

10. Бутузова Л.Ф., Маринов С., Турчанина О.Н., Исаева Л.Н., Маценко Г.П. Петрографическая и химическая характеристика углей Донбасса маловосстановленного и восстановленного типов // Наукові праці ДонНТУ. Серія:Хімія і хімічна технологія, 2002. — Вип. 44. — С. 75–79.

11. Butuzova L., Turchanina O., Isaeva L., Matcenko G. Effect of the coal genetic type on the pyrolysis products composition and structure // Proc. 9th Coal Geology Conf. – Prague (Czech Republic), 2001. — P. 4.

12. ГОСТ 17621-72 «Метод определения выхода жидкоподвижных продуктов из пластической массы угля».

© Маковский Р.В., Бутузова Л.Ф., Маринов С.,
Сафин В.А., Наливкина А.О., 2010

Поступила в редакцию 20.10.2009 г.

УДК 662.74.002.5

Крутько І.Г., Пульникова Ю.В. (ДонНТУ)

КОМПОНЕНТНИЙ СКЛАД СМОЛИСТОЇ ДИСПЕРСНОЇ ФАЗИ ВОДНИХ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИХ ЕМУЛЬСІЙ

Визначено компонентний склад смолистої дисперсної фази аміачних вод процесу коксування вугільної шихти (конденсату ПГХ, надсмольної води газозбірничового циклу). Показано, що смолиста дисперсна фаза складається переважно з ароматичних вуглеводнів, що оказують суттєвий вплив на стійкість кам'яновугільних емульсій. Знання складу смолистої фази водних кам'яновугільних емульсій відіграє суттєву роль в уявленні про дисперсність цих емульсій, що в свою чергу є вихідним пунктом для підбору матеріалів та апаратури для укрупнення часток смол та масел з метою їх легшого осадження у відстійниках.

Ключові слова: кам'яновугільні емульсії, дисперсна фаза, хроматограма, екстракція, ароматичні вуглеводні, агрегативна стійкість.

Аміачні води, що утворюються під час коксування вугільної шихти: конденсат первинних газових холодильників (ПГХ) та надсмольна вода, містять значну кількість смол та масел в диспергованому стані (розмір часток 1-50 мкм) [1]. Ці води відносяться до ліофобних низькоконцентрованих (розбавлених) емульсій прямого типу М/В (концентрація смол та масел — 0,01–0,2%).

Емульсії — це дисперсні системи двох рідин, що не розчинні чи мало розчинні одна в одній, одна з яких диспергована в іншій у вигляді мілких крапель (глобул) [2–3].

Ліофобні системи утворюються в результаті диспергування та конденсації з пересиченням (примусове утворення гетерогенної вільнодисперсної системи). Ліофобні системи мають надлишок поверхневої енергії, якщо остання не скомпенсована дією стабілізатору. Низькоконцентровані емульсії більш стійкі, тому вірогідність зіткнення двох часток мала.

Надсмольна вода, що утворюється при охолодженні прямого коксового газу, поглинає аміак, вуглекислий газ, сірководень, ціаністий водень, а також феноли, піридинові основи та смоли й масла, що містяться в ньому.

Більшість сполук кислого характеру у воді утворює з аміаком солі. Хімічний склад дисперсійного середовища характеризується вмістом у ньому

аміаку загального і леткого, кислот, основ — приблизний солевміст складає 35–45 г/л. Дисперсна фаза містить смоли, легкі масла, нафталін і ін. (вміст смол та масел — 0,3–2,2 г/л) [7].

Зв'язаний аміак накопичується переважно у надсмольній воді циклу газозбірників (8–12 г/л), що пояснюється переходом частини сірководню в окислені форми — елементарну сірку і її двоокис, які у присутності аміаку і ціаністого водню утворюють тіосульфат, сульфат, сульфід, роданід амонію.

Конденсат, що утворюється при охолодженні газу у первинних холодильниках шляхом конденсації, містить переважно леткий аміак, концентрація якого залежить від вмісту аміаку у коксовому газі і температури конденсату (6–10 г/л). При охолодженні коксового газу до 25–35°C у газовий конденсат переходить 10–30% загальних ресурсів аміаку. При цьому зміст зв'язаного аміаку у ньому невеликий (0,3–0,6 г/л) і обумовлений головним чином віднесенням бризк води з газозбірника.

Визначення компонентного складу смолистої фази аміачних вод процесу високотемпературного коксування вугілля (надсмольної води газозбірникового циклу, конденсату ПГХ) має велике значення. Від складу дисперсної смолистої фази залежать властивості емульсії (перш за все, стійкість та можливість руйнування). А очищення стічних вод неможливе без видалення смолистої дисперсної фази. Тому постає задача знайти її компонентний склад.

Кількість смолистих речовин в аміачних водах визначають екстракційним методом [3, 6]. Сутність методу полягає в екстракції смолистих речовин з води чотирьоххлористим вуглецем (CCl_4) та вимірюванні оптичної щільності отриманого екстракту. Цим методом можна визначити тільки кількість смолистих речовин.

Для вивчення компонентного складу смолистої фази найбільш доцільним є хроматографічний метод [4–6]. Сутність хроматографічного визначення полягає в прямому визначенні компонентів за взваженою кількістю стандартної речовини (ацетофенону) шляхом порівняння параметрів хроматографічного піку компоненту та стандартної речовини (ацетофенону).

Хроматографічний аналіз проби проводять за наступних умов (табл. 1).

Таблиця 1. Умови хроматографічного аналізу аміачних вод (детектор — полум'яно-іонізаційний)

№ п/п	Параметри	Чисельні значення
1	Температура термостату колонок, °C:	
	початкова	90
	кінцева	225
2	Швидкість програмування температури, °C/хв.	4–6
3	Температура випарювача, °C	250
4	Температура детектору, °C	250
5	Об'ємна витрата газу-носія, см ³ /хв.	40–45
6	Об'ємна витрата водню, см ³ /хв.	40–60
7	Об'ємна витрата повітря, см ³ /хв.	300
8	Швидкість діаграмної стрічки, мм/год.	600
9	Об'єм проби, мкл	0,1–0,5

Методика аналізу полягає в наступному. Певний об'єм аміачної води екстрагують гексаном чи толуолом, а екстракт направляють на хроматографічний аналіз, згідно результатів якого аналізували компонентний склад дисперсної фази. Аналіз показав, що смолиста фаза є багатокомпонентною (табл.2).

Таблица 2. Компонентний склад смолистої фази аміачних вод

Компоненти	Конденсат ПГХ		Надсмольна вода газозбірничового циклу	
	Вміст, мг/л	Вміст, %	Вміст, мг/л	Вміст, %
Бензолні вуглеводні, в т.ч.				
Бензол	55	2,6	102	12,6
Толуол	725	34,3	125	15,4
М- та О-ксилоли	77	3,6	16	1,9
Стирол	16	0,8	-	-
3-метилбензол	32	1,5	71	8,8
	905	42,8	314	38,7
Нафталін та гомологи, в т.ч.				
Нафталін	196	9,3	75	9,2
Тіонафтен	1	0,05	-	-
α- та β-метилнафталіни	110	5,2	177	21,8
Диметилнафталін	7	0,3	10	1,2
	314	14,8	262	32,2
Важкі ароматичні вуглеводні, в т.ч.				
Інден	101	4,8	11	1,4
Дифеніл	217	10,3	132	16,2
Аценафтен	140	6,6	14	1,7
Аценафтилен	20	0,9	1,5	0,2
Дифеніленоксид	165	7,8	20	2,5
Флуорен+індол	141	6,6	52	6,4
Дифеніленсульфід	16	0,8	-	-
Фенантрен+антрацен	97	4,6	6	0,7
	897	42,4	236,5	29,1
Всього	2116	100	812,5	100

Типова хроматограма екстракту смолистих речовин аміачної води представлена на рисунку 1.

Згідно отриманих хроматограм (рис.1), смолиста фаза містить переважно ароматичні вуглеводні: бензол та його гомологи, нафталін та його гомологи, дифеніл, диметилнафталін, аценафтен, аценафтилен, флуорен, індол, фенатрен, антрацен, сірко- та кисеньвмісні ароматичні сполуки.

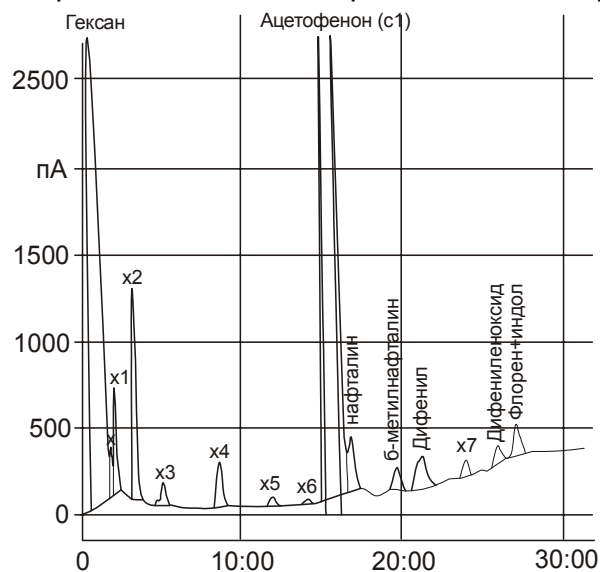


Рис.1. Типова хроматограма екстракту смолистих речовин, виділених з аміачної води: 1 – бензол; 2 – толуол; 3 – м-ксилол; 4 – 3-метилбензол; 5 – інден; 6 – не ідентифікований; 7 – аценафтен

Якщо порівняти склад смолистої фази надсмольної води газозбірничового циклу та конденсату ПГХ, то компонентний склад їх однаковий. Відмінність лише у кількості компонентів. В конденсаті ПГХ більше бензолу та його гомологів (42,8% проти 38,7%). В надсмольній воді вміст нафталіну та гомологів значно більше (32,2% проти 14,8%).

Смолисті речовини в водах коксохімічних виробництв за прийнятою в наш час термінологією при їх аналізі відносять до нафтопродуктів. Однак за своїм складом кам'яновугільні смоли та масла значно відрізняються від нафтопродуктів [7]. Як показали

дослідження, вони складаються переважно з ароматичних вуглеводнів, у той час як звичайні нафтопродукти — це суміш переважно аліфатичних, аліциклічних та в меншій мірі ароматичних вуглеводнів.

Ароматичні вуглеводні мають «приховану» полярність, що обумовлює близькість компонентів смолистої фази до полярних молекул води. Та, як наслідок цього, на коксохімічних підприємствах утворюються більш стійкі смолоемulsionні аміачні води, що відрізняються високим ступенем дисперсності [7].

Як відомо, склад емульсії визначає її дисперсність. А дисперсність відіграє чи не найважливішу роль у швидкості розділення емульсій (смоли та масла можуть бути розчиненими у воді або плавати в ній). Більша частина аміачних вод містить частки смол та масел розміром 1–10 мкм [1]. Швидкість осідання таких часток дуже мала. Згідно формули Стокса швидкість переміщення взважених часток пропорційна квадрату їх діаметру [8].

Визначення смолистих речовин в надсмольній воді газозбірникового циклу за допомогою методу екстракції чотирьоххлористим вуглецем показало, що він занижує результат. Кількість смолистих речовин в 2–3 рази менше їх кількості, визначеної за допомогою хроматографічного методу. Екстракційним методом можна визначити тільки частину ароматичних вуглеводнів, та він не дає точного компонентного складу смолистих речовин.

Одними з основних факторів, що забезпечують стійкість кам'яновугільної емульсії (при збереженні розміру поверхні), будуть ті, що знижують поверхневий натяг, оскільки рушійною силою коагуляції є надлишкова поверхнева енергія. Чим менше поверхневий натяг, тим ближче система до термодинамічно стійкої.

Дисперсійне середовище, аміачна вода, має поверхневий натяг при 20°C — 66 ерг/см², при 80°C — 59 ерг/см². Ароматичні вуглеводні характеризуються низьким поверхневим натягом: бензол та його гомологи (20°C) — 28–30 ерг/см², при 80°C — 20–22 ерг/см²; нафталін при 80°C — 32 ерг/см².

Зменшення міжфазного натягу може відбуватися внаслідок виникнення подвійного електричного шару на поверхні часток та адсорбційно-сольватного бар'єру та сольватації. Навколо дисперсних часток смол утворюються сольватні оболонки, що перешкоджають зближенню їх одне з одним.

Агрегативна стійкість водних кам'яновугільних емульсій забезпечується кількома факторами одночасно. Висока стійкість таких емульсій спостерігається при сукупності дії термодинамічних та кінетичних факторів, коли наряду зі зниженням міжфазного натягу проявляються структурно-механічні властивості прошарків між частинками.

Таким чином, знання складу смолистої фази водних кам'яновугільних емульсій відіграє суттєву роль в уявленні про дисперсність цих емульсій, що в свою чергу є вихідним пунктом для підбору матеріалів та апаратури для укрупнення часток смол та масел з метою їх легшого осадження у відстійниках.

Література

1. Крутько І.Г., Пульникова Ю.В. Дисперсний склад смолистих речовин аміачних вод процесу коксування вугілля// Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія та хімічна технологія, 2009. — №13(152). — С. 99–105
2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидної хімії. Поверхностні явлення и дисперсні системи. — М.: Хімія, 1988. — 464 с.
3. Лавров І.С. Практикум по коллоидній хімії. — М. «Высшая школа», 1983. — 216 с.
4. Марич Л.І. Газовая хроматография в контроле коксохимического производства. — М. «Металлургия», 1979. — 192 с.

5. Набивач В.М., Даль В.И. Газовая хроматография коксохимических продуктов. — К.: «Техника», 1967. — 212 с.

6. Столяров Б.В., Савинов И.М., Виттенберг А.Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. — Л.: «Химия», 1979. — 286 с.

7. Крутько И.Г., Кузнецов Е.Р., Киричук А.В., Кауфман С.И., Квасов А.В., Макаренко А.В. Очистка аммиачных вод от примесей диспергированных смол и масел // Кокс и химия, 1999. — № 12. — С. 32–34

8. Адельшин А.Б., Мутин Д.И., Урмитова И.С. и др. Установка очистки нефтепромысловых сточных вод с коалесцирующими насадками: обзорная информация. — М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1983. — 40 с.

© Крутько И.Г., Пульникова Ю.В., 2010

Поступила в редакцию 21.11.2009 г.

УДК 662.741.355.

Збыковский Е. И., Голубев А. В. (ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет»)

РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР ПРИ КОНТАКТНОМ СПОСОБЕ СУХОГО ТУШЕНИЯ КОКСА В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ

Анализируется процесс теплопередачи при контактном охлаждении кокса, которое рассматривается как альтернатива традиционному сухому тушению кокса циркулирующим газом. Показано, что точные результаты может дать только численное решение, однако с достаточной степенью точности при итерационном расчете может быть применена формула, полученная при аналитическом решении задачи нестационарной теплопроводности при условиях однозначности, соответствующих рассматриваемой задаче.

Ключевые слова: сухое тушение кокса, нестационарная теплопроводность, контактное охлаждение, численное решение, аналитическое решение.

Сухое тушение кокса способно значительно повысить энергетическую эффективность коксового производства, существенно улучшить качество кокса по многим показателям, в т.ч. по таким важным как индексы CRI и CSR, уменьшить загрязнение окружающей среды [1]. За время развития сухого тушения кокса с момента выдачи первого патента в 1917 г. было предложено множество вариантов конструктивного оформления процесса. Наиболее удачным из них считается установка сухого тушения кокса (УСТК) Гипрококса. УСТК Гипрококса получили преимущественное распространение в мире. Кроме стран бывшего СССР, они построены в Японии, Германии, Пакистане, Индии, Китае, Венгрии, Бразилии и др. странах (в т.ч. по лицензиям). Способ Гипрококса основан на охлаждении кокса циркулирующим в замкнутом контуре газом. Ему, как и другим способам тушения кокса циркулирующим газом, присущ ряд серьезных недостатков: потери кокса («угар») вследствие взаимодействия с окислительными компонентами циркулирующего газа, значительные капитальные затраты, большой расход электроэнергии на циркуляцию газов, загрязнение атмосферы избытком циркулирующего газа и пылью и др. Как альтернативу можно рассматривать контактное тушение кокса в движущемся или неподвижном слое. В неподвижном слое можно тушить как