

7. Lillo-Rodenas M.-A. Juan-Juan J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. About reactions occurring during chemical activation with hydroxides // Carbon, 2004. — Vol. 42. — P. 1371–1375.
8. Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А. Получение углеродных нанопористых материалов / Тез. доп. XVII Української конференції з неорганічної хімії / 15–19 вересня, 2008р. — Львів: Видавничий центр Львівського національного університету ім. Івана Франка, 2008. — С. 56.
9. Тамаркина Ю.В., Маслова Л.А., Хабарова Т.В., Кучеренко В.А. Получение активированных углей при термоллизе бурого угля, импрегнированного гидроксидами натрия или калия // Вопросы химии и химической технологии, 2007. — № 5. — С. 193–197.
10. Тамаркина Ю.В., Маслова Л.А., Хабарова Т.В., Кучеренко В.А. Адсорбционные свойства углеродных материалов, полученных термоллизом бурого угля в присутствии гидроксидов щелочных металлов // Журн. прикл. Химии, 2008. — Т. 81. — Вып. 7. — С. 1088–1091.
11. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // J. Am. Chem. Soc., 1938. — Vol. 60. — № 2. — P. 309–319.
12. Джейкобс П., Томпкинс Ф. Поверхность твердых тел / Химия твердого состояния. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. — С. 125–166.
13. Barret E.P., Joyner L.C., Halenda P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // J. Am. Chem. Soc., 1951. — Vol. 73. — № 1. — P. 373–380.
14. Dollimore D., Heal G.R. An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data // J. Appl. Chem., 1964. — Vol. 14. — № 1. — P. 109–114.
15. de Boer J.H., B.C. Lippens, B.G. Lippens, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel, Th. J. Osinga. The t-curve of multimolecular N₂-adsorption // J. Colloid Interface Sci., 1966. — Vol. 21. — № 4. — P. 405–414.
16. Mikhail R.S. Brunauer S., Bodor E.E. Investigations of a complete pore structure analysis. I. Analysis of micropores // Journal of Colloid and Interface Sciences, 1968. — Vol. 26. — № 1. — P. 45–53.
17. Дубинин М.М., Радушкевич Л.В. К вопросу об уравнении характеристической кривой для активных углей // Доклады АН СССР, 1947. — Т. 55. — № 4. — С. 331–334.
18. Horvath G., Kawazoe K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon // J. Chem. Eng. Japan, 1983. — Vol. 16. — № 5. — P. 470–475.
19. Saito A., Foley H.C. Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in micropores // AIChE Journal, 1991. — Vol. 37. — P. 429–436.
20. Evans R., Marconi U.M.B., Tarazona P. J. Capillary condensation and adsorption in cylindrical and slit-like pores // Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1986. — Vol. 82. — P. 1763–1787.
21. Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Teller E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases // J. Am. Chem. Soc., 1940. — Vol. 62. — № 7. — P. 1723–1732.
22. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. Под. ред. Б.Г. Линсена. — М.: Мир, 1973. — 654 с.
23. Kurosaki F., Koyanaka H., Tsujimoto M., Imamura Y. Shape-controlled multi-porous carbon with hierarchical micro-meso-macro pores synthesized by flash heating of wood biomass // Carbon, 2008. — Vol. 46. — № 6. — P. 850–856.
24. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. — М.: Мир, 1987. — Т. 2. — 696 с.

© Бован Л.А., Цыба Н.Н., Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., 2009
Поступила в редакцию 21.10.2008 г.

УДК 662.74.002.5

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

ДИСПЕРСНИЙ СКЛАД СМОЛИСТИХ РЕЧОВИН АМІАЧНИХ ВОД ПРОЦЕСУ КОКСУВАННЯ ВУГІЛЛЯ

За даними седиментаційного аналізу побудовано інтегральні та диференційні криві розподілу часток смолистих речовин за радіусами. Визначено фракційний склад смолистих речовин в аміачних водах процесу коксування вугілля (конденсаті ПГХ, аміачній воді, воді циклу КГХ).

Ключові слова: смолисті речовини, емульсії, дисперсний склад, седиментаційний аналіз, аміачні води.

Під час коксування вугілля поряд з леткими продуктами виділяється велика кількість водяної пари як у результаті випаровування вологи шихти, так і у результаті термічного розкладання сполук вугілля, що містять кисень та водень. При охолодженні коксового газу у первинних холодильниках та газозбірниках до 30°C велика частина цієї пари (95–120 кг/год) конденсується з утворенням надсмольної води та конденсату ПГХ, а менша частина (15 кг/год) уноситься з коксовим газом. Надсмольна вода, що утвориться при охолодженні прямого коксового газу, поглинає аміак, вуглекислий газ, сірководень, ціаністий водень, а також феноли, піридинові основи та інші сполуки, що містяться в ньому [1].

Більшість сполук кислого характеру у воді утворює з аміаком солі. Хімічний склад надсмольної води характеризується вмістом у ній аміаку загального і леткого, кислот, основ і нейтральних домішок (легких масел, нафталіну і ін.)

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

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

Кінцеве охолодження коксового газу призначене для зниження температури коксового газу після сульфатного відділення до температури, сприятливої для вловлювання бензольних вуглеводнів [1]. Під час охолодження коксового газу відбувається конденсація частини водяної пари, а також нафталіну. При контакті газу з водою вона насичується компонентами, що містяться в ньому, — ціаністим воднем, сірководнем, аміаком, бензольними вуглеводнями, фенолами та ін.

Як відомо, стічні води коксохімічного виробництва, у тому числі конденсат первинних газових холодильників (ПГХ) та газозбірникова вода, містять значну кількість смол та масел, переважно у вигляді емульсій.

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).

За характером дисперсної фази та дисперсійного середовища розрізняють емульсії двох типів: перші так звані емульсії прямого типу — емульсії неполярної рідини в полярній (М/В); та другі — зворотного типу — емульсії полярної рідини в неполярній (В/М). Тип емульсії зазвичай встановлюють при визначенні властивостей її дисперсійного середовища. Емульсії М/В змішуються з водою, не змочують гідрофобну поверхню та мають високу електропровідність. Емульсії В/М змішуються з маслом або нафтою, змочують гідрофобну поверхню та не мають помітної електропровідності. Аміачні води є ліофобними кам'яновугільними емульсіями прямого типу.

Дисперсність є одним з основних технологічних параметрів речовин та матеріалів у багатьох виробничих процесах. Під час вибору апаратів в хімічній технології обов'язково враховуються дисперсійні характеристики реакційної суміші. Це пояснюється тим, що при подрібненні речовин не тільки збільшується

поверхня між фазами, але й змінюються властивості системи [2]. Наприклад, зростає розчинність, підвищується реакційна здатність речовин, знижуються температури фазових переходів та ін. У зв'язку з цим виникає необхідність знаходження кількісних дисперсійних характеристик різних систем.

Наявність смол та масел в аміачних водах ускладнює експлуатацію обладнання. Відкладаючись у ємностях, трубопроводах, аміачних колонах та знефенолювальних скруберах, вони знижують ефективність технологічних процесів. Масла, що віддуваються з води в аміачних колонах, погіршують якість сирих піридинових основ [3].

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 смол та масел, оскільки вони практично не піддаються біологічній деструкції та мають пагубний вплив на мікроорганізми. Вміст смол та масел перед біохімічним очищенням не повинен перевищувати 25–35 г/м³.

Для очищення стічних вод від домішок диспергованих смол та масел використовують різні методи: відстоювання, центрифугування, флотацію, фільтрування, адсорбцію та ін.

Для вод з високим вмістом смол та масел різного ступеня дисперсності незалежно від їх складу першою стадією очищення є відстоювання, для чого використовують найбільш прості апарати: різного типу відстійники та маслопастки. Даний спосіб очищення дозволяє видаляти частки розміром більше 80–100 мкм.

Напорну флотацію зазвичай використовують для очищення вод з вихідним вмістом смол та масел порядку 250 г/м³. Електрофлотація ефективна для очищення невеликих локальних стоків.

Широко розповсюдженим способом очищення стічних вод та конденсатів від смол та масел є фільтрація. Для глибокого очищення масло емульсійних стоків використовують мембранні та адсорбційні методи, оскільки вони характеризуються високим ступенем та ефектом очищення [2].

Можливість використання тієї чи іншої схеми очищення, напевно, в кожному конкретному випадку необхідно оцінювати з технологічної та економічної точок зору. На даний момент жоден зі способів доочищення не має досить високої ефективності, тому доцільність проведення досліджень у цьому напрямку не викликає сумнівів.

Вибір методу очищення аміачних вод від смол та масел (далі — смолистих речовин) визначається розмірами часток, тобто дисперсністю водосмоляної емульсії. Якщо розмір часток неоднаковий, то для повного уявлення про дисперсність необхідно мати криву розподілу дисперсної фази за розмірами часток, яку будують згідно даних дисперсійного аналізу. Останній здійснюється седиментаційним методом. Седиментаційний аналіз аміачних вод оснований на залежності розмірів часток від швидкості їх осідання під дією сили тяжіння.

Седиментаційний аналіз полягає в тому, що в досліджуваній системі визначається швидкість осідання (седиментації) часток під дією сили тяжіння чи у відцентровому полі. За знайденими кривими осідання розраховують розміри часток дисперсної фази та будують криві розподілу часток за розмірами.

За допомогою седиментаційного аналізу можна визначити фракційний склад домішок смолистих речовин (табл.1–3, рис.1–3).

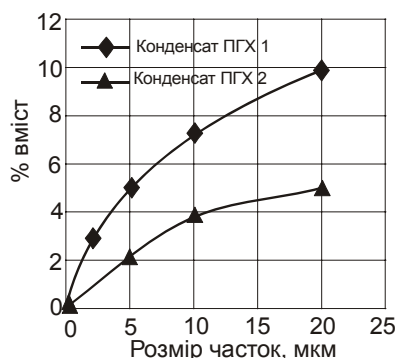


Рис.1. Вміст часток фракції 0–20 мкм від загальної кількості домішок смолистих речовин у конденсаті ПГХ

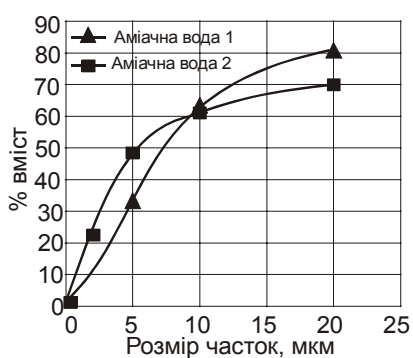


Рис.2. Вміст часток фракції 0–20 мкм від загальної кількості домішок смолистих речовин в аміачній воді

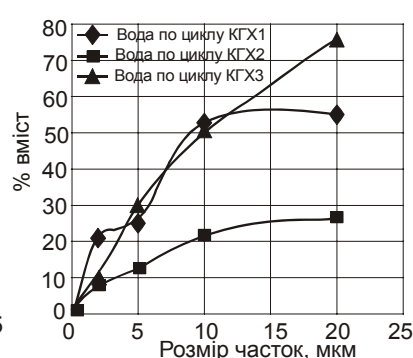


Рис.3. Вміст часток фракції 0–20 мкм від загальної кількості домішок смолистих речовин у воді циклу КГХ

Таблиця 1. Фракційний склад смол в конденсаті ПГХ

Проба	Фракція смол, мкм	Вміст, мг/л	% вміст
Конденсат ПГХ 1	Легка смолка	257	17,1
	0-20	148	9,9
	>20 (важка смолка)	1094	73
	Всього	1499	100
Конденсат ПГХ 2	Легка смолка	33	1,6
	0-20	99	4,9
	>20 (важка смолка)	1895	93,5
	Всього	2027	100

Таблиця 2. Фракційний склад смол в аміачній воді

Проба	Фракція смол, мкм	Вміст, мг/л	% вміст
Аміачна вода 1	Легка смолка	9	6,3
	0-20	101	70,7
	>20 (важка смолка)	33	23,0
	Всього	143	100
Аміачна вода 2	Легка смолка	12	8,0
	0-20	122	81,3
	>20 (важка смолка)	16	10,7
	Всього	150	100

Таблиця 3. Фракційний склад смол в воді циклу КГХ

Проба	Фракція смол, мкм	Вміст, мг/л	% вміст
Вода циклу КГХ 1	Легка смолка	54	21,9
	0-20	139	56,2
	>20 (важка смолка)	54	21,9
	Всього	247	100
Вода циклу КГХ 2	Легка смолка	169	53,8
	0-20	85	27,1
	>20 (важка смолка)	60	19,1
	Всього	314	100
Вода циклу КГХ 3	Легка смолка	7	4,6
	0-20	116	75,8
	>20 (важка смолка)	30	19,6
	Всього	153	100

Як бачимо з наведених даних, конденсат ПГХ, аміачна вода та вода циклу КГХ мають різний вміст фракцій. Найбільш забрудненим є конденсат ПГХ (вміст важкої смолки — часток діаметром >20 мкм — складає 73–93,5%). Такі частки доволі легко осідають у відстійниках під дією сили тяжіння. Вміст часток, які утворюють емульсії та які важко осадити (легка смолка, що завдяки наявності ПАР підіймається на поверхню у вигляді плям, та фракція 0–20 мкм) складають відповідно 1,6–17,1% та 4,9–9,9% (99–148 мг/л).

В аміачній воді вміст легкої смолки та фракції 0–20 мкм вищий, ніж у конденсаті ПГХ та варіюється у межах: легка смолка 6,3–8,0%, фракція 0–20 мкм — 70,7–81,3% (101–122 мг/л).

У воді циклу КГХ вміст важкої смолки 19,1–21,9%, але ця вода також має значну кількість фракції 0–20 мкм (27,1–75,8%).

Таким чином, конденсат ПГХ, аміачна вода та вода циклу КГХ є дуже замульгованими.

З точки зору руйнування емульсій, нас найбільш цікавить фракція 0–20 мкм. Тому з метою визначення домінуючих часток в цій фракції був виконаний дисперсійний аналіз цієї фракції (табл.4–6).

Таблиця 4. Фракційний склад часток смолистих домішок радіусом < 20 мкм у конденсаті ПГХ

Проба	Фракція смол, мкм	Вміст, мг/л	% вміст
Конденсат ПГХ 1	0–2	43	29,1
	2–5	32	21,6
	5–10	35	23,6
	10–20	38	25,7
	Всього 0–20	148	100
Конденсат ПГХ 2	0–5	41	41,5
	5–10	35	35,3
	10–20	23	23,2
	Всього 0–20	99	100

Таблиця 5. Фракційний склад часток смолистих домішок радіусом < 20 мкм в аміачній воді

Проба	Фракція смол, мкм	Вміст, мг/л	% вміст
Аміачна вода 1	0–2	32	31,7
	2–5	38	37,6
	5–10	18	17,8
	10–20	13	12,9
	Всього 0–20	101	100
Аміачна вода 2	0–5	50	41,0
	5–10	45	36,9
	10–20	27	22,1
	Всього 0–20	122	100

За отриманими даними седиментаційного аналізу (табл.4–6) будемо інтегральні криві розподілу часток смолистих речовин аміачних вод (рис.4,6,8), відкладаючи на вісі ординат вміст фракції Q_i (%) з розміром часток r_i (мкм), а по вісі абсцис — значення відповідних радіусів від r_i до $r_{max} = 20$ мкм.

На основі інтегральних кривих будемо диференційні криві розподілу за розмірами часток (рис.5,7,9), для чого обчислюємо величини прирощення процентного вмісту часток ΔQ через однакові інтервали Δr (2 мкм).

Таблица 6. Фракційний склад часток смолистых домішок радіусом < 20 мкм у воді циклу КГХ

Проба	Фракція смол, мкм	Вміст, мг/л	% вміст
Вода циклу КГХ 1	0–2	53	38,1
	2–5	11	7,9
	5–10	66	47,5
	10–20	9	6,5
	Всього 0–20	139	100
Вода циклу КГХ 2	0–2	26	30,6
	2–5	11	12,9
	5–10	31	36,5
	10–20	17	20
	Всього 0–20	85	100
Вода циклу КГХ 3	0–2	15	12,9
	2–5	30	25,9
	5–10	32	27,6
	10–20	39	33,6
	Всього 0–20	116	100

Аналіз показав, що в конденсаті ПГХ домінують частки розміром 2–4 мкм та 6–8 мкм; в аміачній воді — 2–5 мкм та 7–9 мкм; у воді циклу КГХ — 1–3 мкм та 7–9 мкм.

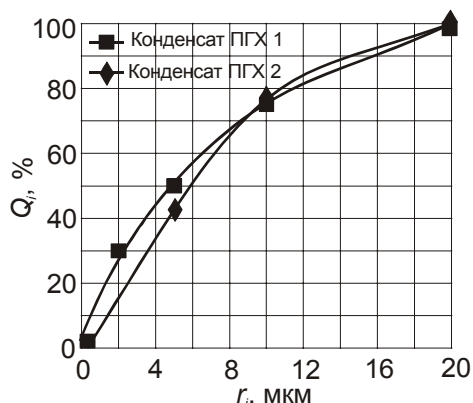


Рис.4. Интегральные кривые распределения часток смолистых веществ за радиусами у фракції 0–20 мкм у конденсаті ПГХ

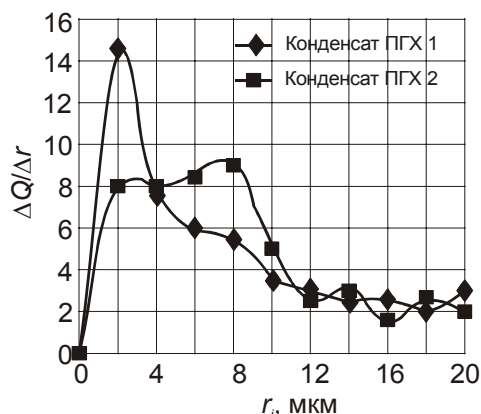


Рис.5. Диференційні криві розподілу часток фракції 0–20 мкм за розмірами в конденсаті ПГХ

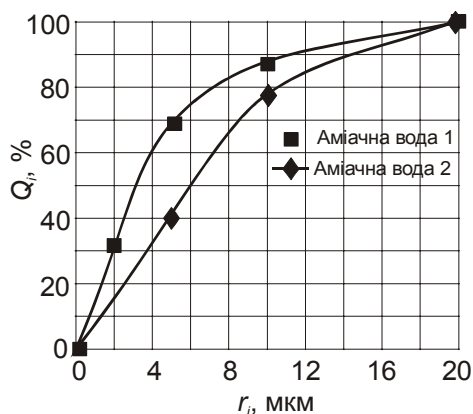


Рис.6. Интегральные кривые распределения часток смолистых веществ за радиусами у фракції 0–20 мкм в аміачній воді

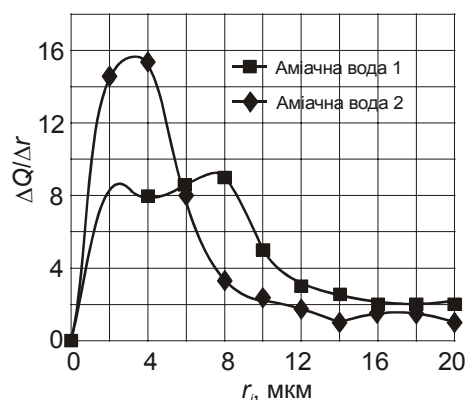


Рис.7. Диференційні криві розподілу часток фракції 0–20 мкм за розмірами в аміачній воді

Плавний характер кривих седиментації (рис.4, 6, 8) говорить про те, що досліджувані емульсії є полідисперсними стабільними системами, тобто складаються з часток різних розмірів, причому вміст часток різних розмірів неоднаковий. Наявність великої кількості малих часток означає низьку швидкість їх осідання. Для збільшення ефективності осідання необхідно мати частки розміром >20 мкм.

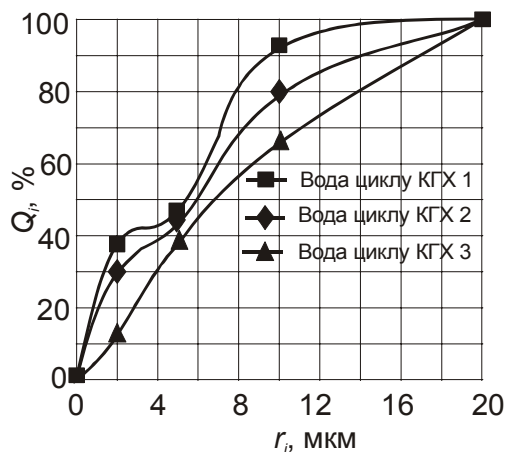


Рис.8. Інтегральні криві розподілу часток смолистих речовин за радіусами у фракції 0–20 мкм у воді циклу КГХ

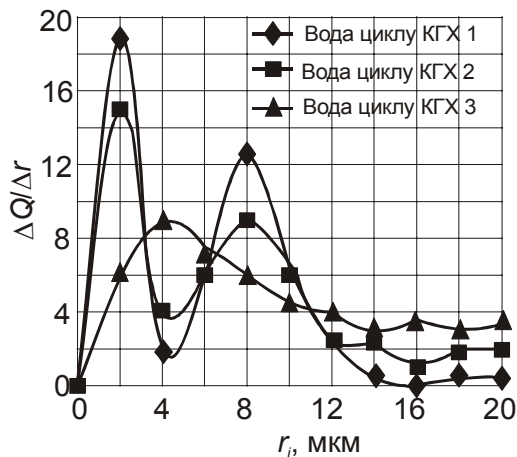


Рис.9. Диференційні криві розподілу часток фракції 0–20 мкм за розмірами в воді циклу КГХ

Дослідження показали, що аміачні води піролізу вугілля відрізняються високою дисперсністю. Смолисті речовини коксохімічних виробництв за прийнятою в наш час термінологією при аналізі стічних та природних вод відносять до нафтопродуктів. Однак за своїм складом кам'яновугільні смоли та масла значно відрізняються від нафтопродуктів. Вони складаються переважно з ароматичних вуглеводнів, у той час як звичайні нафтопродукти — це суміш переважно аліфатичних, аліциклічних та в меншій мірі ароматичних вуглеводнів [2]. Ароматичні вуглеводні мають «приховану» полярність, що обумовлює близькість кам'яновугільних масел до полярних молекул води. Та, як наслідок цього, на коксохімічних підприємствах утворюються більш стійкі маслоемульсійні аміачні води, що відрізняються високим ступенем дисперсності.

Наступним етапом досліджень буде підбір методу для укрупнення розмірів цих часток з метою їх легшого осадження у відстійниках. Одним з можливих є метод, заснований на коалесценції, тобто за допомогою спеціальних насадок з коалесцуючими властивостями без використання реагентів для зниження дисперсності смоляної та масляної фаз.

Література

1. Гребенюк А. Ф., Коробчанский В. И., Власов Г. А., Кауфман С. И. Улавливание химических продуктов коксования: Учебное пособие. — Ч1. — Донецк: Восточный издательский дом, 2002. — 228 с.
2. Небольсина Л.А., Передерий О.Г., Харлампович Г.Д., Дербышева Е.К. Состояние и перспективы очистки сточных вод коксохимических предприятий от эмульгированных масел // Кокс и химия, 1985. — № 10. — С. 28–30.
3. 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.