

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В КОНТРОЛЕ КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ© А.С. Гайдаенко¹, *С.А. Овчинникова²

Частное Акционерное Общество «ЗАПОРОЖКОКС», 69600, г. Запорожье, ул. Диагональная, 4, Украина

А.Ю. Мартынова³, Д.А. Красножененко⁴

Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)», 61023 г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина

Н.А. Ткач⁵

Частное Акционерное Общество «ЗАПОРОЖКОКС», 69600, г. Запорожье, ул. Диагональная, 4, Украина

¹ Гайдаенко Александр Сергеевич, директор по инжинирингу, e-mail: office@zaporozhcoke.com² Овчинникова Светлана Александровна, начальник ЦЗЛ, e-mail: s.a.ovchinnikova@metinvestholding.com³ Мартынова Алла Юрьевна, канд. техн. наук, зав. отделом аналитических исследований, с-стандартизации, метрологии и экологии (ОАИСМуЭ), главный метролог, e-mail: martynova@ukhin.org.ua⁴ Красножененко Дмитрий Андреевич, инженер-технолог I категории ОАИСМуЭ, e-mail: aisim@ukhin.org.ua⁵ Ткач Надежда Алексеевна, инженер II категории ЦЗЛ

В статье рассмотрена возрастающая роль хроматографии в контроле качества продуктов коксохимического производства. Использование хроматографии позволяет получить более точную и оперативную информацию о составе многокомпонентных продуктов или о наличии и содержании в них примесей.

Описаны хроматографические методики, применяемые в ЦЗЛ ЧАО «ЗАПОРОЖКОКС», в том числе усовершенствованный метод определения компонентного состава коксового газа, результаты которого применяются для расчета теплоты сгорания газа, идущего на обогрев коксовых печей; ускоренный метод определения содержания бензолных углеводородов в прямом и обратном коксовом газе и др.

Ключевые слова: хроматографическая колонка, время удерживания, идентификация пиков, точность измерения, коксовый газ, теплота сгорания.

DOI: 10.31081/1681-309X-2019-0-1-32-38

В настоящее время хроматографические методы находят все большее применение в оперативном контроле качества продукции коксохимического производства. Они незаменимы при оценке качества продуктов, имеющих сложный химический состав: смола каменноугольная, бензол сырой, масло каменноугольное поглотительное и др.

До недавнего времени коксохимическая лаборатория ЧАО «ЗАПОРОЖКОКС», наряду с лабораториями других коксохимических предприятий, для определения компонентного состава коксового газа и массовой концентрации бензолных углеводородов использовала химические методы. Попытки внедрения хроматографического метода согласно ГОСТ 23781-87 [1], предназначенного для определения компонентного состава горючего природного и попутного нефтяного газов, сопровождались некоторыми затруднениями, в т.ч. и при расчете содержания водорода, так как при использовании гелия в качестве газа-носителя величина и форма пика зависят от его концентрации [2]. В интервале значений от 30 до 45 % пик водорода имеет М-образную форму, а интервале от 50 до 65 % его сигнал отрицательный.

Широко используется химический метод, предусматривающий использование газоанализаторов ВТИ-1 и ВТИ-2 (Всесоюзный теплотехнический институт) согласно ГОСТ 5439-76. Этот метод основан на избирательном поглощении некоторыми химическими веществами отдельных компонентов газа. Присущие ему длительность, трудоемкость и недостаточная чувствительность при измерении низких концентраций компонентов газа стимулировали дальнейшее проведение исследовательских работ с целью устранения затруднений при хроматографическом определении состава коксового газа.

* Автор для корреспонденции

Опираясь на результаты предыдущих исследований [3-6], а также используя новое поколение хроматографов, оснащенных компьютерными программами, специалисты ГП «УХИН» и ЦЗЛ ЧАО «ЗАПОРОЖКОКС» разработали:

- новые приемы проведения измерений, предотвращающие выход водорода на хроматограмме обратным пиком;
- оптимальные условия проведения измерений;
- оптимальный объем вводимой пробы коксового газа;
- диапазон измерения по каждому определяемому компоненту, в котором обеспечивается заданная точность.

Разработанная в итоге методика позволяет контролировать содержание компонентов коксового газа в следующих диапазонах объемных долей, %:

- метана – от 15 до 35;
- этана – от 0,5 до 5;
- этилена – от 0,5 до 5;
- пропилена – от 0,1 до 1;
- кислорода – от 0,5 до 2;
- азота – от 1 до 6;
- оксида углерода – от 4 до 8;
- диоксида углерода – от 1 до 5;
- водорода – от 45 до 70.

Разделение компонентов коксового газа производится на хроматографических колонках с носителями «Hayesep» и «Цеолит СаА» с последующим измерением объемных долей методом абсолютной калибровки. Для установления градуировочных зависимостей используются три эталонные газовые смеси, охватывающие весь диапазон измерения по каждому компоненту. Использование в качестве газа-носителя гелия повышает чувствительность метода при определении низких объемных долей, в т.ч. и кислорода. Предотвращение выхода водорода на хроматограмме обратным пиком достигается уменьшением объема вводимого газа с использованием дозирующих петель объемом 1,0 и 0,07 см³.

Благодаря специальному программному обеспечению хроматографов калибровка по каждому компоненту сохраняется длительное время. Перед работой достаточно проверки градуировочных зависимостей. Продолжительность выхода компонентов коксового газа составляет около десяти минут.

На рис. 1 и 2 приведены типовые хроматограммы анализа обратного коксового газа.

Методика на постоянной основе используется ЦЗЛ ЧАО «ЗАПОРОЖКОКС». Полученные результаты применяются для расчета теплоты сгорания коксового газа, идущего на обогрев коксовых печей.

На первом этапе внедрения методики, аттестованные газовые смеси анализировали разными методами.

Для контролируемых методов получены удовлетворительные результаты. Далее различными методами анализировали и пробы коксового газа, отобранные в газовые пипетки.

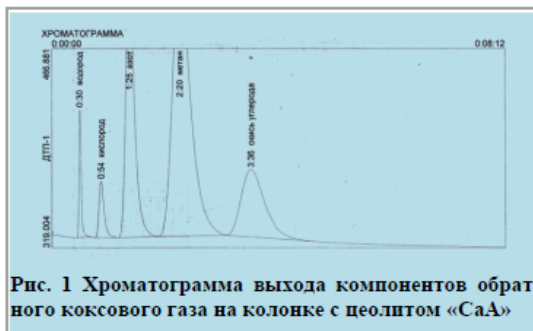


Рис. 1 Хроматограмма выхода компонентов обратного коксового газа на колонке с цеолитом «СаА»



Рис. 2 Хроматограмма выхода компонентов обратного коксового газа на колонке с «Hayesep»

В табл. 1 приведены некоторые результаты определения компонентного состава коксового газа ЧАО «ЗАПОРОЖКОКС».

Как видно из табл. 1, при определении компонентного состава коксового газа хроматографическим методом индивидуальные представители предельных и непредельных углеводородов определяются отдельно, а не суммарно, как при определении по ГОСТ 5439-76. Хроматографический метод осуществляется по принципу абсолютной калибровки, т.е. для каждого компонента устанавливается градуировочная зависимость площади пика от объемной доли для всего диапазона измеряемой концентрации. Это повышает точность измерения, особенно при низких значениях. Что касается метода, основанного на избирательном поглощении компонентов газа (или суммы компонентов, имеющих сходные свойства), то в этом случае измерение проводится с использованием одной измерительной газовой бюретки, что не может обеспечивать требуемую точность для объемных долей в диапазоне от 0,5 до 60 %. Это подтверждается тем, что в десяти определениях из

десяти объемная доля суммы непредельных углеводородов составляет 2,3 %, а кислорода в восьми определениях из десяти она равна единице. Азот определяется вычитанием из 100 % суммы всех определяемых компонентов, что также снижает точность измерения.

При расчете теплоты сгорания коксового газа в соответствии с ГОСТ 22667-82 учитывают также объемную долю бензольных углеводородов.

Массовую концентрацию бензольных углеводородов до недавнего времени определяли методом, суть которого состоит в поглощении их активированным углем из коксового газа, освобожденного от примесей сероводорода, влаги и нафталина. Поглощенные активированным углем бензольные углеводороды отгоняют перегретым водяным паром, и охлажденный конденсат замеряют в градуированной бюретке с переливом. Пересчет массовой концентрации бензольных углеводородов

в объемные доли (%) производят по формуле $\varphi=0,0287 \times \rho$, где ρ – массовая концентрация бензольных углеводородов в газе, г/м³.

При аналитическом контроле бензольных углеводородов, основанном на адсорбции их из газа активированным углем, происходит практически полное их извлечение, что позволило применить этот метод для количественного определения бензола в газе. Высокая адсорбционная способность активированного угля объясняется высокой активностью поверхности: 1 г активированного угля имеет от 200 м² до 1000 м² активной поверхности. Однако недостатком этого метода является длительность отбора проб коксового газа (не менее 3 часов) и длительность проведения анализа (отгон перегретым паром из патрона с активированным углем поглощенных бензольных углеводородов).

Таблица 1

№ п/п	Результаты измерений, % (по объему)									
	Предельные углеводороды (C _n H _{2n+2})		Непредельные углеводороды (C _m H _n)			CO ₂	CO	O ₂	N ₂	H ₂
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₆ H ₆ *					
1	23,2	0,47	1,75	0,07	0,10	2,69	7,35	0,81	5,62	55,85
1 ^a	24,4		2,3			2,6	7,5	0,9	5,5	56,8
2	22,3	0,44	1,68	0,063	0,09	1,55	6,26	1,27	6,53	56,62
2 ^a	24,2		2,3			2,5	7,0	1,1	4,9	58
3	23,9	0,49	2,00	0,076	0,09	2,72	6,82	0,79	6,28	55,60
3 ^a	24,9		2,3			2,6	6,9	0,9	5,8	56,6
4	25,21	0,52	2,08	0,07	0,11	1,77	6,34	0,83	5,02	56,83
4 ^a	26,0					2,23	6,3	1,0	5,2	57,1
5	24,64	0,43	2,00	0,052	0,11	2,21	6,68	0,77	5,97	57,25
5 ^a	25,6		2,3			2,2	6,7	1,0	4,2	58,0
6	24,56	0,61	2,35	0,10	0,12	2,36	6,63	0,75	6,47	56,17
6 ^a	25,9		2,3			2,2	6,8	1,0	4,8	57,0
7	23,56	0,46	1,97	0,06	0,12	2,32	6,4	0,98	8,86	55,38
7 ^a	26,0		2,3			2,3	6,4	1,0	4,9	57,1
8	24,39	0,42	2,01	0,06	0,11	2,58	6,67	1,15	7,42	55,3
8 ^a	25,9		2,3			2,4	6,7	1,0	4,7	57
9	24,23	0,48	2,1	0,07	0,13	2,62	6,49	0,87	7,6	55,54
9 ^a	25,9		2,3			2,6	6,8	1,0	4,5	56,9
10	21,81	0,45	1,86	0,07	0,12	2,08	7,28	1,04	12,21	53,2
10 ^a	26		2,3			2,5	7,3	1,0	4,9	56

Примечание: Под номером с индексом *a* приведены данные определения компонентного состава газа по ГОСТ 5439-76.

* Определение массовой концентрации бензола проводили методом, основанным на поглощении активированным углем, и пересчитывали на объемную долю.

Для оперативного определения содержания бензольных углеводородов в прямом и обратном коксовом газе разработан и используется хроматографический метод. Он основан на поглощении (экстракции) бензольных углеводородов диметилацетамидом с последующим хроматографическим определением их содержания в диметилацетамидном растворе с внутренним стандартом – тетрадеканом.

На первом этапе применения методики хроматографический метод давал заниженные результаты по сравнению с поглощением активированным углем. Для установления и устранения причин этого занижения на ЧАО «ЗАПОРОЖКОКС» сотрудниками ГП «УХИН» и коксохимической лаборатории проведена соответствующая работа.

Пробы коксового газа отбирались контрольной группой лаборатории на патрон и сотрудниками ГП «УХИН» на диметилацетамид. При хроматографическом определении в экстрагенте только суммы бензола, толуола и ксилола (БТК), результаты получались несколько ниже полученных по патрону.

Был проведен хроматографический анализ отгона из патрона с активированным углем после поглощения бензольных углеводородов из коксового газа, для чего отгон разбавляли диметилацетамидом. Хроматограмма приведена на рис. 3.

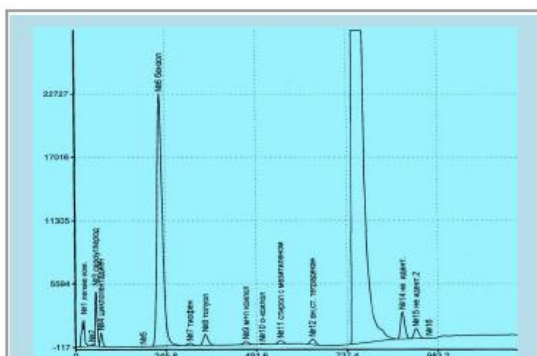


Рис.3 Хроматограмма отгона из патрона с активированным углем после поглощения бензольных углеводородов из коксового газа

Как видно из хроматограммы, помимо БТК, легких компонентов, незначительных количеств тиофена и стирола с мезитиленом, заметный вклад в содержание бензольных углеводородов при определении их по патрону вносят два неидентифицированных пика (№14 и №15), выходящие после диметилацетамида.

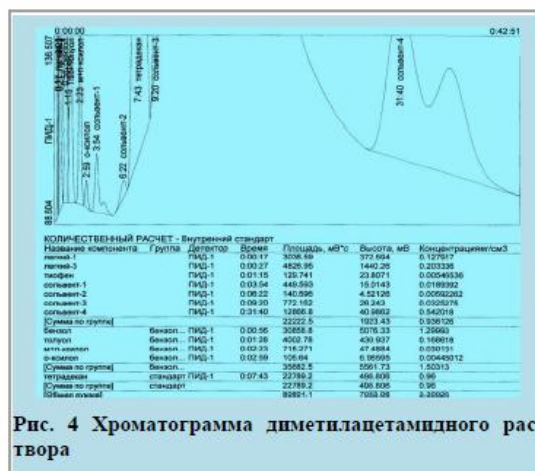


Таблица 3

№ п/п	Массовая доля фенолов в нафталиновой фракции, %	
	газохроматографический метод	метод потенциометрического титрования
1	4,92	5,10
2	4,90	5,12
3	4,89	5,01
4	4,85	5,10
5	4,89	5,20

Выводы

Внедрение хроматографических методов определения компонентного состава коксового газа и массовой концентрации бензольных углеводородов на ЧАО «ЗАПОРОЖКОКС» позволяет значительно сократить продолжительность анализа и более точно рассчитать calorificity коксового газа, т.к. учитываются индивидуальные составляющие предельных и непредельных углеводородов, а также рассчитать ресурс бензольных углеводородов и их потери с обратным коксовым газом.

Хроматографический анализ нафталиновой фракции позволяет определить не только сумму фенольных компонентов, но и содержание каждого из них, что служит дополнительной важной информацией для потребителей и переработчиков этой продукции.

Использование хроматографических методов позволяет сократить расход реактивов, в т.ч. прекурсоров, и дефицитных материалов.

Библиографический список

1. ГОСТ 5439-76. Газы горючие природные и искусственные. Метод определения объемной доли компонентов на комплексах для газовых анализов типа КГА.

2. Марич Л.И. Хроматографическое определение состава коксового газа / Л.И. Марич, Ж.К. Ленкевич, Д.А. Красножоненко [и др.] // Кокс и химия. – 1984. – № 8. – С. 26-30.

3. Коган Л.А. Газохроматографический анализ топливных газов / Л.А. Коган, Т.М. Маркачева // Кокс и химия. – 1978. – № 11. – С.32-35.

4. Джеффери П. Анализ газов методом газовой хроматографии / П. Джеффери, П. Киплинг. – М: Мир, 1976. – 256 с.

5. Буланов Е.А. Хроматографический метод определения компонентного состава коксового и коксодаменного газов / Е.А. Буланов, Л.А. Зиновьева // Кокс и химия. – 1987. – № 10. – С. 36-39.

6. Львова Т.М. Газохроматографическое определение водорода в газовых смесях с использованием гелия в качестве газа-носителя / Т.М. Львова, Л.Е. Цебуховская, Л.Т. Бондарева [и др.] // Журнал аналитической химии. – 1975. – Т. 30. – № 9. – С. 1697-1700.

7. ГОСТ 20843.1-89 Продукты фенольные каменноугольные. Газохроматографические методы определения компонентного состава.

Рукопись поступила в редакцию 22.01.2019

THE MODERN USE OF CHROMATOGRAPHIC METHODS IN THE CONTROL OF COKE-CHEMICAL PRODUCTION

© A.S. Gaidaenko, S.A. Ovchinnikova (PJSC "ZAPOROZHCOKE"), A.Yu. Martynova, PhD., D.A. Krasnozhenenko (SE "UKHIN"), N.A. Tkach (PJSC "ZAPOROZHCOKE")

The article considers the increasing role of chromatography in the quality control of products of coke plants. The using of the chromatography allows you to obtain more accurate and operational information about the composition of the multicomponent products and the presence and content of impurities.

The chromatographic methods have been described, they are used in PJSC "ZAPOROZHCOKE", in particular, an improved method for determining the composition of coke oven gas, the results of which are used to calculate the combustion heat of gas going on the heating of coke ovens; an accelerated method for determining the content of benzene hydrocarbons in direct and reverse coke oven gas, etc.

Keywords: chromatographic column, holding time, peak identification, accuracy of measurement, coke gas, combustion heat.

ВИКОРИСТАННЯ ХРОМАТОГРАФІЧНИХ МЕТОДІВ У КОНТРОЛІ КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА В СУЧАСНИХ УМОВАХ

© О.С. Гайдаєнко, С.О. Овчиннікова (ПРАТ «ЗАПОРІЖКОКС»), А.Ю. Мартинова, к.т.н., Д.А. Красножененко (ДП «УХІН»), Н.О. Ткач (ПРАТ «ЗАПОРІЖКОКС»)

У статті розглянуто зростаючу роль хроматографії в контролі якості продуктів коксохімічного виробництва. Використання хроматографії дозволяє отримати точнішу і оперативнішу інформацію щодо складу багатокomпонентних продуктів або про наявність та вміст у них домішок. Описано хроматографічні методики, що застосовуються в ЦЗЛ ПРАТ «ЗАПОРІЖКОКС», зокрема вдосконалений метод визначення компонентного складу коксового газу, результати якого застосовуються для розрахунку теплоти згоряння газу, що йде на обігрів коксових печей; прискорений метод визначення вмісту бензольних вуглеводнів у прямому і зворотному коксовому газі та ін.

Ключові слова: хроматографічна колонка, час утримування, ідентифікація піків, точність вимірювання, коксовий газ, теплота згоряння.

УДК 662.749.38/39

ПЕРСПЕКТИВЫ РАСШИРЕНИЯ СБЫТА ЭЛЕКТРОДНОГО ПЕКА НА ЧАО «ЗАПОРОЖКОКС»

© *А.А. Бехтер¹, Г.Я. Фелькова², А.С. Гайдаєнко³

Частное Акционерное Общество «ЗАПОРОЖКОКС», 69600, г. Запорожье, ул. Диагональная, 4, Украина

Ф.Ф. Чешко⁴

Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)», 61023 г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина

¹ Бехтер Александр Анатольевич, директор по производству, e-mail: aleksandr.bekhter@metinvestholding.com

² Фелькова Галина Ярославовна, руководитель проекта КХП, e-mail: G.Y.Fedkova@metinvestholding.com

³ Гайдаєнко Александр Сергеевич, директор по инжинирингу, e-mail: office@zaporozhcoke.com

⁴ Чешко Федор Федорович, доктор техн. наук, с.н.с., ученый секретарь, e-mail: cheshko@ukhim.org.ua

Приведен краткий анализ ситуации на мировых рынках, прежде всего – динамика мирового производства первичного алюминия. Показано, что как в настоящее время, так и на перспективе каменноугольный электродный пек остается не только дефицитным, но и практически безальтернативным видом продукции.

Одним из основных аспектов, способных ограничить возможности производителей по сбыту электродных пеков являются проблемы, связанные с транспортировкой этой продукции, особенно на дальние расстояния. Решением этих проблем может послужить переход с отгрузки пек в термоцистерны на поставки твердого гранулированного электродного связующего. В мае 2019 года ЧАО «ЗАПОРОЖКОКС» завершает крупный инвестиционный проект по строительству второй линии грануляции электродного пек. Это позволит на 30 тыс. т/год увеличить производство высоколиквидного гранулированного пек за счет продукции, ранее отгружаемой потребителям в жидком виде, и тем самым расширит рынок сбыта продукции предприятия.

Ключевые слова: электродный пек, потребление, безальтернативность, сбыт, термоцистерна, грануляция.

DOI: 10.31081/1681-309X-2019-0-1-38-43

* Автор для корреспонденции