

**ВИЗНАЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК
КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИХ ВОДНИХ
ЕМУЛЬСІЙ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ПРОЛІЗУ ВУГІЛЬНОЇ ШИХТИ**© 2011 Крутько І.Г., к.т.н.,
Пульникова Ю.В. (ДонНТУ)

За даними седиментаційного аналізу побудовано інтегральні та диференційні криві розподілу частинок смолистих речовин за радіусами. Визначено фракційний склад смолистих частинок в аміачних стічних водах процесу коксування вугілля (конденсат ПГХ і надсмольній воді газозбірничого циклу). Показано, що смолиста дисперсна фаза складається переважно з ароматичних вуглеводнів, що спричинюють суттєвий вплив на стійкість водних емульсій кам'яновугільної смоли.

According to the sediment analysis data integral and differential curves of tar materials particles distribution by radiuses are plotted. Tar particles fractional composition is identified in ammonium waters of coal coking process (condensate of primary gas coolers, ammonia-tar water of gas-collector cycle). It is shown that tar dispersed phase consists mainly of aromatic hydrocarbons that have a significant influence on stability of water coal tar emulsions.

Ключові слова: кам'яновугільні смолисті речовини, аміачні води, емульсії, дисперсний склад, седиментаційний аналіз, хроматографія, екстракція, ароматичні вуглеводні, агрегативна стійкість.

Води коксохімічного виробництва, у тому числі конденсат ПГХ та надсмольна вода газозбірничого циклу (надалі – надсмольна вода), містять смоли та масла в диспергованому стані (розмір частинок 1-50 мкм). Ці води відносяться до ліофобних низькоконцентрованих емульсій прямого типу М/В (концентрація смол та масел – 0,01-0,2 %).

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 що вірогідність зіткнення двох частинок дисперсної фази досить мала.

Надсмольна вода, що утворюється при охолодженні прямого коксового газу, поглинає з нього аміак, вуглекислий газ, сірководень, ціаністий водень, а також феноли, піридинові основи та смоли й масла [1]. 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 солеміст складає 35-45 г/л. Дисперсна фаза містить смолисті складники: смоли, легкі масла, нафталін і ін. (вміст смол та масел становить 0,3-2,2 г/л) [2]. Зв'язаний аміак накопичується переважно у надсмольній воді циклу газозбірників (8-12 г/л), що пояснюється переходом частини сірководню в окислені форми – елементарну сірку й 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 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 °С 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 винесенням бризок води з газозбірника.

Наявність у надсмольній воді смол та масел ускладнює експлуатацію промислового 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.

Аміачні води надходять у стоки, які потім піддаються біохімічному очищенню. Необхідною умовою забезпечення його ефективності (як і інших методів очищення стічних вод) є попереднє видалення зі стічної води смол та масел. Їх вміст перед біохімічним очищенням не повинен перевищувати 25-35 г/м³.

Для очищення стічних вод від диспергованих смол та масел використовують відстоювання, центрифугування, флотацію та ін. [3]. Можливість використання тієї чи іншої схеми очищення 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 (надалі – смолистих речовин) визначається розмірами частинок, тобто дисперсністю водосмоляної емульсії. 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 розподілу фаз, але й змінюються властивості системи. 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.

Якщо розмір частинок неоднаковий, то для повного уявлення про дисперсність необхідно мати криву розподілу дисперсної фази за розмірами частинок, яку будують згідно даних дисперсійного аналізу. Останній може здійснюватись седиментаційним методом. Седиментаційний аналіз аміачних вод оснований на залежності швидкості осідання частинок під дією сили тяжіння від їх розмірів. Суть аналізу полягає в тому, що в досліджуваній системі визначається швидкість осідання (седиментації) частинок під дією сили тяжіння чи в відцентровому полі. За знайденими кривими осідання розраховують розміри частинок дисперсної фази та будують криві розподілу частинок за розмірами.

Радіус частинок, що осіли до певного моменту часу, визначають за формулою [4]:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \cdot H}{2(\rho - \rho_0) \cdot g \cdot t}}$$

де η – динамічна в'язкість середовища, кг/м·с;

H – висота стовпу рідини, м;

ρ – густина дисперсної фази, кг/м³;

ρ_0 – густина дисперсійного середовища, кг/м³;

t – час, с.

За допомогою седиментаційного аналізу можна визначити фракційний склад домішок смолистих речовин (табл. 1-3). В лабораторних умовах був визначений фракційний склад різних аміачних вод (конденсат ПГХ, аміачна вода, вода циклу КГХ) з різних коксохімічних заводів.

Таблиця 1

Фракційний склад смол в конденсаті ПГХ

Проба	Фракція смол, мкм	Вміст, мг/л	Частка від загально-го вмісту, %
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	Частка від загально-го вмісту, %
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	Частка від загально-го вмісту, %
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 – час-

тинок діаметром > 20 мкм – складає 73,0-93,5 %). Такі частинки доволі легко осідають у відстійниках під дією сили тяжіння. Вміст частинок, які утворюють емульсії та які важко осадити (легка смола, 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 смоли та фракції 0-20 мкм вище, ніж у конденсаті ПГХ, та варіюється у межах, %: легка смола – 6,3-8,0; фракція 0-20 мкм – 70,7-81,3 (101-122 мг/л).

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

З точки зору руйнування емульсій, нас найбільш цікавить фракція 0-20 мкм. Тому з метою визначення домінуючих частинок в цій фракції було виконано її дисперсійний аналіз. Дослідження проводились в теплу та холодну пори року з метою визначення стабільності фракційного складу аміачних вод. В табл. 4 наведені середньостатистичні дані по трьох коксохімічних заводах.

Таблиця 4

Кількість фракцій в аміачних водах

Фракції, мкм	Вміст, %			
	у надсмольній воді, %		у конденсаті ПГХ, %	
	літо	зима	літо	зима
0-2	8,0	8,3	10,0	8,8
2-5	9,1	8,8	9,1	7,7
5-10	9,8	7,4	12,3	9,8
0-10	26,9	24,5	31,4	26,3
10-20	73,1	75,5	68,6	73,7
Всього	100	100	100	100

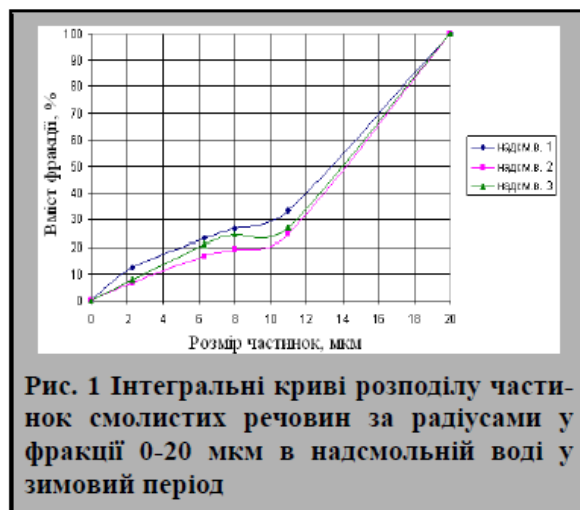


Рис. 1 Інтегральні криві розподілу частинок смолистих речовин за радіусами у фракції 0-20 мкм в надсмольній воді у зимовий період

За даними табл. 4 ми побудували інтегральні криві розподілу частинок смолистих ре-

човин аміачних вод (рис. 1, 3, 5, 7), відкладаючи на вісі ординат вміст фракції Q_i (%) з розміром частинок r_i (мкм), а по вісі абсцис – значення відповідних радіусів від r_i до $r_{max} = 20$ мкм. На основі інтегральних кривих побудували диференційні криві розподілу за розмірами частинок (рис. 2, 4, 6, 8), для чого обчислили величини прирощення процентного вмісту частинок ΔQ через однакові інтервали Δr (2 мкм).

Плавний характер кривих седиментації (рис. 1, 3, 5, 7) говорить про те, що досліджувані емульсії є полідисперсними стабільними системами, тобто складаються з частинок різних розмірів, причому вміст частинок різних розмірів неоднаковий. Наявність великої кількості малих частинок означає низьку швидкість їх осідання. Для збільшення ефективнос-

ті осідання необхідно мати частинки розміром > 20 мкм.

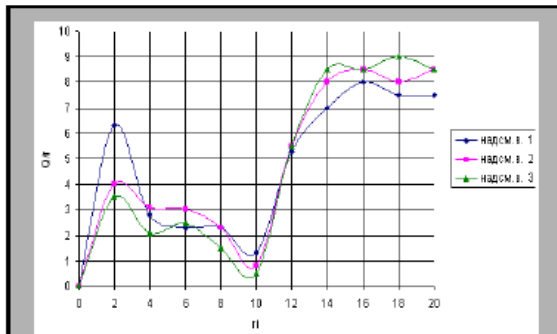


Рис. 2 Диференційні криві розподілу частинок фракції 0-20 мкм за розмірами в надсмольній воді у зимовий період

Вміст дрібних фракцій (< 10 мкм) в надсмольній воді в літній та зимовий періоди коливається в одному інтервалі 24,5-26,9 %, однак в зимовий період дрібних частинок менше, що видно з середніх та сумарних значень. Ця закономірність зберігається й для конденсату ПГХ (26,3-31,4 %).

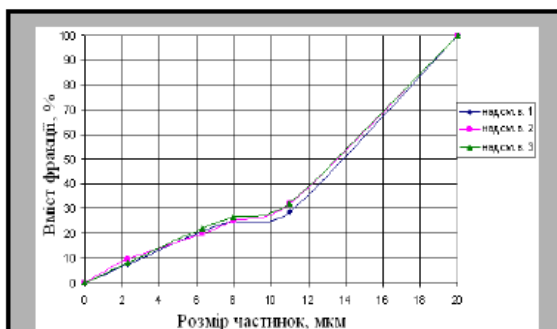


Рис. 3 Інтегральні криві розподілу частинок смолистих речовин за радіусами у фракції 0-20 мкм в надсмольній воді у літній період

Якщо порівняти конденсат ПГХ та надсмольну воду, то вміст дрібних фракцій у конденсаті ПГХ більший (31,4 %), ніж в надсмольній воді в аналогічний період (26,9 %). В цілому з отриманих даних видно, що аміачні води різних коксохімічних заводів характеризуються постійністю фракційного складу.

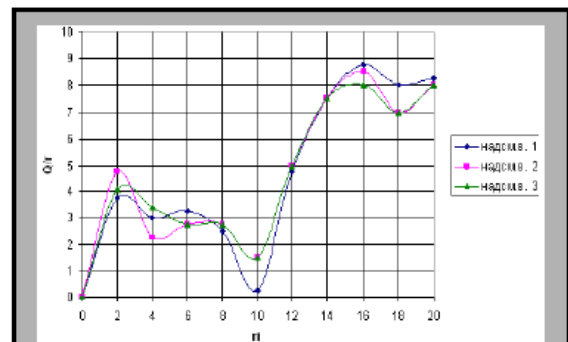


Рис. 4 Диференційні криві розподілу частинок фракції 0-20 мкм за розмірами в надсмольній воді у літній період

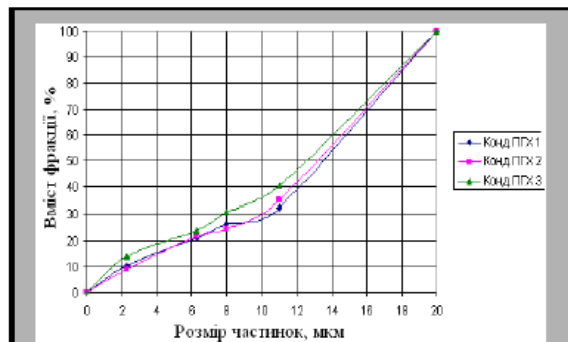


Рис. 5 Інтегральні криві розподілу частинок смолистих речовин за радіусами у фракції 0-20 мкм у конденсаті ПГХ у літній період

Визначення компонентного складу смолистої фази аміачних вод також має велике зна-

чення. 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.

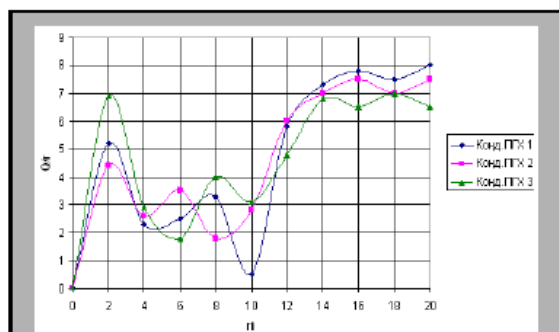


Рис. 6 Диференційні криві розподілу частинок фракції 0-20 мкм за розмірами в конденсаті ПГХ у літній період

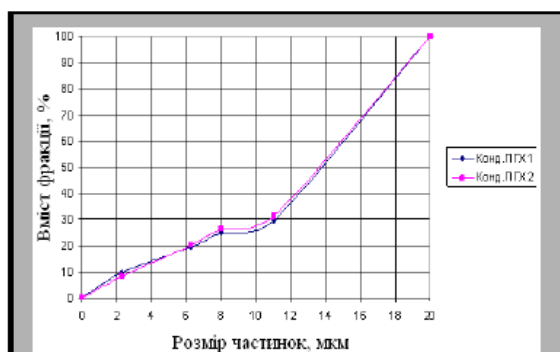


Рис. 7 Інтегральні криві розподілу частинок смолистих речовин за радіусами у фракції 0-20 мкм у конденсаті ПГХ у зимовий період

Кількість смолистих речовин в аміачних водах визначали екстракційним методом [4, 5]. Сутність його полягає в екстракції смолистих речовин з води розчином CCl_4 та у вимі-

рюванні оптичної щільності отриманого екстракту.

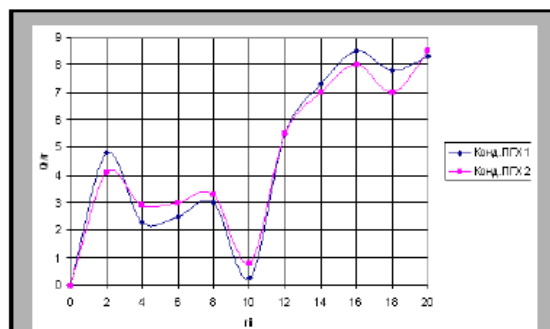


Рис. 8 Диференційні криві розподілу частинок фракції 0-20 мкм за розмірами в конденсаті ПГХ у зимовий період

Для вивчення компонентного складу смолистої фази найбільш доцільним є хроматографічний метод. Згідно хроматограм, смолиста фаза містить переважно ароматичні вуглеводні: бензол та його гомологи, нафталін та його гомологи, дифеніл, диметилнафталін, аценафтен, аценафтилен, флуорен, індол, фенатрен, антрацен.

Кам'яновугільні смоли та масла складаються переважно з ароматичних вуглеводнів, а нафтопродукти – це суміш аліфатичних, аlicyclic та, в меншій мірі, ароматичних вуглеводнів. Ароматичні вуглеводні мають «приховану» полярність, що обумовлює близькість кам'яновугільних масел до полярних молекул води. Як наслідок цього, утворюються більш стійкі маслоемульсійні аміачні води, що мають високий ступінь дисперсності.

Якщо порівняти склад смолистої фази надсмольної води та конденсату ПГХ, то компонентний склад їх однаковий. Відмінність у кількості компонентів. В конденсаті ПГХ більше бензолу та його гомологів, нафталіну та метилнафталіну (70,9 % проти 57,6 % в надсмольній воді). В надсмольній воді – важких

ароматичних вуглеводнів (інден, дифеніл, аценафтен, аценафтилен, флорен, індол, флуорен, фенатрен, антрацен) – 42,4 % проти 29,1 % в конденсаті ПГХ. Визначення смолистих речовин в надсмольній воді екстракційним методом показало, що цей метод занижує кінцевий результат. Їх кількість в 2-3 рази менше кількості, визначеної за допомогою хроматографічного методу.

Дисперсійне середовище – аміачна вода – характеризується наступними значеннями поверхневого натягу: при 20 °С – 66 ерг/см², при 80 °С – 59 ерг/см². Ароматичні вуглеводні мають низький поверхневий натяг: бензол та його гомологи при 20 °С – 28-30 ерг/см², при 80 °С – 20-22 ерг/см²; нафталін при 80 °С – 32 ерг/см² [4]. Чим менше значення поверхневого натягу, тим ближче система до термодинамічно стійкої.

Агрегативна стійкість водних емульсій кам'яновугільної смоли 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.

Висновки

Таким чином, розглядання аміачних вод як кам'яновугільних водних емульсій кам'яновугільних смол і масел та вивчення їх характеристик є вихідним пунктом для підбору матеріалів та апаратури для укрупнення частинок смол та масел з метою полегшення

їх осадження у відстійниках. Одним з можливих варіантів є метод, базований на коалесценції, тобто за допомогою спеціальних насадок без використання реагентів для збільшення розмірів частинок смоляної та масляної фаз.

Бібліографічний список

1. Гребенюк А.Ф. Улавливание химических продуктов коксования. Ч. 1. / Гребенюк А.Ф., Коробчанский В.И., Власов Г.А., Кауфман С.И. – Донецк: Восточный издательский дом, 2002. – 228 с.

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

3. Небольсина Л.А. Состояние и перспективы очистки сточных вод коксохимических предприятий от эмульгированных масел / Небольсина Л.А., Передерий О.Г., Харлампович Г.Д., Дербьшева Е.К. // Кокс и химия. – 1985. – № 10. – С. 28-30.

4. Лавров И.С. Практикум по коллоидной химии. – М.: Высшая школа, 1983. – 216 с.

5. Столяров Б.В. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии / Столяров Б.В., Савинов И.М., Виттенберг А.Г. – Л.: Химия, 1979. – 286 с.

Рукопис надійшов до редакції 04.01.2011