

О.В. Кіпря МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ КІНЦЕВОГО ГАЗОВОГО ХОЛОДИЛЬНИКА СПІРАЛЬНОГО ТИПУ

Запропоновано методику розрахунку спірального кінцевого газового холодильника на основі дослідних даних ПАТ «Авдіївський коксохімічний завод». Наведено переваги застосування апаратів даної конструкції.

Ключові слова: кінцевий газовий холодильник, спіральний теплообмінник, коефіцієнт теплопередачі, поверхня теплопередачі, критеріальне рівняння.

A. Kiprya HELICAL TYPE FINAL GAS COOLER DESIGN PROCEDURE

The design procedure of the helical cooler to refrigerate a coke oven gas before its delivering into the wash-oil scrubbers is suggested. It's noted that the lack of the design procedure of helical type final gas coolers in the national literature causes difficulties in the selection of device. The advantages of the using of this construction devices for the final cooling of coke oven gas, in particular, a large heat-exchange surface with relatively small dimensions of the cooler, a compactness and an easy maintenance, are suggested. It's noted that the lack of a direct contact of the gas with the cooling water allows to avoid the entering of hazardous substances into a water, such as cyanides, rhodanides, phenols, naphthalene, and also to prevent the discharge of them into the environment in case of the cooling of a water on graduation towers. The practicability of the using of this construction devices in terms of the technological and environmental aspects is demonstrated. The structure of the helical type final gas cooler and the architecture of helices are introduced. The example of the final gas cooler designing for the Avdeyevka Coke and Chemical Plant is given. The achieved dimensions and the area of surface-heat transfer are equal to the corresponding parameters of the plant device. It is shown that the designing of the helical type final gas cooler can be made on the basis of generally accepted modern concepts of the heat-transfer process, using the classical similarity theory.

Key words: final gas cooler, helical heat exchanger, heat transfer coefficient, heat transfer surface, criterial equation.

Кіпря Александр Владимирович – канд.хим.наук, доцент кафедри «Химическая технология топлива», ГБУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина; e-mail:alexandr-kiprya@yandex.ru

УДК 661.8; 678.5

И.Г. Крутько, канд. хим. наук., ст. науч. сотр., **В.А. Колбаса** (ГБУЗ «Донецкий национальный технический университет»)

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ ПЕН НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА

В статье рассматриваются свойства каменноугольного пека как полимерного материала. Представлен механизм образования твердых пен и показана возможность получения пеноматериала на основе модифицированного каменноугольного пека.

Ключевые слова: каменноугольный пек, модификация, газонаполненные пластмассы, газообразователи, твердые пены.

Все пеноматериалы искусственного и естественного происхождения – пенопласты, пенокерамика, пеностекло, пенобетон и др. – относятся к гетерогенным дисперсным системам, в которых дисперсной фазой служит газ, а дисперсионной средой либо жидкость (жидкие пены), либо твердое тело (твердые пены).

Твердые пены нашли широкое распространение в качестве тепло- и звукоизоляционных материалов, а также легких конструкционных материалов.

Газонаполненные материалы, содержащие полимерную матрицу – пенопласты – имеют строение отвердевших пен. Пенопласты получают путем

вспенивания и последующего отверждения первоначально жидкой или вязко-пластичной композиции.

Каменноугольный пек – наиболее массовый химический продукт, образующийся при производстве кокса из угольной шихты на коксохимических предприятиях. Пек является продуктом высокотемпературного пиролиза угля – невозобновляемого природного ресурса, поэтому квалифицированное использование химического потенциала каменноугольного пека путем создания принципиально новой наукоемкой и высоколиквидной продукции актуально в настоящее время. Каменноугольный пек рассматривается как пространственно дисперсная система, как полициклическая ароматическая система, как полимер.

По химическому составу каменноугольный пек – сложная система высококонденсированных ароматических карбо- и гетероциклических соединений и продуктов их уплотнения с активными функциональными группами. Вся система пека находится в неравновесном состоянии, и на любое химическое воздействие система отвечает необратимыми изменениями в соотношении мономерных, олигомерных и высококонденсированных компонентов.

В работе [1] показана возможность использования каменноугольного пека в качестве полимерного материала. Каменноугольный пек обладает набором свойств, присущих аморфным полимерам. Как и все аморфные полимеры, пек существует в трех состояниях. При нормальных условиях пек находится в стеклообразном состоянии, при нагревании переходит сначала в высокоэластичное, а затем в вязкотекучее.

Каменноугольный пек представляет собой термопластичный материал. При нагревании он переходит в жидкое состояние, а при охлаждении снова затвердевает. Характерной особенностью, как полимеров, так и пека является способность образовывать надмолекулярные структуры в результате межмолекулярного взаимодействия (водородная связь, взаимодействие диполей, дисперсионное взаимодействие). На полимерную природу пека указывает наличие в нем структурных образований, свойственных полимерам (фибриллярные, сферолитные, глобулярные).

Ввиду сложности состава пека его характеризуют групповым составом. По растворимости в бензоле, толуоле и хинолине в пеке выделяют четыре группы соединений: α_1 -фракция, α_2 -фракция, β -фракция и γ -фракция.

Исходя из группового состава, пек можно отнести к композиционным материалам: α_2 - и β -фракции определяют вязкие свойства пека, α_1 -фракция – дисперсный наполнитель (содержит частицы 1-3 мкм и менее), γ -фракция оказывает пластифицирующее действие и обеспечивает условия подвижности всей системы.

Каменноугольный пек – твердый хрупкий материал с невысокими показателями механической прочности. Модификация пека активными добавками открывает широкие возможности для корректировки и изменения свойств пека. При введении в пек полимерных добавок [2-4] активируются реакции полимеризации и поликонденсации по функциональным группам, изменяя структуру и свойства каменноугольного пека. Модифицированный пек обладает целым рядом свойств, которые позволяют прогнозировать его использование в качестве полимерной матрицы в газонаполненных пластических массах ячеистой структуры.

Создание ячеистой (пенистой) или пористой структуры при производстве газонаполненных пластмасс достигается с помощью газообразователей

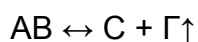
(вспенивающие вещества). Различают физические (ФГО) и химические (ХГО) газообразователи.

Физические вспенивающие агенты – это газы (воздух, азот, диоксид углерода и др.) и вещества (пентан, гексан и др.), выделяющие газы в результате физического процесса: испарения или десорбции при повышении температуры и снижении давления. Полимерные пены с использованием ФГО могут быть получены из полимеров, имеющих низкую вязкость (до 10 Па·с) [5].

Модифицированный каменноугольный пек в диапазоне температур 125-155°C имеет вязкость 55-190 Па·с. Поэтому для вспенивания модифицированного пека целесообразно применить химические вспенивающие агенты.

Химические газообразователи – вещества и их смеси, выделяющие газ в результате процессов термического разложения (порофоры) или химических реакций взаимодействия компонентов композиции. По характеру процесса газообразования ХГО разделяют на три группы [5, 6].

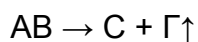
1.Соединения, выделяющие газообразные вещества вследствие обратимого термического разложения. Основными представителями являются карбонаты и бикарбонаты щелочных и щелочноземельных металлов и аммония. Процесс разложения можно представить схемой:



Выделяющие газы – диоксид углерода, аммиак, пары воды.

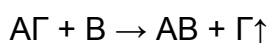
Обратимый характер реакции может привести к уменьшению давления в ячейках пены и усадке материала.

2.Соединения, выделяющие газообразные вещества, в результате необратимого термического разложения. К ним относятся ХГО различные алифатические, ароматические азо-, диазосоединения и ряд других органических соединений, разлагающиеся при повышенной температуре по схеме:



с образованием азота, диоксида углерода, аммиака и др.

3.Комбинации соединений, выделяющие газообразные продукты (CO₂), вследствие химического взаимодействия компонентов, согласно схеме:



К ним относятся смеси органических кислот (стеариновая, абиетиновая, олеиновая и др.) с карбонатами кальция или цинка и с металлами (алюминий, цинк и др.) 2 и 3 группы Периодической системы элементов.

Основные требования к ХГО [5, 6]:

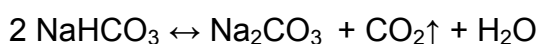
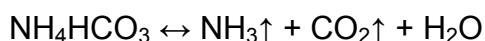
- температура разложения ХГО должна быть близка к температуре полного размягчения термопласта;
- газ должен выделяться в узком интервале;
- разложение газообразователя не должно происходить скачкообразно и вызывать термодеструкцию полимера;
- вспенивающий газ должен быть инертным (предпочтительно азот и диоксид углерода);
- химический вспениватель и продукты его разложения не должны быть токсичными.

Исходя из свойств модифицированного пека и требований к ХГО, для вспенивания пека целесообразно исследовать гидрокарбонат аммония и

гидрокарбонат натрия, азодикарбоксамид, стеариновую кислоту с карбонатом кальция.

При применении в качестве газообразователей углекислых солей пенопласты с микроячеистой структурой должны обладать лучшими показателями, так как в процессе получения твердых пен на основе пека вследствие полимеризации и поликонденсации повышается прочность материала.

Исследование процесса газообразования в смеси модифицированного пека и 10 % гидрокарбонатов аммония и натрия (соотношение 1:1) методом термического и термогравиметрического анализа (метод ДТА и ДТГ) на термическом анализаторе STA PT 1600 (Linseis, Германия) в динамическом режиме нагревания до 400°C показало, что до 190°C наблюдается полное разложение гидрокарбонатов:

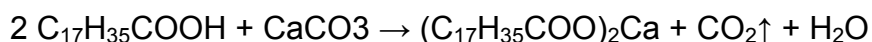


В интервале температур 100–135°C полностью разлагается гидрокарбонат аммония и 27% гидрокарбоната натрия с выделением аммиака, диоксида углерода и воды. Максимальная скорость разложения фиксируется при температуре 126°C. Оставшийся гидрокарбонат натрия разлагается в интервале температур 157–190°C с максимальной скоростью деструкции при температуре 178°C. Разложение сопровождается эндотермическими эффектами.

Термическая диссоциация гидрокарбонатов в смеси с пеком сопровождалась выделением 40 см³ газов (при нормальных условиях) на 1 г смеси. При полном отсутствии диффузии газов из пековой матрицы твердая углеводородная пена имела бы кажущуюся плотность 0,025 г/см³.

Целесообразность использования для вспенивания пека смесей бикарбонатов аммония и натрия подтверждается тем, что при их термической диссоциации не наблюдается слишком быстрое разложение газообразователя. Такие условия позволяют получать материалы с достаточно равномерной структурой и свойствами [5].

Для получения ячеистых твердых пен на основе модифицированного пека были испытаны смеси стеариновой кислоты и мела. При нагревании мела со стеариновой кислотой протекает следующая реакция:



Процесс разложения стеариновой кислоты и мела (стехиометрическое соотношение) в смеси с пеком исследовали методом ДТА и ДТГ в динамических температурных условиях. При нагревании смеси (соотношение пек:ХГО = 10:1) наблюдается потеря массы в интервале температур 90–158°C с максимальной скоростью при температуре 125°C. Потеря массы в пересчете на объем выделившихся газов составила 3 см³ на 1 г смеси. При полной фиксации выделившихся газов в ячейках пековой матрицы кажущаяся плотность полученной твердой пены составила бы 0,33 г/см³. Максимальная скорость газообразования при 125°C для рассматриваемого газообразователя в 5 раз меньше, чем для смеси гидрокарбонатов аммония и натрия при той же температуре.

Несмотря на низкое газовое число и небольшую скорость выделения газов химический газообразователь, состоящий из стеариновой кислоты и мела, может быть рекомендован в качестве вспенивателя для

модифицированного пека. Препарация данного вспенивающего агента более активными добавками может значительно улучшить характеристики представленного газообразователя, что будет предметом дальнейших исследований в этом направлении. Кроме того, образующийся в результате разложения стеарат кальция оказывает положительное влияние на свойства пековой матрицы, так как он выполняет функцию термостабилизатора и смазки и вводится в пек при его модификации

При получении пенопластов на основе термопластичных полимеров используются нуклеирующие агенты. Нуклеирующие агенты – нуклезиаты (зародышеобразователи) – применяются для получения однородной смеси и мелкоячеистой структуры. Тонкодисперсные органические и минеральные вещества действуют по принципу центров зарождения газовой фазы [5]. В каменноугольном пеке компоненты α_1 -фракции, содержащей частицы 1–3 мкм, могут выполнять функцию нуклеирующих агентов. Содержание α_1 -фракции в каменноугольном пеке составляет 5–8%.

Таким образом, предварительные исследования показали, что модифицированный каменноугольный пек как термопластичный материал, проявляющий полимерные свойства, может быть использован для получения твердых углеводородных пен.

Испытание смесей гидрокарбонатов аммония и натрия, а также стеариновой кислоты с мелом в качестве химических газообразователей для пека показало, что их разложение с выделением газов наблюдается в температурном интервале 100–190°C. При этих температурах пек находится в высокоэластичном и вязкотекучем состоянии, т.е. имеет вязкость, обеспечивающую образование пены.

Список использованной литературы

1. Крутько І.Г. Теоретичні передумови використання кам'яновугільного піку як полімерного матеріалу / І.Г. Крутько, В.Ю. Каулін // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2010. - №15 (163). – С.126-130.
2. Крутько І.Г. Вплив хімічних добавок на груповий склад кам'яновугільного піку / І.Г. Крутько, В.Ю. Каулін // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2009. - №12 (144). – С.127-131.
3. Крутько І.Г. Реологічні дослідження модифікованих кам'яновугільних пеків / І.Г. Крутько, В.Ю. Каулін, К.О. Сацюк // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2011. - №16 (184). – С.150-158.
4. Крутько І.Г. Термічний аналіз модифікованих кам'яновугільних пеків / І.Г. Крутько, В.Ю. Каулін, К.О. Сацюк // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2012. - №19 (199). – С.133-138.
5. Чухланов В.Ю. Газонаполненные пластмассы: учебное пособие / В. Ю. Чухланов, Ю. Т. Панов, А. В. Синявин, Е. В. Ермолаева // Владим. гос. ун-т. – Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2008. – 152 с.
6. Цвайфель Х. Добавки к полимерам. Справочник / Х. Цвайфель, Р.Д. Маер, М. Шиллер; перевод с англ. 6 изд. под ред. В.Б. Узденского, А.О. Григорова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. – 1144 с.

Надійшла до редколегії 07.02.2013.

І.Г.Крутько, В.О.Колбаса ПРО МОЖЛИВОСТІ ОТРИМАННЯ ТВЕРДИХ ПІН НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО ПЕКУ

У статті розглядаються властивості кам'яновугільного пеку як полімерного матеріалу. Представлений механізм утворення твердих піни і показана можливість отримання піноматеріалу на основі модифікованого пеку.

Ключові слова: кам'яновугільний пек, модифікація, газонаповнені пластмаси, газоутворювачі, тверді піни.

I. Krutko, V. Kolbasa THE POSSIBILITY OF SOLID FOAMS OBTAINING ON A BASE OF MODIFIED COAL TAR PITCH

Gas-filled materials with polymeric matrix – foamed plastics - have a solidified foam structure. The foamed plastics are produced by foaming and subsequent hardening of initial liquid or viscous-plastic composition.

Coal tar pitch is a hard brittle material with low mechanical strength. Coal tar pitch modification by means of active additives gives great opportunities to correct and change the properties of coal tar pitch. Modified coal tar pitch has a number of properties that allow to predict its use as the polymer matrix in the gas-filled plastics of cellular structure.

Modified coal tar pitch in the temperature range of 125-155 °C has a viscosity of 55 - 190 Pa·sec. Therefore, for the foaming of modified coal tar pitch is advisable to use chemical foaming agents.

Preliminary studies have shown that the modified coal tar pitch as a thermoplastic material that has properties of polymer, can be used for solid hydrocarbon foams production.

Testing of ammonium bicarbonate and sodium mixtures, and stearic acid with chalk as chemical blowing agents to pitch showed that their decomposition with the release of gases observed in the temperature range 100 - 190 °C. At these temperatures the coal tar pitch has rubbery and plastic condition, i.e. has a viscosity that provides foaming.

Keywords: coal tar pitch, modification, gas-filled plastics, blowing agents, solid foams.

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

Колбаса Виктория Александровна – аспирант кафедры «Химическая технология топлива» ГБУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина; e-mail: Vikula.KA@mail.ru.

UDC 661.8

I. Krutko, Cand. Sci. (Tech.), Senior Researcher, **V. Kaulin, K. Satsyuk** (Government Higher Educational Institution «Donets National Technical University»)

TESTING OF MODIFIED COAL TAR PITCH AS POLYMER MATRIX IN COMPOSITE MATERIALS

Structural compositional polymeric materials are one of the most common materials of present time. The basis of polymeric matrix of these materials are different polymers. Production of polymers is a compound process that determines their high cost. Having regard to the high demand for polymeric composites the search of cheaper ones is very actual today.

Coal tar pitch is a unique product with a rich set of properties, among which are polymeric ones. Coal tar pitch is cheaper than classical polymers and it characterized by resistance to acids, alkalis, water, does not put on biodestruction under the influence of various microorganisms, has low thermal conductivity.

Modification of coal tar pitches provides a wide opportunity to adjust and change their properties. This opens a new direction - the use of coal tar pitch chemical potential for creating the disperse-filled compositional polymeric materials.

Past studies have shown the possibility of active influence on polymeric properties of coal tar pitch by modifying with chemical additives such as polyvinyl chloride and polymer of polyolefin line with intergrafted functional groups. The results of thermochemical and structural changes indicate that between coal tar pitch and modifiers the chemical and physico-chemical interaction takes place. Reactions of polymerization and polycondensation leads to the structuring of coal tar pitch, increasing the strength of structure, thermal stability.

The obtained pitch composite has relatively high mechanical properties and thermal stability. The obtained material for all parameters can be attributed to the hard-burning polymer composite what gives it a cogent advantage comparably to thermoplastic polymers.

Tests of modified coal tar pitch as a polymer matrix showed that it can successfully compete with classical polymers in order to create compositional materials.

Keywords: coal tar pitch, modification, polymeric matrix, filler, asbestos, mechanical properties, thermal stability, pitch composite.