне волокно МВД отримують з дешевої сировини, тому вартість готового виробу невелика; 2) особливості поверхні волокон можуть забезпечити високу поглинаючу здатність при фільтруванні аміачних вод.

На процес адсорбції впливають: фізико-хімічні властивості адсорбенту, які полягають у здатності утримувати і накопичувати на своїй поверхні адсорбат (смолисті речовини) за рахунок адгезійної взаємодії; фізико-хімічні властивості води, які проявляються в зміні гідрофобних властивостей поверхні адсорбенту [5].

Для очищення аміачних вод сорбційними методами в промисловості використовується очистка в динамічних умовах, тобто при русі води через шар фільтруючого завантаження.

Загальноприйнятою моделлю динаміки адсорбції в нерухомому шарі є фронтальне відпрацювання шару адсорбенту. При проходженні "лобового" шару в початковий період часу концентрація речовини в потоці різко падає через поглинання його граничним шаром адсорбенту. Внаслідок підведення речовини з потоком концентрація адсорбованої речовини в лобовому шарі досягає рівноважної величини і далі не змінюється протягом всього процесу. Після насичення лобового шару адсорбція речовини з потоку в ньому припиняється, і потік проходить без зміни концентрації. Час роботи шару до насичення лобової ділянки прийнято називати періодом формування фронту адсорбції. Потім починається другий період, коли відбувається переміщення концентраційного шару з постійною швидкістю вздовж шару. Коли шар досягає виходу, речовини, що адсорбуються з'являється у фільтраті. Час роботи адсорбційної колони до появи речовини, що адсорбуються у фільтраті називається захисною дією шару [6].

Дослідження процесу сорбційного очищення здійснювалося на установці, що складалася з напорного баку, колонки, яка заповнена мінеральним волокном МВД, та приймача; у якості сорбенту для усунення забруднювачів (смолистих речовин) застосовувалося МВД.

Геометричні параметри колонки:

- висота колонки $H_{\max} = 42,5$ см;
- висота шару завантаження $H_z = 22,5$ см;
- діаметр колонки $d = 3,8$ см.

Загрузка колонки:

- маса волокна $m = 13,7$ г;
- об'єм загрузки $2,55 \cdot 10^{-4}$ м³;
- щільність завантаження $53,7$ кг/м³

Для досліджень використовували надсмольну воду коксохімічного заводу з концентрацією смолистих речовин 228–1216 мг/л. В результаті фільтрування проб надсмольної води через шар завантаження МВД були отримані експериментальні дані, які представлені нижче (табл.1).

Таблиця 1. Результати дослідження процесу сорбції смолистих речовин на МВД в динамічних умовах (швидкість потоку 5 м/год, температура аміачної води 60°C)

№ проби	Вихідний вміст смолистих речовин, мг/л	Об'єм надсмольної води, л	$C_{\text{смі}}$, мг/л	Ступінь очищення, ф, %	Маса смолистих речовин в волокні, мг/г волокна
1	228	4	37	84	56
2	228	9	68	70	114
3	819	14	96	88	378
4	724	19	89	87	609
5	1216	24	86	93	981

Отримані експериментальні та розрахункові дані показують, що в міру збільшення ступеня насичення волокна після 9 л пропущеної надсмольної води концентрація смолистих речовин збільшилася в 1,8 рази від початкового значення (після 4 л), тобто мається різке проскакування смолистих речовин. При подальшому пропусканні проб надсмольної води кількість забруднюючих речовин у фільтраті збільшувалася і досягла наступних значень: 87–93 мг/л.

Таким чином, в процесі очистки волокно продовжує насичуватися смолистими речовинами, але подальше повне насичення недоцільно, тому що одержувані концентрації забруднюючих смолистих речовин на виході не задовольняють достатньою мірою очищення в динамічних умовах. Тому надалі необхідне здійснення регенерації фільтруючого завантаження.

Для відновлення фільтруючої здатності волокна рекомендується регенерація використовуваного сорбенту, яку виконували шляхом багаторазової промивки волокна сирим бензолом. Після здійснення даної процедури відбулася активація поверхні волокна. При цьому раніше частково гідрофільна поверхня сорбенту стала повністю гідрофобною, оскільки при промиванні ароматичними розчинниками сталося витіснення молекул води з поверхні адсорбенту. Були отримані експериментальні дані на активованому волокні, які наведені у таблиці 2.

Таблиця 2. Результати дослідження процесу сорбції смолистих речовин на активованому МВД в динамічних умовах (швидкість потоку 5 м/год, температура аміачної води 60°C)

№ проби	Вих. вміст смолистих речовин, мг/л	Об'єм аміачної води, л	$C_{\text{смі}}$, мг/л	Ступінь очищення, Φ , %
1	1128	4	3,7	99,7
2		9	4,5	99,6
3	729	14	8,5	98,8
4		19	15	97,9
5		24	23	96,7

Як видно з вищенаведеної таблиці 2, концентрації смолистих речовин на виході мають низькі значення і задовольняють в достатній мірі очищенню надсмольної води. Таким чином, отримані експериментальні дані свідчать про різке збільшення адсорбційної здатності активованого волокна, що використовується. На рисунку 1 представлена порівняльна залежність концентрацій смолистих речовин від об'єму пропущеної аміачної води на МВД і на активованому МВД у вигляді стовпчастої діаграми.

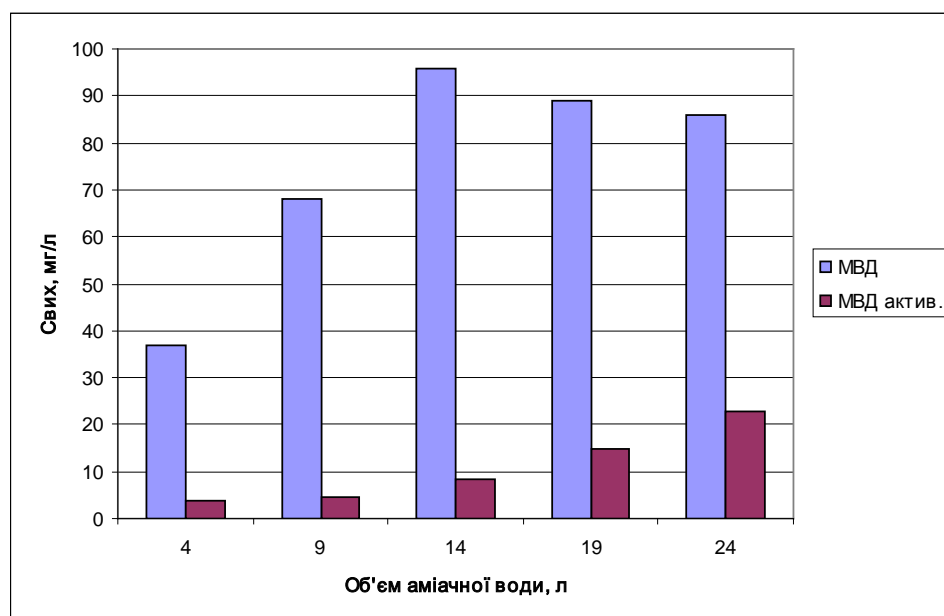


Рис.1. Залежність концентрацій смолистих речовин від об'єму пропущеної аміачної води

З графіка (рис. 1) видно, що ефективність очищення на активованому МВД набагато більше. Наприклад, після 4 л пропущеної аміачної води концентрація смолистих речовин після очищення на активованому МВД в 10 разів менше, а після 24 л — у 4 рази менше. Такі результати можна пояснити тим, що після активації сорбенту різко зросли адгезійні властивості волокна за рахунок зменшення гідрофільності поверхні.

На наступному етапі вивчали вплив температури і швидкості потоку на процес адсорбції смолистих речовин в динамічних умовах. Експериментальні дані, що відображають даний вплив, представлені в таблиці 3.

Таблиця 3. Вивчення впливу температури і швидкості потоку на процес очищення аміачних вод

№ проби	Вихідний вміст смолистих речовин, мг/л	Швидкість потоку, u , м/год	Температура, $t^{\circ}\text{C}$	$C_{\text{вих}}$, мг/л	ϕ , %
1	734	5	30	59	92,0
2		10		115	84,3
3		15		170	76,8
4	760	5	40	51	93,3
5		10		88	88,4
6		15		135	82,2
7		5	50	42	94,5
8		10		64	91,6
9		15		88	88,4
10		5	60	34	95,5
11		10		47	93,8
12		15		60	92,1

Внаслідок зменшення швидкості пропускання проби аміачної води з 15 до 5 м/год збільшується ефективність процесу очищення. Слід зазначити, що зі збільшенням температури вплив швидкості потоку на ефективність очистки послаблюється, так при 60°C при збільшенні швидкості потоку з 5 до 15 м/год. концентрація смолистих зменшується в 2 рази, а при 30°C - в 3 рази. Це пояснюється тим, що при підвищенні температури зменшується поверхневий натяг, зменшується в'язкість і збільшується змочування, що забезпечує поліпшення адгезії. Тобто відбувається повноцінний процес адсорбції.

З підвищенням температури з 30 до 60°C збільшується ступінь очищення аміачних вод від смолистих речовин на 3,5-15,3%.

На графіку (рис. 2) показана залежність концентрації смолистих речовин у фільтраті від швидкості аміачної води, що пропускається.

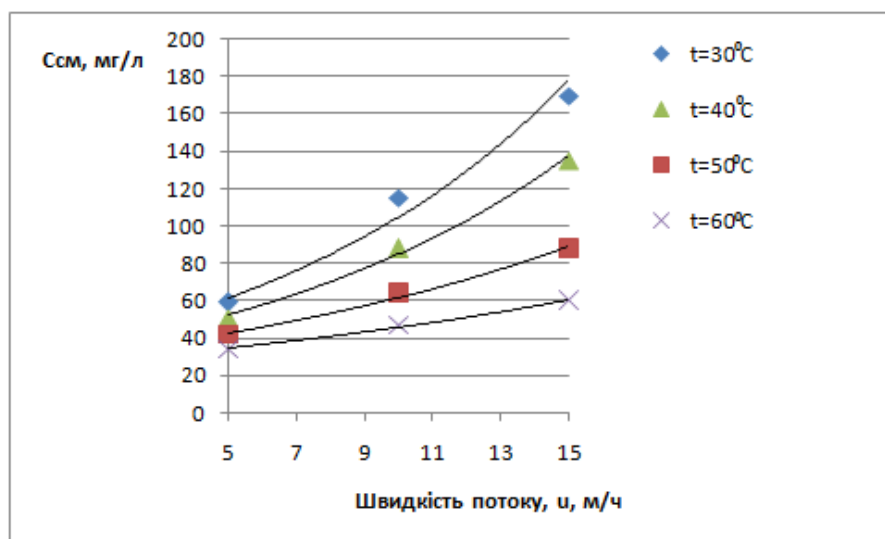


Рис. 2. Графік залежності концентрації смолистих речовин від швидкості аміачної води при різних значеннях температури потоку

Дослідження впливу температури та швидкості потоку на ефективність адсорбції смолистих речовин з аміачних вод показало, що максимальний ступінь очистки аміачних вод спостерігається за умов: $u = 5$ м/год, $t = 60^\circ\text{C}$.

На процес адсорбції смолистих речовин впливає також час контакту з адсорбентом.

Час контакту з адсорбентом визначається за наступною формулою:

$$\tau = \frac{H_3}{u}, \quad (1)$$

де H_3 — висота шару завантаження, м; u — швидкість потоку, м/год.

Використовуючи багатоступеневу фільтруючу установку, що складається з 3 або 4 колонок визначили вплив часу контакту аміачної води з МВД на концентрацію смолистих речовин у фільтраті і на ефективність очищення. Лінійна швидкість пропускання при проведенні дослідів 5 м/год., температура надсмольної води 60°C . Результати експериментів представлені в таблиці 4.

Таблиця 4. Результати дослідження впливу часу контакту з активованим МВД на процес сорбції смолистих речовин

№ проби	Вихідний вміст смолистих речовин, мг/л	Час контакту τ , хв.	$C_{\text{вих}}$, мг/л	ϕ , %
1	801	1,0	33	95,9
2		2,7	22	97,2
3		5,4	7	99,1
4		8,1	6	99,2
5		10,8	2	99,8

На рис.3 представлена залежність концентрації смолистих речовин на виході з колонки від часу контакту з МВД.

Графік (рис. 3) показує, що при збільшенні часу контакту з адсорбентом спостерігається позитивна динаміка очищення аміачних вод. Ступінь очищення досягає 99,8%.

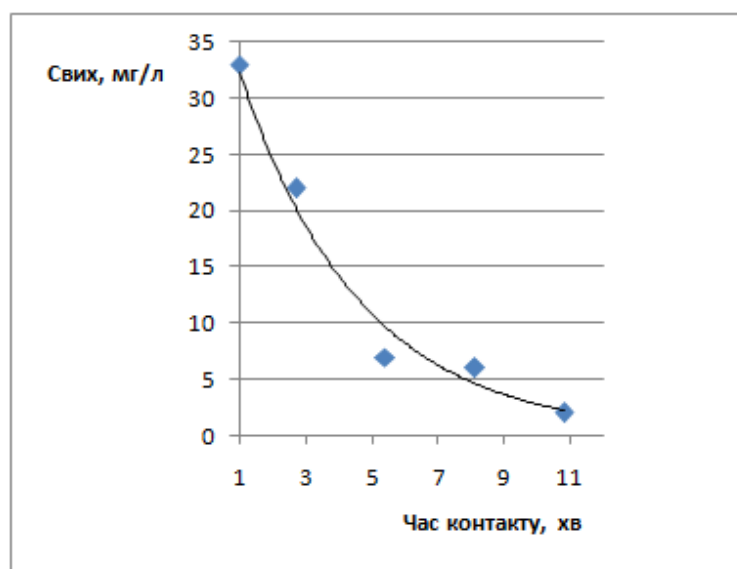


Рис. 3. Графік залежності концентрації смолистих речовин від часу контакту з МВД

Це свідчить про перспективність застосування на виробництві багатоступеневого очищення, що дозволяє очистити аміачну воду до концентрації смолистих речовин 3-4 мг/л без використання будь-яких реагентів.

Отже, в динамічних умовах ступінь очищення аміачних вод від смолистих речовин з використанням волокна МВД в середньому складає 70–93%. Активація поверхні волокна збільшує сорбційну ємкість і ефективність очищення аміачних вод від смолистих речовин до 96,7–99,7%.

Таким чином, виконані дослідження показали високу ефективність активованого мінерального волокна МВД для доочищення аміачних вод від домішок смолистих речовин.

Список використаної літератури

1. Крутько І.Г. Визначення характеристик кам'яновугільних водних емульсій високотемпературного піролізу вугільної шихти// І.Г.Крутько, Ю.В.Пульникова // Углекимический журнал. — Харьков: УХИН, 2011. — № 1-2. — С. 75–81.
2. Крутько І.Г. Мінеральний волокнистий матеріал як коалесцюючий елемент водних кам'яновугільних емульсій/ І.Г.Крутько, Ю.В.Пульникова // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2011. — Вип. 17(187). — С. 123–126.
3. Крутько І.Г. Коалесценція водних кам'яновугільних емульсій на мінеральних волокнистих матеріалах/ І.Г.Крутько, Ю.В.Пульникова // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2012. — Вип. 19(199). — С. 138–142.
4. Krutko I.G. Intensification of gravitational method of ammoniac waters purification from coal tar impurities / I.G.Krutko, Yu.V.Pulnikova // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2013. — Вип. 1(20). — С. 152–158.
5. Щукин Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. — М.: Высшая школа, 1992. — 447 с.
6. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т.М. Левченко [и др.]. — М.: Химия, 1983. — 288 с.

Надійшла до редколегії 22.01.2014.

Ю.В.Пульникова, І.Г.Крутько, Ю.А. Широкогорова ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ДООЧИСТКИ АММИАЧНЫХ ВОД КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

В динамических условиях определена степень эффективности сорбционной очистки аммиачных вод с использованием волокна МВД. Установлено, что активация поверхности волокна увеличивает сорбционную емкость и эффективность очистки аммиачных вод от смолистых веществ. Исследовано влияние температуры, скорости потока и времени контакта аммиачной воды с МВД на эффективность очистки.

Ключевые слова: аммиачная вода, очистка, фильтр, адсорбция, минеральное волокно МВД

Yu.V.Pulnikova, I.G. Krutko, Yu.A. Shirokorodova POSSIBILITY OF USE THE MINERAL FIBER MATERIAL FOR DEEP PURIFICATION OF AMMONIAC WATERS OF COKE PRODUCTION

Ammoniac waters of coke production are made up more than 50% of total effluent of catching chemical products department. These waters are low concentrated polydisperse emulsions of direct O/W type (amount of tars and oils 0.01 - 0.2%) with high dispersity of tar phase.

The presence of tars and oils in ammoniac waters complicates their further processing, reduces the effectiveness of technological processes. Tars and oils from ammoniac water then flow to biochemical plant and have a negative influence on process of their purification by means of microorganisms. The content of tar substances before biochemical purification should not exceed 25-35 g/m³.

The most promising way of ammoniac waters deep purification from tar substances are sorption methods by means of mineral fibers.

In dynamic conditions, the purification degree of ammoniac waters from tar substances by means of fiber MFD is 70–93%. Activating the fiber surface increases the sorption capacity and effectiveness of ammoniac waters purification from tar substances up to 96,7–99,7%.

Investigation of temperature influence and flow rate on the adsorption efficiency of tar substances from ammoniac waters showed that the maximum purification degree occurs under conditions : $u = 5 \text{ m/h}$, $t = 60^\circ\text{C}$.

By increasing the contact time with adsorbent , a positive dynamics of ammoniac waters purification is observed. The degree of purification is 99,8%. This indicates on promising applications in production of multi-level purification, which allows to purify the ammoniac waters up to a concentration of tar substances 3-4 mg /l without any reagents.

Thus, studies performed have shown high efficiency of activated mineral fiber MFD for deep purification of ammoniac waters from impurities of tar substances.

Keywords: ammoniac water, purification, filter, adsorption, mineral fiber material MFD

Крутько Ирина Григорьевна – канд. техн. наук, ст. наук. сотр., доцент кафедри «Химическая технология топлива», ГБУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: techlab@ukr.net

Пульникова Юлия Викторовна – ассистент кафедри «Химическая технология топлива», ГБУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: yulya_karpovich@mail.ru

Широкородова Юлия Александровна – магистр кафедри «Химическая технология топлива», ГБУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: yulia.shirokorodova@mail.ru

УДК 661.8

Крутько І.Г., канд. техн. наук, ст. наук. співроб., **Каулін В.Ю.**, **Явір К.Б.** (ДВНЗ «Донецький національний університет»), **Сацюк К.О.** (НПО «Технодон»)

ВПЛИВ АНТИОКСИДАНТІВ – ДОНОРІВ ВОДНЮ – НА ТЕРМОСТАБІЛЬНІСТЬ ПЕКОКОМПЗИТУ

Кам'яновугільний пек – унікальний продукт, що має набір властивостей, притаманний полімерам. Модифікація кам'яновугільного пеку полівінілхлоридом дозволила отримати новий композиційний матеріал – пекокомпозит, на основі якого можуть бути отримані різні конструкційні вироби.

При отриманні та переробці пекокомпозиту в умовах підвищених температур відбувається його старіння. Для інгібування термоокислювальних процесів у пекокомпозиті були обрані антиоксиданти: ірганокс-1010 та меламін.

Дослідження показали, що добавка ірганоксу інтенсифікує процеси розкладання пекокомпозита. Меламін практично не впливає на втрату маси пекокомпозиту. Однак відхилення втрати маси від адитивності в бік зменшення вказує на те, що в системі протікають термохімічні перетворення.

Використання ірганоксу в комплексі з меламіном показало, що найменша втрата маси пекокомпозиту відбувається при вмісті меламіну – 2%, ірганоксу - 4%. Таким чином, суміш антиоксидантів меламіну та ірганоксу при оптимальному співвідношенні уповільнює швидкість реакцій деструкції, які супроводжуються утворенням низькомолекулярних сполук.

Ключові слова: кам'яновугільний пек, пекокомпозит, термоокислення, деструкція, втрата маси, стабілізатор, ірганокс, меламін.

Конструкційні композиційні полімерні матеріали – одні з найрозповсюдженіших матеріалів сучасності. Основу полімерної матриці цих матеріалів складають різні полімери. Виробництво полімерів – складний процес, що визначає їх велику вартість. Враховуючи високий попит на полімерні композити, пошук більш дешевих полімерних матеріалів є вельми актуальним на сучасному етапі.

Кам'яновугільний пек – унікальний продукт, що має набір властивостей, притаманний полімерам. Кам'яновугільний пек дешевше класичних полімерів,