

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Л. П. Банніков, Д. В. Мірошніченко, О. Л. Борисенко

**ПЕРВИННЕ ОХОЛОДЖЕННЯ КОКСОВОГО ГАЗУ В УМОВАХ
РОЗШИРЕННЯ СИРОВИННОЇ БАЗИ**

Монографія

*Рекомендовано Вченою радою
Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут»*

Харків
2025

УДК 66.092.89:665.94

Б 12

Рецензенти:

Гринишин О. Б., доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів.

Бойченко С. В., доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри автоматизації електротехнічних та мехатронних комплексів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ.

Старовойт А. Г., доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри металургійного палива та вогнетривів, Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро.

*Публікується за рішенням Вченої ради НТУ «ХПІ»,
протокол № 4 від 27 березня 2025 р.*

Банніков Л. П.

Б 12 Первинне охолодження коксового газу в умовах розширення сировинної бази : монографія / Л. П. Банніков, Д. В. Мірошніченко, О. Л. Борисенко. – Харків : НТУ «ХПІ», 2025 – 143 с.

ISBN 978-617-05-0549-1

У монографії викладено наукові засади вдосконалення технологій первинного газового охолодження та умов обробки коксового газу. Основну увагу зосереджено на аналізі впливу змін характеристик вугільної сировини.

УДК 66.092.89:665.94

ISBN 978-617-05-0549-1

© Банніков Л. П., Мірошніченко Д. В.,
Борисенко О. Б., 2025
© НТУ «ХПІ», 2025

ЗМІСТ

	Стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1 ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК ВЛАСТИВОСТЕЙ І РЕЖИМУ КОКСУВАННЯ ВУГІЛЬНОЇ РЕЧОВИНИ З ПРОЦЕСАМИ ОХОЛОДЖЕННЯ ХІМІЧНИХ ПРОДУКТІВ КОКСУВАННЯ	8
1.1 Вплив якості шихти та умов коксування на формування обсягу і якості коксового газу	8
1.2 Аналіз напрямів вдосконалення процесу охолодження коксового газу в первинних газових холодильниках	19
1.3 Аналіз напрямків вдосконалення процесу первинного охолодження коксового газу в ПГХ з горизонтальними трубами	24
1.4 Аналіз способів управління фізико-хімічними властивостями промивної рідини в умовах первинного охолодження коксового газу	29
1.5 Аналіз принципів формування емульсій на основі конденсатів коксового газу і продуктів їх переробки	35
Висновки за розділом 1	39
РОЗДІЛ 2 ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПЕРВИННИХ МАТЕРІАЛІВ	42
2.1. Термінологія, вибір об'єктів дослідження, постановка задачі і вибір методів дослідження на основі аналізу процесів, що протікають при охолодженні коксового газу	42
2.2 Характеристика використаних лабораторних установок і експериментальних методів дослідження	46
2.3 Характеристика установки первинного охолодження, використовуваної для дослідно-промислової перевірки розробленого процесу	49
Висновки за розділом 2	50
РОЗДІЛ 3 ВЛАСТИВОСТІ КОНДЕНСАТУ КОКСОВОГО ГАЗУ ЯК РОЗЧИННИКА ТА АБСОРБЕНТУ СТОСОВНО НАФТАЛІНУ	51
3.1 Дослідження розчинюючої здатності емульсії «смола в воді» по відношенню до кристалічного нафталіну	51
3.2 Оцінка абсорбційних властивостей прямої емульсії по відношенню до пароподібного нафталіну	56
Висновки за розділом 3	63

РОЗДІЛ 4	ДОСЛІДЖЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРОМИВНОЇ РІДИНИ ПРИ ОХОЛОДЖЕННІ КОКСОВОГО ГАЗУ	65
4.1.	Реологічні характеристики газозбірникової і холодильникової смол та їх сумішей	65
4.2	Дослідження реологічних характеристик смол при розчиненні кристалічних відкладень	76
4.3	Реологічні характеристики зворотних і прямих емульсій на основі смоли кам'яновугільної	79
	Висновки за розділом 4	86
РОЗДІЛ 5.	ФОРМУВАННЯ ПРОМИВНОЇ РІДИНИ (АБСОРБЕНТ–РОЗЧИННИК) ДЛЯ ЗРОШЕННЯ МІЖТРУБНОГО ПРОСТОРУ. ТЕХНІКО – ЕКОНОМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОЗРОБОК	89
5.1.	Визначення місця подачі промивної рідини і необхідної кількості смоли для розчинення відкладень нафталіну	89
5.2.	Розробка вимог до складу промивної рідини ПГХ з горизонтальними трубами	95
5.3	Розробка способів емульгування кам'яновугільної смоли	101
5.3.1.	Змішування конденсатів циклів ПГХ і газозбірника без емульгатора	102
5.3.2	Дослідження змішування конденсатів з емульгатором	108
5.4	Технологічна схема процесу зрошення міжтрубного простору ПГХ	120
	Висновки за розділом 5	124
	ВИСНОВКИ	127
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	130

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

ПГХ – первинний газовий холодильник;
КГХ – кінцевий газовий холодильник;
КХВ – коксохімічне виробництво;
АПОГ – апарати повітряного охолодження;
ПТЕ – Правила технічної експлуатації;
ПРАТ – приватне акціонерне товариство;
СПЦ – смоло-переробний цех;
ГЛБ - гідрофільно-ліпофільний баланс;
ТУ – технічні умови;
ПАР – поверхнево-активна речовина;
КВП – контрольно- вимірювальний прилад;
сПз – сантипуаз;
сСт – сантистокс;
Па – паскаль;
мм рт. ст. – міліметр ртутного стовпа;
мм вод. ст. – міліметр водного стовпа;
рХ – піксель;
мкм – мікрон;
кВт – кіловат.

ПЕРЕДМОВА

Зміна геополітичної та економічної ситуації, а також втрата доступу до основних шахт із видобутку коксівного вугілля призвели до необхідності пошуку альтернативних джерел сировини для коксохімічного виробництва. Газове вугілля, яке є доступнішим, дедалі частіше розглядається як основа для заміни традиційного коксівного вугілля. Однак його застосування у виробництві коксохімічної продукції супроводжується низкою технологічних викликів, зумовлених відмінностями у складі, структурі та фізико – хімічних властивостях вугілля.

Ці відмінності суттєво впливають не тільки на виробництво і якість отриманого коксу, а також на процеси вилучення та обробки хімічних продуктів, які утворюються під час коксування. Тому дослідження, спрямовані на адаптацію технологічних режимів до нової сировини, є актуальними та необхідними для забезпечення ефективності та стабільності коксохімічного виробництва.

У монографії розглянуто ключові задачі, пов'язані з особливостями охолодження хімічних продуктів коксування в умовах розширення сировинної бази. Серед них – оптимізація технологічних режимів і умов обробки коксового газу, адаптація до змін складу коксового газу, розробка енергоефективних технологій для раціонального використання ресурсів, а також мінімізація викидів шкідливих речовин в атмосферу. Ці питання визначають пріоритетні напрями наукових і прикладних досліджень у сфері коксохімії, спрямовані на забезпечення стабільності та ефективності галузі в умовах переходу до використання газового вугілля.

Продуктивність коксового цеху та склад шихти на коксохімічному підприємстві змінюються залежно від ринкових умов і поточних вимог споживачів до якості та обсягу товарного коксу. Це призводить до постійних коливань обсягу та складу коксового газу, що надходить на обробку в хімічні цехи.

Питання впливу якості шихти на технологію вилучення хімічних продуктів коксування для більшості експертів вважається вирішеним. Проте його можна поставити інакше: чи настільки значний цей вплив, щоб вимагати внесення змін у режими уловлювання?

Здатність технології «пристосовуватися» до змін вхідних параметрів формується під час проектування. Досвід показує, що продуктивність сіркоочисних і бензольних установок є найчутливішою до зміни кількості та складу оброблюваного коксового газу. Процеси первинного охолодження й уловлювання аміаку більше схильні до впливу складу і домішок коксового газу.

Зміну складу коксованої шихти зазвичай розглядають у контексті коригування режиму роботи коксової батареї і планування виходу хімічних продуктів коксування. Значно менше уваги приділяється проблемам експлуатації обладнання цеху уловлювання при зміні сировини, перешихтовках чи коливаннях складу газу. У багатьох випадках спроби персоналу оцінити вплив якості вугільної шихти на процеси уловлювання сприймаються як спроби знайти недостатньо обґрунтовані аргументи для «виправдання» можливих недоліків у технологічному процесі.

Сподіваємось, що монографія стане в нагоді та буде корисною фахівцям коксохімічного виробництва, науково–дослідних і проектних організацій, а також викладачам, аспірантам і студентам зі спеціалізації «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

РОЗДІЛ 1. ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК ВЛАСТИВОСТЕЙ І РЕЖИМУ КОКСУВАННЯ ВУГІЛЬНОЇ РЕЧОВИНИ З ПРОЦЕСАМИ ОХОЛОДЖЕННЯ ХІМІЧНИХ ПРОДУКТІВ КОКСУВАННЯ

1.1 Вплив якості шихти та умов коксування на формування обсягу і якості коксового газу

У хімічних цехах коксового заводу постійно стикаються з коливаннями обсягу та складу оброблюваного газу. Змінний об'єм коксового газу в апаратах цеху уловлювання призводить до варіацій лінійної швидкості, що, у свою чергу, впливає на коефіцієнт масопередачі та гідравлічний опір апаратів.

Під час високотемпературного коксування виділяється певна кількість летких продуктів. У процесі їх охолодження, близького до адіабатичного, і подальшої конденсації парів смоли та води утворюється багатокомпонентна суміш — сирий коксовий газ.

На процеси підготовки коксового газу до використання значно впливають коливання об'єму газу, що відсмоктується з камер коксування, які працюють у періодичному режимі. Протягом циклу коксування спостерігаються зміни виходу газу, що варіюється в межах 240–420 м³/т шихти для однієї камери коксування [1–4]. На початку періоду, через охолодження нагрівальних стінок вугільним завантаженням, вихід газу зменшується, після чого досягає максимального значення, а наприкінці циклу різко знижується.

Аспірований газ із газозбірника має усереднений склад, сформований з летких продуктів окремих камер, які перебувають на різних стадіях циклу коксування. Збільшення виходу коксового газу спостерігається зі зростанням інтенсивності реакцій піролізу первинної смоли, що супроводжується підвищенням виходу коксу та зменшенням виходу смоли [5].

Важливим є розгляд факторів, які впливають на вихід коксового газу, з огляду на сучасні уявлення про термохімічні перетворення вугілля.

Процес піролізу вугілля можна умовно розділити на чотири стадії:

- активація вугільної макромолекули: початкова стадія, що передбачає ініціювання хімічних змін;
- первинний піроліз: характеризується розривом окремих хімічних зв'язків і незначною втратою маси;
- вторинний піроліз, що супроводжується масовими розривами зв'язків і суттєвою втратою маси;
- рекомбінація: заключна стадія, що включає утворення нових структур [6].

Вугілля є сумішшю макромолекулярних, середньомолекулярних і маломолекулярних компонентів. Маломолекулярні компоненти поділяються на мостикові та клатратні [7].

Сучасні кінетичні моделі деструкції вугільної речовини враховують ключові реакційні центри, зокрема містки та бічні групи, які мають різну реакційну здатність. Ця здатність залежить від складу речовини та ступеня її вуглефікації. Найбільш реактивними є містки, які руйнуються з утворенням осколків речовини та виділенням газів. Бічні групи є більш стійкими й руйнуються за вищих температур, що також супроводжується виділенням газів із вугільної решітки, яка деградує.

Швидкість первинного піролізу, а також розподіл продуктів газоподібних речовин залежать від складу вугільної речовини. Атомні співвідношення (O/C) та (O/H) є зручними регресійними параметрами для визначення складу, реакційної здатності та початкової концентрації реакційних центрів [8].

На основі викладених уявлень можна припустити існування залежності виходу коксового газу від вмісту гетероатомів у структурі вугільної речовини.

Підтвердженням впливу гетероатомів на деструкцію вугілля є той факт, що до 1/3 компонентів первинних смол становлять органічні речовини вугілля, включаючи до 40% кисню та 40–50% сірки, наявних у вихідному вугіллі. У процесі піролізу смоли спонтанно виділяють гетероатоми, утворюючи азот- і сірковмісні сполуки (HCN, H₂S), а також неконденсовані гази, зокрема паливні гази, CO, H₂, та масла.

Експериментальні дослідження в інертній атмосфері показали, що гетероатоми, присутні у парах смоли, переходять у неконденсовані гази. Одночасно відбувається розпад мономерів смоли, які стають джерелами водню для утворення смоли та додаткових неконденсованих газів [9].

Було також встановлено, що перетворення смоли у зазначених напрямках можливе лише за умови розукрупнення мономерів смоли з утворенням більш легких масел. Це відбувається за наявності периферійних функціональних груп, які відіграють ключову роль у виділенні кисню та водню з первинної смоли [10].

Описані вище механізми утворення газів із компонентів первинної смоли є застосовними для широкого спектра вугільних речовин в умовах швидкого піролізу. Однак вони є складними й недостатньо ефективними для опису процесу коксування, який характеризується повільним виділенням летких речовин.

Для прогнозування виходу летких речовин у процесі коксування розроблено модель, що базується на множині паралельних реакцій. Розрахунки для типової коксувальної батареї висотою 6м показали, що середня температура підсклепового простору підвищується до 14-ї години коксування, після чого її зростання уповільнюється, стабілізуючись на рівні близько 1150K. До кінця процесу (тривалість 18,1 години) температура в осьовій частині коксового пирога досягає 1273K [11].

Складність урахування всіх факторів, що впливають на процес коксування, зумовлює необхідність зосередитися на найбільш значущих реакціях у газовій фазі підсводового простору коксової камери. При цьому властивості вугільної речовини, за винятком її елементного складу, часто ігноруються для спрощення моделювання.

Спроби врахувати вплив хімічного складу вугільної речовини на виділення смоли та метану здійснено у дослідженнях, які використовували термогравіметричний аналіз та ІЧ-спектроскопію. Отримані дані для вугілля різних басейнів показали подібну поведінку виділення смоли, однак у кінетичних рівняннях енергія активації збільшувалася зі зростанням ступеня вуглефікації. Крім того, встановлено кореляцію між температурою початку виділення метану та

температурою максимуму виділення смоли. Це може свідчити про те, що смола і метан виділяються внаслідок одних і тих самих реакцій розриву та рекомбінації макромолекул вугільної речовини [12].

Аналіз сучасних уявлень про моделювання виходу газоподібних продуктів при термохімічних перетвореннях вугільної речовини показав, що ступінь вуглефікації впливає на енергію активації реакцій виділення смоли, а гетероатоми – на вихід газоподібних продуктів. Оскільки кисень є домінуючим гетероатомом у гіпотетичній макромолекулі вугілля, логічно припустити, що його вміст, поряд із виходом летких речовин як основним показником ступеня вуглефікації, значною мірою впливає на вихід коксового газу.

У промислових умовах складно підтвердити правомірність розроблених кінетичних моделей для прогнозування виходу коксового газу. Обсяг летких продуктів коксування, що виділяються, змінюється протягом одного періоду коксування, і на нього впливають графіки видачі печей, коливання властивостей шихти, ступінь заповнення печей, зупинки коксової батареї для технічного обслуговування (циклічні зупинки), а також можливі відхилення від графіків експлуатації камер через технічні причини.

На практиці вихід коксового газу зазвичай оцінюють за певний звітний період, співвідносячи його з наявними емпіричними залежностями. Питомий вихід газу на одиницю маси шихти (B , $\text{нм}^3/\text{т}$) насамперед залежить від виходу летких речовин у вугіллі шихти (V , %). Відповідно до ДСТУ [13], ця залежність є лінійною:

$$B = 7,38 \times V + 126 \quad (1.1).$$

Останнім часом з'явилися розрахункові залежності, які враховують вплив вмісту кисню в коксівному вугіллі на вихід коксового газу [14]:

$$B = 16,494 \times V - 0,7408 \times V \times O \quad (1.2),$$

де О - вміст кисню у вугіллі, %.

Ці дані узгоджуються з результатами досліджень Кустова Б. І., який встановив, що зі збільшенням вмісту кисню у вугіллі змінюється склад кисневмісних компонентів коксового газу. Вихід газу зростає не прямо пропорційно виходу летких речовин, а повільніше, що може бути пов'язано з утворенням водяної пари [15].

У монографії Кустова Б. І. наведено дані щодо виходу коксового газу з реторти під час коксування різних типів вугілля. Порівняння цих експериментальних даних із розрахунковими результатами щодо виходу летких речовин у вугіллі за ДСТУ, а також із урахуванням вмісту кисню за формулою Номура, представлено на рис. 1.1.

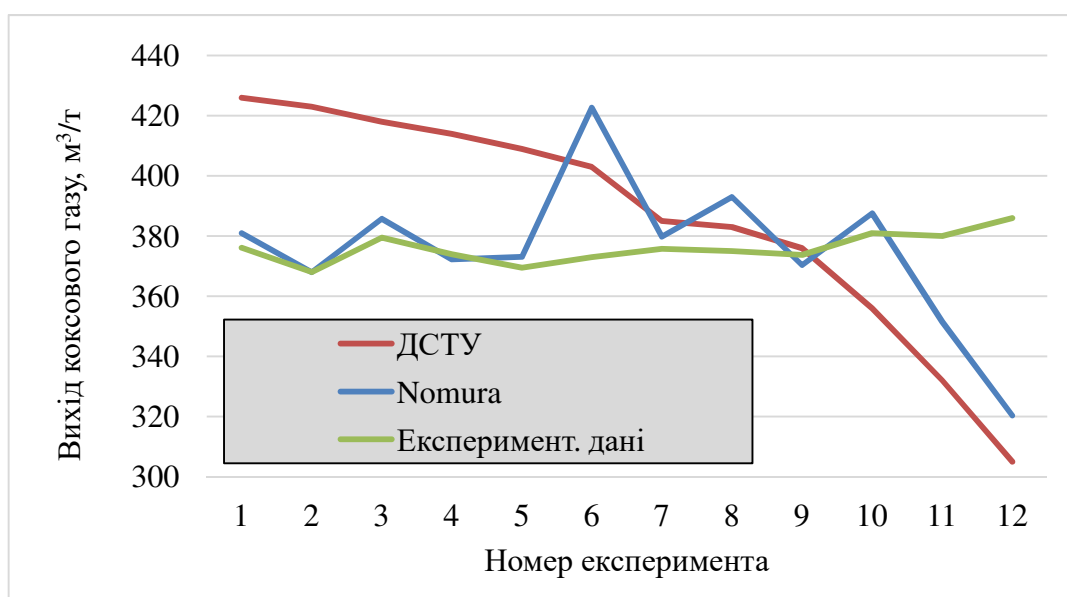


Рисунок 1.1 – Порівняння експериментальних даних щодо виходу коксового газу із сухої шихти з розрахунковими величинами: з урахуванням вмісту кисню у вугіллі (Nomura, [14]) та без урахування цього показника (ДСТУ, [13])

Як видно з наведених даних, врахування вмісту кисню у вугіллі разом із вмістом летких речовин забезпечує більш точні прогнозні значення виходу коксового газу. Результати практично збігаються, за винятком трьох експериментів із дванадцяти.

Зміна вмісту кисню та летких речовин у вугільній речовині спричиняє відповідні зміни в об'ємі коксового газу, що виділяється (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Коливання об'єму коксового газу за зміни вмісту летких речовин на 1% та кисню на 1% під час коксування 287,9 т/год сухої шихти

V, %	O, %	Обсяг коксового газу на переробку, тис. нм ³ /год,	
		ДСТУ [13]	Номура [14]
30	6,6	100,0	100,2
30	7,6	100,0	93,8
29	6,6	97,9	96,9

Таким чином, зміна вмісту кисню в коксівному вугіллі на 1% спричиняє коливання витрати коксового газу на 6200 м³/год, а зміна вмісту летких речовин на 1% – на 3100 м³/год.

Збільшення виходу коксового газу відбувається за підвищення інтенсивності реакцій піролізу первинної смоли, що супроводжується збільшенням виходу коксу та зменшенням виходу смоли [5].

Крупність зерен коксівного вугілля є важливим параметром, що суттєво впливає на вихід і склад коксового газу. Дослідження показують, що зменшення розміру зерен у процесі подрібнення шихти призводить до зниження масового виходу таких компонентів, як коксовий газ, сирий бензол та смола. Водночас, занадто тонке подрібнення створює умови для подовження часу перебування летких речовин у внутрішній структурі зерна.

Як зазначено в роботах М. Г. Склера, подовження часу перебування летких речовин усередині зерна сприяє перебігу вторинних реакцій за участю водню, що змінює співвідношення кінцевих продуктів. Вторинні реакції можуть включати гідрування, полімеризацію та інші хімічні перетворення, які впливають на кінцевий склад газоподібних і рідких продуктів коксування.

Скориставшись даними досліджень М. Г. Скляра, було проведено оцінку спрямованості змін об'ємного виходу коксового газу залежно від крупності зерен вугільної шихти (табл. 1.2)..

Таблиця 1.2 – Оцінка впливу крупності вугільного зерна на об'ємний вихід коксового газу

Клас подрібнення шихти, мм	Вихід коксового газу, мас. частка, %	Густина газу, кг/м ³	Питомий вихід газу з тони сухої шихти, м ³	Обсяг коксового газу, що виділяється під час коксування 287,9 т/год сухої шихти
0-13	12,75	0,4303	296	85,2
0-6	12,85	0,4070	316	91,0
0-3	12,05	0,3838	314	90,4

Таким чином, при більш високому ступені подрібнення шихти ймовірно збільшення виходу газу, однак лише в обмеженому діапазоні (максимум до 600 м³/год).

Зниження об'єму коксового газу пов'язано зі зменшенням частки водню та збільшенням метану, що, як пояснив М. Г. Скляр, є наслідком участі водню в реакціях усередині великих зерен. Подібні тенденції спостерігав і Луазон [17]: об'ємний вихід газу під час коксування зростає лінійно зі збільшенням виходу летких речовин до 35%, після чого спостерігається відхилення від лінійної залежності — в газі знижується вміст водню, а вміст метану та СО₂ збільшується.

Вплив природи вугілля на об'ємний вихід газу чітко ілюструється зміною частки газового вугілля в шихті при незмінному виході летких речовин. На підставі дослідно-промислових досліджень коксування шихт з однаковим виходом летких (25,5±0,5%) було встановлено вихід коксового газу [18], який для зручності ми перерахували на коксування 287,9 т/год. сухої шихти (табл. 1.3).

Отримані дослідження показують, що підвищення вмісту частки газового вугілля за незмінного виходу летких речовин з шихти призводить до зниження питомого об'єму коксового газу. При підвищенні частки газового вугілля на 10% (в інтервалі змін за коксування в промислових умовах), зниження обсягу газу приблизно становить $9769\text{м}^3/\text{год}$.

Таблиця 1.3 – Залежність об'ємного виходу і густини газу від вмісту газового вугілля в шихті

Частка газового вугілля в шихті, %	Вихід коксового газу, мас. частка, %	Густина коксового газу, $\text{кг}/\text{м}^3$	Питомий вихід газу з тони сухої шихти, м^3	Обсяг коксового газу, що виділяється під час коксування $287,9\text{ т}/\text{год}$ сухої шихти
15	14,21	0,399	356	102,5
25	14,21	0,430	331	95,3
40	14,24	0,432	329	94,7
50	14,17	0,461	307	88,4

Вплив вмісту газового вугілля в шихті на режим первинного охолодження коксового газу можна оцінити розрахунком ентальпії [2] (рис. 1.2).

Результати розрахунків показують, що теплове навантаження на ПГХ зростає зі збільшенням вмісту газового вугілля в шихті, практично пропорційно виходу пірогенетичної вологи.

У технологічному ланцюжку цеху уловлювання вплив ентальпії обмежується первинним охолодженням, за умови, що параметри охолодженого газу на виході з цього відділення відповідають регламенту. У такому разі коливання ентальпії вимагають коригування витрати охолоджувальної води на секції ПГХ залежно від контрольованого параметра – температури коксового газу на виході з ПГХ.

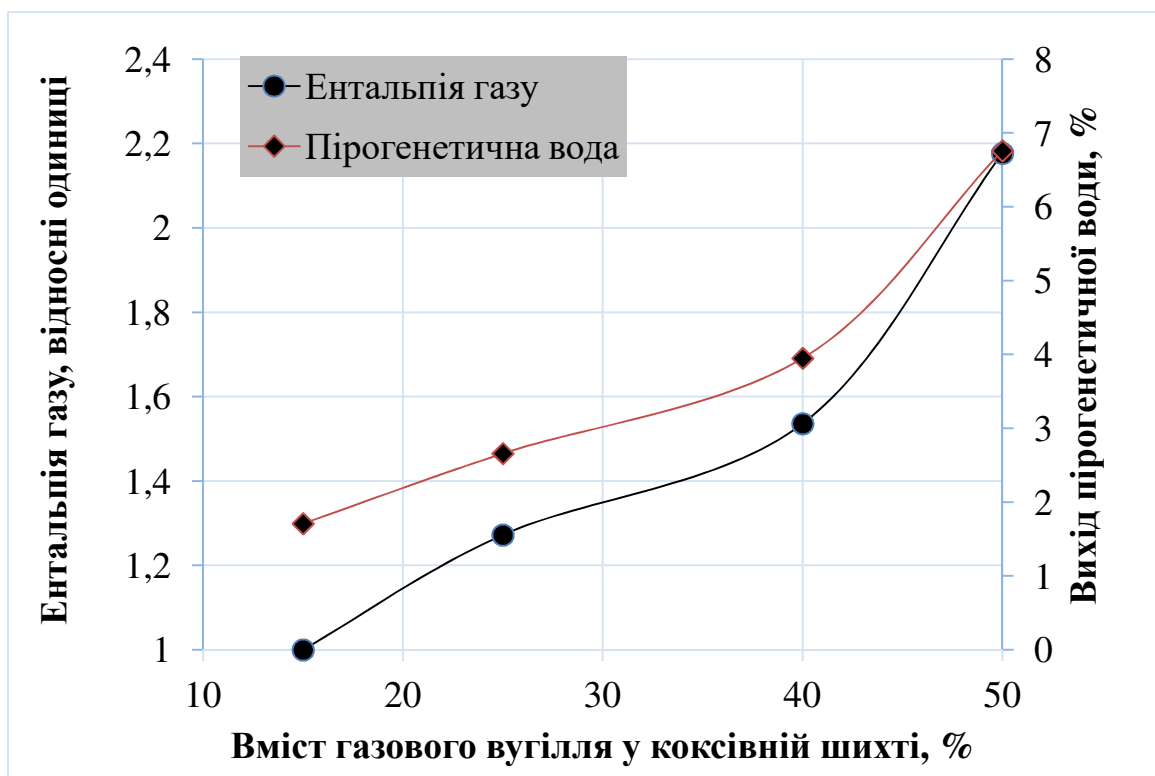


Рисунок 1.2 – Вплив вмісту газового вугілля на зміну відносної ентальпії коксового газу (з урахуванням складу газу і вологовмісту)

Недотримання цього параметра призводить до зростання обсягу газу, який транспортується ексгаустером, підвищення вмісту в ньому нафталіну і смолистих речовин, а також збільшує ймовірність утворення відкладень у газовій апаратурі.

Для підвищення ступеня захисту ПГХ від коливань об'ємів і ентальпії охолоджуваного коксового газу широко використовують структурне і параметричне резервування обладнання [19]. Найефективнішим прийомом є створення запасу щодо зниження температури коксового газу. Це забезпечується підтриманням температури циркулюючої води на верхніх секціях 30~35°C, а на нижніх 14~18°C. Для поліпшення процесів первинного охолодження коксового газу верхня і нижня секції зрошуються сумішшю смоли й аміачної води. Крім того, періодично газовий простір зрошують гарячою аміачною водою для змивання нафталіну, смолянистих та інших відкладень, що ускладнюють процес теплопередачі [20]. Недоліком такого способу є насамперед витрата енергії на утворення малого холоду для охолодження нижніх секцій.,

Крім пірогенетичної вологи, на склад і обсяг коксового газу впливає вологість шихти. При підвищенні вологості вихід газу збільшується до певного рівня (11%), після чого різко знижується [15].

За низької вологості шихти спостерігається зростання виходу пірогенетичної вологи, зменшення концентрації водню, CO та CO₂, а також збільшення концентрації вуглеводнів. У таких умовах вторинні процеси піролізу менше схильні до реакцій із водяною парою [17].

Більш висока глибина збагачення вугільної шихти сприяє підвищенню виходу коксового газу [15].

Коливання вмісту кисню в шихті (O^{daf}) та виходу летких речовин (V) впливають на вихід пірогенетичної води (Y_B) і кількість утвореного конденсату:

$$Y_B = (18/16) \times 0,42 \times O^{daf} \quad (1.3) [21],$$

$$Y_B = 19,5 - 1,59V + 0,034V^2 \quad (1.4) [22].$$

Виходячи з наведених даних, коливання вмісту кисню у вугільній речовині на 1% призводять до зміни об'єму конденсату, що переробляється, на 1,3м³/год, а зміна летких речовин у шихті на 1% — на 1,2м³/год

Таблиця 1.4 – Коливання об'єму конденсату при зміні вмісту летких речовин на 1% та кисню на 1% під час коксування 287,9 т/год сухої шихти

V, %	O, %	Об'єм конденсату, м ³ /год	
		[21]	[22]
30	6,6	9,0	6,9
30	7,6	10,3	6,9
29	6,6	9,0	5,7

Склад коксового газу зазнає змін залежно від температури та швидкості коксування, які визначають співвідношення між воднем і вуглеводнями: зі

зростанням температури процесу вміст водню в газі підвищується, а кількість C_mH_n зменшується [23].

Усі зазначені фактори впливають як на склад, так і на обсяг коксового газу. Неможливо змінити склад газу, не вплинувши на його обсяг, оскільки молекулярні маси водню та вуглеводнів суттєво відрізняються.

Підсмоктування повітря та продуктів горіння у камеру коксування впливає на склад і обсяг коксового газу. Надходження газу збільшується під час завантаження печей шихтою і поступово зменшується у проміжках між завантаженнями.

Регулювання транспортування газу здійснюється таким чином, щоб режим відсмоктування повністю відповідав інтенсивності газовиділення.

Варіації обсягу коксового газу, що надходить до установки цеху уловлювання, також спричиняються відхиленнями від нормального режиму транспортування, зокрема утворенням відкладень на окремих ділянках або апаратах газопроводу, аварійним засмоктуванням повітря через нещільності, а також накопиченням конденсату в газопроводі [23].

Встановити правомірність розроблених моделей для прогнозування виходу коксового газу в промислових умовах складно. Обсяг летких продуктів коксування, що виділяються, є непостійним протягом одного циклу коксування. На нього впливають графіки видачі коксу, коливання властивостей шихти, повнота завантаження печей, зупинки коксової батареї для технічного обслуговування (циклічні зупинки), а також можливі відхилення від графіків обслуговування камер з технічних причин [24, 25].

На виробництві вихід коксового газу зазвичай оцінюють за певний звітний період, співвідносячи отримані результати з наявними емпіричними залежностями.

Узагальнення наведених даних дає змогу оцінити збільшення об'єму перероблюваного коксового газу на 9300 м³/год і водного конденсату коксового газу на 3,5 м³/год зі зростанням виходу летких на 1% та вмісту кисню на 1%. Ці

значення розраховані для газової нитки з продуктивністю 100 тис. м³/год. коксового газу.

Такі зміни умовно вказують на необхідність додаткового включення $\approx 0,5$ одиниці ПГХ з горизонтальними трубами, що суттєво впливає на роботу всієї групи цих апаратів. У разі забруднення поверхонь теплопередачі погіршення охолодження коксового газу стає неминучим.

Крім того, зміна об'єму коксового газу в апаратах цеху уловлювання спричиняє варіації лінійної швидкості, що призводить до змін коефіцієнта масопередачі, гідравлічного опору апаратів, винесення абсорбенту тощо.

Огляд наявних даних дозволяє зробити такі висновки: основні зміни якості коксового газу при введенні до шихти підвищеного вмісту газового вугілля пов'язані з:

- підвищенням точки роси коксового газу до 85–86°C;
- збільшенням кількості надлишкової надсмольної води через підвищення виходу пірогенетичної вологи;
- зменшенням кількості смоли, що конденсується в первинному газовому холодильнику (ПГХ);
- збільшенням частки смоли, що конденсується у газозбірнику;
- отриманням смоли з вищим ступенем піролізованості;
- зростанням вмісту ціаністого водню.

1.2. Аналіз напрямів вдосконалення процесу охолодження коксового газу в первинних газових холодильниках

Первинне охолодження летючих продуктів коксування зумовлює зниження температури газового потоку на ділянці газопроводу від коксової батареї до процесу стиснення газу в екстаустері, яке супроводжується виділенням конденсатів водяної пари і складної суміші органічних речовин. Всі наступні стадії охолодження коксового газу вже пов'язані зі зниженням температури перегрітого при стисненні газу, і не відносяться до первинного.

Сьогодні ведуться опрацювання по можливості утилізації тепла гарячого ($\sim 800^{\circ}\text{C}$) коксового газу при повній відсутності попереднього охолодження. За оцінкою [25], в найближчому майбутньому не доводиться очікувати здійснення подібних процесів через відсутність технічних рішень з транспортування гарячого коксового газу, при пересуванні якого можливе випадання густої смоли, яка важко виводиться.

Процес первинного охолодження летючих продуктів коксування за класичною схемою відбувається в дві послідовні стадії: зрошувану ділянку газопроводу (газозбірник) і теплообмінний апарат (первинний газовий холодильник, ПГХ) [26]. Принциповою відмінністю процесів, що відбуваються, на нашу думку, може служити напрямок переходу води з однієї фази в іншу: при випаровуванні водяної пари в газозбірнику відбувається найперше зниження температури летких продуктів до $\sim 78\text{--}83^{\circ}\text{C}$, при конденсації водяної пари в ПГХ відбувається подальше охолодження коксового газу до температури $\sim 25\text{--}35^{\circ}\text{C}$. На першій стадії первинного охолодження апаратурне оформлення процесу істотно спрощено; друга стадія здійснюється за рахунок холодоагентів, що ускладнює технологічний процес і обладнання. Необхідність здійснення другої стадії охолодження в ПГХ диктується, зокрема, вимогами до зменшення обсягу газу, що транспортується за рахунок конденсації водяної пари.

Незважаючи на всю різноманітність компонування хімічного крила коксохімічного виробництва (КХВ) і різних схем включення установок з очищення коксового газу (в тому числі і при підвищенні тиску) другим апаратом (після газозбірника) у абсолютно усіх схемах розміщення установок, які описані у вітчизняних і зарубіжних монографіях [22, 27], є первинний газовий холодильник. Первинне охолодження коксового газу на коксохімічному виробництві може до певної міри характеризуватися типом використовуваного ПГХ.

В даний час за кордоном в окремих випадках застосовуються холодильники безпосередньої дії. Свого часу вітчизняні ПГХ безпосередньої дії проектувалися як апарати з полками (15–17 полиць), нормативну кількість зрошувальної води встановлювали на рівні $9\text{--}10\text{ м}^3/\text{год.}$ на $1000\text{ м}^3/\text{год.}$ газу. Для зниження відкладень

нафталіну прийнято періодично додавати в циркулюючу воду кам'яновугільну смолу. За кордоном, замість раніше застосованих насадкових апаратів безпосередньої дії, знайшли вживання ПГХ розпилюючого типу, що складаються з трьох ярусів зрошення [28]. На практиці, у холодильників даного типу спостерігалася найвища різниця температур між охолоджуючою водою і охолодженим газом – до 20–25°C, а температура охолодженого коксового газу не знижувалася нижче 30–35°C. Крім того, що такі апарати безпосереднього охолодження характеризуються низькою ефективністю охолодження, вони вимагають складної технологічної обв'язки із застосуванням теплообмінників, градирень і насосів високої продуктивності [19].

В кінці минулого століття в УХІНі пророблялися схеми двоступеневого первинного охолодження, із застосуванням апаратів повітряного охолодження на першому місці і трубчастих газових холодильників на другому ступені. Така схема, згідно проектів Гіпрококсу, введена у цеху уловлювання ВАТ «Алтайкокс». Апарати повітряного охолодження (АПОГ) дозволяють охолодити коксовий газ з 82–83°C до 55–60°C, при цьому відводиться 75–80% тепла. На другому ступені охолодження газу встановлюють модернізовані трубчасті газові холодильники з промиванням газового простору водно–смоляною емульсією. Двоступеневі схеми дозволяють економити технічну воду і знизити витрати на експлуатацію господарства водопостачання. Однак, в зимовий період нижні труби АПОГ забиваються відкладенням нафталіну, і апарати вимагають пропарювання. Газовий простір другого ступеня швидко забивається відкладенням нафталіну і смолянистих речовин через недостатню кількість конденсату, тому коефіцієнт теплопередачі знижується [26]. Задовільне охолодження коксового газу на Алтайському КХВ пояснюється лише підвищеним всупереч проекту витраті охолоджуючої води [29]. Невикористання вторинних теплових ресурсів суперечить загальновизнаною світовою практиці економії теплових ресурсів.

Найбільшого поширення набули холодильники непрямої дії з вертикальним і горизонтальним розташуванням труб. Перевагою вертикальних холодильників є можливість експлуатації з використанням охолоджуючої води невисокої якості.

Так як зворотна технічна вода рухається самопливом, турбулізація газу невелика в порівнянні з холодильниками з горизонтальним розташуванням труб, а перетин для проходу газу у газовому просторі збільшено, ефективність теплообміну у ПГХ з вертикальним розташуванням труб нижче, ніж в холодильниках з горизонтальним розташуванням труб. Роздільний вивід газового конденсату з секцій апарату встановлює їх велику схильність до утворення відкладень смоли і нафталіну у газовому просторі. Найбільш часто відкладеннями забиваються останні по руху газу секції. Холодильники з вертикальним розташуванням труб при звичайних умовах експлуатації забезпечують різницю температур між охолоджуючою водою і охолодженим газом до 20°C , і в кращому випадку – до $12\text{--}15^{\circ}\text{C}$. Конструкція ПГХ з горизонтальними трубами в порівнянні з іншими конструкціями забезпечує мінімальну різницю температур між охолоджуючою водою і коксівним газом: до $2\text{--}3^{\circ}\text{C}$ і нижче. Висока ефективність охолодження підтримується специфічним контуром промивання, який додатково впливає на ефективність вилучення нафталіну. Необхідна ступінь очищення коксового газу від нафталіну досягається при охолодженні коксового газу до температури $20\text{--}25^{\circ}\text{C}$ з застосуванням охолоджувальної води з температурою $20\text{--}25^{\circ}\text{C}$ (так званого «нахолодженого циклу»). При постійному і безперервному зрошенні смоло-конденсатною сумішшю або поглинальним маслом газового простору ПГХ вміст нафталіну в коксовому газі знижується до $0,5\text{г/м}^3$. За традиційною схемою первинного охолодження за рахунок впровадження безперервного зрошення водо-смоляною емульсією, вміст нафталіну знижується на 1г/м^3 [29].

Розглянуті вище основні способи первинного охолодження коксового газу показують перспективність застосування ПГХ з горизонтальними трубами при неодмінній умови запобігання зменшення об'єму газового простору (запобігання відкладень). Переваги ПГХ даного типу ілюструє порівняльна характеристика різних конструкцій апаратів (табл. 1.5) [22, 26].

Таблиця 1.5 - Вплив режиму охолодження і конструкції холодильника на ефективність очищення газу від нафталіну і аерозолів смоли

Конструкція холодильнику	Температура газу, °C		Вміст у охолодженому газі, г/м ³	
	Вхід	Вихід	аерозолів смоли та нафталіну	парів нафталіну
Повітряного охолодження	80	70	26	7,6
	81	65	15	7,2
З вертикальними трубами	81	40	3,6	2,8
	81	30	2,6	1,3
З горизонтальними трубами	80	30	2,4	1,3
	65	29	2,6	1,3

Незважаючи на різноманіття існуючих технічних рішень в даний час пошук оптимальної схеми і апаратів первинного охолодження коксового газу зберігає свою актуальність. При експлуатації ПГХ з горизонтальними трубами однією з умов нормального функціонування є дотримання гідравлічного режиму руху потоків з боку коксового газу і оборотної води. Робота оборотних систем охолодження на більшості територій України ускладнюється високою загальною і карбонатної жорсткістю води, що сприяє утворенню щільних карбонатних відкладень. Досвід експлуатації показує необхідність підтримки загальної лужності оборотної води не вище 2,0–2,5 мг–екв/дм³, що в більшості випадків вимагає хімічної підготовки води. Для підтримки ефективного теплообміну для ПГХ з горизонтальними трубами розроблені режимні обмеження, зокрема, швидкість води в трубах повинна бути не менше 1,0м/с, нагрів води здійснюватися не вище, ніж на 15°C, температура нагрітої охолоджуючої води не повинна перевищувати температуру її стабільності (42°C), температура гарячого коксового газу повинна бути не вище 83°C, вміст завислих речовин в зворотній технічній воді – не більше 30мг/дм³, тимчасова жорсткість води – не вище 3мг–екв/дм³ [30]. Для забезпечення необхідної швидкості в трубах повинні бути

встановлені високопродуктивні насоси з відповідними характеристиками, так як загальний тиск досягає близько 64–66м.

З огляду на необхідність дотримання жорстких вимог до якості і кількості оборотної води у ПГХ з горизонтальними трубами особлива увага повинна приділятися дослідженню і розробці ефективних способів перешкоджання утворенню вуглеводневих відкладень в між трубному просторі, які призводять до зростання гідравлічного опору ПГХ з боку руху коксового газу [31].

1.3 Аналіз напрямків вдосконалення процесу первинного охолодження коксового газу в ПГХ з горизонтальними трубами

Зарубіжні сучасні конструкції ПГХ припускають часткову очистку внутрішніх поверхонь холодильника за рахунок особливого розташування внутрішніх трубок, що викликає завихрення газового потоку і дозволяє підвищити коефіцієнт теплопередачі [32]. Це рішення може бути реалізовано тільки за умови встановлення нового обладнання. Для очищення газовому простору первинних холодильників від відкладень можливе застосування також пропарювання і прогріву гарячим коксівним газом. Останній захід не рекомендується для ПГХ з горизонтальними трубами, так як газ при цьому забруднюється і підвищується температура перед нагнітачами. Найбільшого поширення набула схема промивання сумішшю кам'яновугільної смоли і води, яку в літературі часто називають емульсією.

Для промивки типових апаратів «ХПГ-3600» номінальною продуктивністю по газу 31000 м³/год. передбачалася постійне додавання водо-смоляної емульсії в обсязі 20-25 м³/год. на кожен працюючий ПГХ. Надсмольна вода з механізованих освітлювачів (на відстані 880 мм від верхньої точки) надходила до збірника, що дозволяло залучити легку смолу в приготування водо-смоляної емульсії. Смола, відповідно, надходила з двох рівнів механізованого освітлювача (на висоті 2000 і 3000мм від нульової позначки). Для подачі емульсії з вмістом смоли 6-15% встановили насоси продуктивністю 50м³/год. і напором 50м [22]. Пропонований спосіб приготування був підібраний під індивідуальний технологічний режим

промивання, чисельні показники якості води, отриманої промивної рідини (густина, співвідношення вмісту смоли мехосвітлювача і ПГХ, якість смоли, вміст в ній нафталіну, в'язкість, стійкість та ін.) не наводяться. Крім того, емульсія готувалася на основі газозбірникової води з високим вмістом хлоридів, що неприйнятно при наявності прогресивного методу роздільної переробки аміачних і барильєтних вод на ізольованих відпарних колонах.

Для зрошення газового простору ПГХ можуть застосовуватися два самостійних контуру зрошення, що включають форсунки, збірник і насос. При такій схемі з верхнього контуру ПГХ рідина виводиться в нижній контур, на поповнення якого надходить смола. Смоло–конденсатна суміш надходить зі збірника верхнього контуру до збірника нижнього контуру і далі на переробку. В даній схемі є широкі можливості по зміні режиму промивки, тож досягалися практично рівноважні концентрації по насиченню нафталіну смолою, а вміст нафталіну в нижній секції підтримувався не вище 5% [33]. В умовах діючих виробництв, для втілення даного методу промивання, необхідно переобладнання внутрішнього простору ПГХ і практично подвоєння обладнання задля втілення контурів циркуляції промивної рідини.

Для очищення газового простору ПГХ від нафталіну і смол пропонувалося здійснювати розчинення вуглеводневих відкладень поглинальним маслом. Після 4-х годин промивання холодильника через додатковий циркуляційний збірник, залишковий вміст відкладень у ПГХ становив 10% від початкового, після чого апарат включався в роботу [34]. Недоліком такого способу промивання є певна періодичність роботи, а також обмеженість ресурсів і необхідність подальшої утилізації цінної фракції кам'яновугільної смоли.

У систему збору конденсату ПГХ запропоновано додати промивний збірник і циркуляційний насос. Циркулюючий розчинник відкладень містив 40–60% аміачної води, обсяг циркуляту становив $200\text{ м}^3/\text{год.}$, а аміачна вода виводилася з циклу після відстійника В результаті періодичний процес розчинення відкладень стало можливо проводити один раз на півроку, замість одного разу на місяць [35]. Однак, даний спосіб вимагає встановлення насосів великої потужності,

додаткових ємностей, крім того, промивка здійснюється в періодичному режимі, що збільшує експлуатаційні витрати.

Для безперервного розпилення аміачної води в газовому просторі ПГХ була змінена форма отворів (замість круглих – овальні), що дозволило збільшити площу зрошення при збільшенні обсягів розчинника відкладень з 40 до 200 м³/год. [36]. На нашу думку, таке збільшення витрати рідини є прикладом екстенсивного, енерго– і ресурсо–витратного рішення.

Запобігання росту гідравлічного опору ПГХ також може сприяти підвищення ступеня автоматизації процесу. Так, запропоновано спосіб визначення концентрації кам'яновугільної смоли в розчиннику відкладень по його густині. Відповідно до густини надсмольної води і смоли розраховувався вміст смоли в фізико-хімічній системі за раніше встановленими залежностями [37]. Однак, здійснення такого способу управління складом емульсії вимагає відповідних досліджень з підбору рецептури і встановленню емпіричних залежностей з урахуванням коливань якості смол.

Розробляються процеси промивання ПГХ від вуглеводневих відкладень із застосуванням різних добавок на основі товарної продукції КХВ. Так, наприклад, аміачну воду, що надходить на зрошення ПГХ, охолоджували зворотною водою в окремо встановлюваних безконтактних холодильниках, причому у циркулюючу аміачну воду перед водяними холодильниками додавали легке масло – продукт переробки кам'яновугільної смоли. Це дозволяло розчинити смолисті речовини і нафталін, а також запобігти утворенню відкладень на теплообмінних поверхнях в газовому просторі ПГХ. Кількість додатку легкого масла може становити не менш ніж 50% від усього виробленого легкого масла на даному підприємстві [38]. В цей час в Україні легке масло переробляється спільно з сирим бензолом для отримання продуктів підвищеної вартості. Реалізація запропонованого способу промивання легким маслом призведе до зниження рентабельності його виробництва через виникнення додаткового циклу ректифікації масла кам'яновугільної смоли.

Удосконалення способів охолодження коксового газу у ПГХ відбувається в поєднанні з енергозберігаючими технологіями, наприклад, тепло верхніх секцій може використовуватися на опалення приміщень в зимовий час. Пропонується спосіб удосконалення утилізації тепла ПГХ верхніх секцій через систему теплових насосів для виробництва холоду на нижніх секціях [39]. При використанні гарячої води для охолодження газу на верхній секції ПГХ з температурою 65°C , швидкість газу в трубках повинна становити $2,8\text{--}3,2\text{ м/сек}$. Це дозволяє нагрівати циркулюючу воду до $73\text{--}75^{\circ}\text{C}$ і використовувати як теплоносії на підприємстві [40]. На заводах України тепло верхніх секцій утилізується простішим і дуже ефективним прийомом: для підігріву поглинаючого розчину вакуум-карбонатного сіркоочищення. За виконаної нами оцінки, це дозволяє економити до 60% необхідної витрати пара в цеху вакуум-карбонатного сіркоочищення.

Запатентований метод промивання ПГХ гарячою аміачною водою з температурою $75\text{--}80^{\circ}\text{C}$ для вимивання нафталіну і смол з поверхні теплообміну. Після промивання аміачна вода через гідро-затвор надходить в сепаратор для відділення від смоли, нафталіну і забруднень. Даний метод має перевагу перед періодичними пропарюваннями апарату і дозволяє в безперервному режимі підтримувати низький гідравлічний опір газового простору [41]. Однак, тільки аміачною водою без додавання смоли можна розчинити лише обмежену кількість нафталіну.

Охолодження коксового газу може відбуватися в два етапи, непрямим охолодженням коксового газу із застосуванням холодильника з вертикальними трубами на першій стадії, і холодильника з горизонтальними трубами на другій стадії, з циркуляцією легкої смоли. Такий прийом дозволяє уникнути забруднень на стадії ранньої конденсації смоли і аміачної води [42], однак, збільшує капітальні та експлуатаційні витрати.

Всередині газового простору ПГХ запропоновано встановити розділову тарілку, що дозволяє виводити гарячий конденсат верхньої секції, який вже не буде зрошувати нижню секцію ПГХ. Це дає можливість уникнути витрат

оборотної води на охолодження конденсату верхньої секції. Тому термічне навантаження нижньої секції ПГХ знижується, витрати на охолодження зменшуються і ефективність теплопередачі збільшується [43]. На нашу думку, відведення конденсату з верхніх секцій збільшує ризик накопичення відкладень в нижній частині апарату, крім того, дане вдосконалення потребує значної реконструкції існуючого обладнання.

У первинному газовому холодильнику, крім конденсації парів смоли і води, попутно виділяється вугільний пил, який виноситься з коксових камер. Запропоновано суміш, яка утворилася, відводити в сепараційний пристрій, де виділяти зважені частинки, а очищену суміш направити на зрошення середньої секції трисекційного ПГХ [44]. Мабуть, даний спосіб доцільний тільки при надзвичайно інтенсивному виносі вугільного пилу (наприклад, при наявності термічної підготовки кам'яновугільної шихти).

Пропонувалися різні способи здійснення двоконтурного зрошення ПГХ з поділом апарату на дві ізольовані секції зрошення з метою компенсації нестачі смоли при охолодженні коксового газу нижче 50–60°C [45, 46]. Такі способи передбачають функціонування додаткових насосів і КВП, а також чутливі до коливань ентальпії газу, який надходить. Запатентовані також удосконалення ПГХ з метою підвищення інтенсивності зрошення газовому простору, вдосконалення схем автоматизації процесу і способів виведення конденсату [47–49]. Вищезазначені рішення передбачають внесення істотних конструктивних змін в існуюче обладнання, а датчики КВП працюють в жорстких умовах (водних і газових середовищах в присутності конденсатів смол, води, відкладень нафталіну і твердих частинок), що вкрай негативно позначається на надійності їх сигналів і здорожує їх експлуатацію.

Таким чином, в даний час практично відсутня наукова база і системний підхід до вирішення завдання, щодо підвищення енергетичної ефективності процесу первинного охолодження коксового газу і щодо зниження гідравлічного опору газового тракту ПГХ. Більшість реалізованих і висунутих пропозицій пов'язано зі зміною схем зрошення, встановленням додаткових відстійників,

збірників, насосного обладнання, а також зі зміною конструкції ПГХ з горизонтальними трубами [50, 51]. Все це дозволяє домогтися деяких поліпшень для конкретних умов, але не дає можливості комплексного вирішення поставленого завдання при нестабільності обсягів, хімічного складу і теплофізичних властивостей охолоджувальної парогазової суміші, розчинників вуглеводневих відкладень, а також рідкої конденсатної і твердої фаз, що виділяються у процесі.

1.4 Аналіз способів управління фізико-хімічними властивостями промивної рідини в умовах первинного охолодження коксового газу

З моменту пуску ПГХ з горизонтальними трубами (поверхнею 2950 м^2) промивку газового простору спочатку виконували періодично через 10 днів. На холодильник припиняли подачу газу та води, після чого за допомогою насоса у газовий простір протягом 3–4 год. подавали смоли з температурою $70\text{--}80^\circ\text{C}$ у кількості $15\text{--}20 \text{ м}^3/\text{год}$. [31]. Таким чином, застосування нагрітої кам'яновугільної смоли, як ефективного і мало в'язкого розчинника відкладень вуглеводнів, що виділилися з коксового газу в процесі його первинного охолодження, вимагає періодичного виконання ряду трудомістких операцій і витрат часу. Крім того, циркуляція смоли в циклі промивання ПГХ здійснюється в обсязі, що перевищує виробництво смоли на конкретному підприємстві [19].

З досвіду Державної Коксохімстанції [50], процес промивання всіх ПГХ без відключення може здійснюватися в безперервному режимі сумішшю кам'яновугільної смоли і води загальним об'ємом $6\text{--}7 \text{ м}^3/\text{год}$. на кожен холодильник. Вміст смоли в суміші має бути 40%, а температура визначається рухливістю суміші і повинна становити $60\text{--}65^\circ\text{C}$. Вміст нафталіну в смолі і спосіб приготування смоло-водяної суміші в публікації не вказані.

За проектом Крупн Копперс промивка ПГХ мала би будуватись газовим конденсатом з 6% – ним додаванням кам'яновугільної смоли. У разі зростання гідравлічного опору апарату передбачалася додаткова промивка барильєтною водою, якою також рекомендувалося змивати відкладення смоли і нафталіну при

обслуговуванні електрофільтру. Але необхідно встановити, який склад конденсату ПГХ (вміст смоли та води) застосовується для зрошення, а також якість смоли (густина, вміст нафталіну), яка додається. На практиці довелося відмовитися від проектного рішення і зрошувати газовий простір водно–смоляною «емульсією» з вмістом смоли 26–28% і води 72–74% [19, 50].

На окремих установках застосовували безперервне зрошення ПГХ сумішшю води і смоли ($10\text{м}^3/\text{год.}$) з вмістом смоли 10–15%. Це забезпечувало низький вміст смолистих речовин і нафталіну у коксовому газі після ПГХ (до $0,5\text{--}0,6\text{г}/\text{м}^3$, при температурі газу $28\text{--}32^\circ\text{C}$) [31]. Наведені вище дані по промивці ПГХ істотно відрізняються, – перш за все вмістом смоли у смоло–конденсатної суміші: від 6% до $\sim 100\%$, також треба зазначити, що способам приготування суміші не приділяється належної уваги. Тим часом, ступінь диспергування однієї фази в іншу, впливає на розчинність і реологічні властивості суміші у цілому, як фізико–хімічної системи. Також важливу роль відіграє, яка саме з фаз грає роль дисперсної фази, а яка – дисперсійного середовища.

Огляд патентної літератури показує, що у технологіях промивання газового простору ПГХ основна увага приділяється як складу промивної системи, так і способам його регулювання, а також методам контролю якісних показників суміші кам'яновугільних продуктів, яка готується.

Констатується, що для глибокого вилучення нафталіну з коксового газу не потрібно спеціального устаткування, процес можна здійснювати у вузлі первинного охолодження при зрошенні ПГХ сумішшю конденсату коксового газу і кам'яновугільної смоли відповідної якості [52].

Якщо зрошення смоло–конденсатною сумішшю (емульсією) газового простору реалізується на основі конденсату ПГХ (30% смоли і 70% води), то через насичення смоли нафталіном зберігається необхідність щоденних пропарок апарату [53]. Виключити трудомісткі і енергоємні пропарювання можливо підживленням контуру зрошення смолою з низьким вмістом нафталіну. Однак, таке підживлення контуру зрошення гарячою смолою має свою специфіку, особливо при наявності охолоджувальної води з температурою $20\text{--}25^\circ\text{C}$ (так

званого «нахолодженого циклу»). Якщо холодний конденсат ПГХ контактує з нагрітою до температури зберігання і перекачування смолою, то важко виконати поділ суміші згідно густини фаз, у наслідок чого і утворюються стійкі емульсії. Тому холодний конденсат треба переважно направляти у сепаратори, де відбувається інтенсивне змішування з гарячою смоло–водяною сумішшю із газозбірника, причому запобігання емульгування забезпечується як температурним, так і гідродинамічним режимом.

Як варіант, для підживлення контуру зрошення ПГХ пропонувалося виділяти смолу з низьким вмістом нафталіну (до 2% по масі) при охолодженні гарячого коксового газу водою до 80°C [53]. Такий спосіб може бути здійснений лише при значній модернізації системи відводу летючих продуктів коксування з коксових печей. Смола з низьким вмістом нафталіну може бути отримана на лінії коксового газу «газозбірник – ПГХ». Виділені аерозолі смоли з коксового газу в спеціально встановленому електрофільтрі в подальшому використовувалися для приготування суміші для зрошення газового простору ПГХ [54]. Однак, такий спосіб отримання смоли для зрошення є невиправдано витратним.

Для приготування промивної рідини можливе застосування холодної аміачної води з температурою 20–26°C [55]. На зрошення газового простору ПГХ може подаватися емульсія, для приготування якої у відповідний збірник надходять смоли, що виділяються за рахунок конденсації у газозбірнику (т.зв. смола барильєтного циклу), у конденсато–відвідниках газодувних машини, електрофільтрах, у ПГХ та у КГХ [56, 57]. Залучення до промивки смол, отриманих в умовах конденсації з коксового газу при різних температурах, дозволяє добре регулювати вміст нафталіну у смолі і формувати необхідні якості розчинника відкладень, як фізико–хімічної системи. Однак, мінливість складу смол і багато–компонентність суміші ускладнює процес приготування емульсії.

Для спрощення приготування складної суміші смол для зрошення ПГХ пропонувалося в механізований освітлювач збирати суміш конденсатів ПГХ, барильєтної водосмоляної суміші, рідини з конденсато–відвідників електрофільтрів та машинного залу, а також смолу від промивання КГХ. Потім

суміш з механізованого освітлювача надходила в окрему ємність, з якої і здійснювалася промивка газового простору ПГХ, а також і КГХ [57, 58]. На нашу думку, така різнорідна за складом і температурою суміш в механізованому освітлювачі може викликати порушення нормального режиму відстоювання смоли і потребувати установки спеціального обладнання для усереднення, підігріву і перекачування.

Як промивна рідина розглядається суміш конденсатів коксового газу і смоли [31]; конденсат газу з вмістом смоли 2–10% [59]; гаряча аміачна вода [60]; суміш водо–смоляного конденсату ПГХ з сумішшю конденсату КГХ, попередньо обробленого коагулянтном і флокулянтном [61]. Конденсат ПГХ також використовується для зрошення нижньої і верхньої частини апарату [62]. Як випливає з наведених даних, промивні рідини, складені з суміші аміачної води і смоли, не завжди забезпечують розчинення (видалення) відкладень, внаслідок чого в деяких випадках доводиться вдаватися до додаткового зрошення нагрітою аміачною водою [60]. Так, для руйнування і виносу відкладень на напірної лінії газопроводу коксового газу пропонується додавати 0,5–1,5 т/1000м³ газу аміачної води з температурою 60–80°C і рН=8–10 одиниць. Вода після зрошення направляється на переробку в механізований освітлювач [63]. Промивання гарячою водою без участі смоли, розчинюючої нафталін і ін. вуглеводнів, на нашу думку, може забезпечити лише чисто фізичний вплив – розпушення і змив відкладень. Можна припустити, що підвищення рН аміачної води сприяє утворенню хімічних зв'язків з кислотної частиною високомолекулярних відкладень, в результаті чого можуть утворюватися речовини з миючим ефектом.

З точки зору розчинюючої здатності і реологічних властивостей для зрошення ПГХ найбільш підходить вбирна олива, проте відпрацьована (після декількох циклів зрошення) олива вимагає деемульгування термічним засобом, та подальшої переробки у бензольному відділенні [64]. Утворені в процесі промивки газового простору ПГХ аерозолі вбирної оливи транспортуються коксівним газом, що, в кінцевому рахунку, скорочує витрату масла в бензольному відділенні, і до того ж, сприяє більш повному виділенню нафталіну і смолянистих

речовин. Це позитивно впливає на роботу сіркоочищення і бензольного відділення [65]. Однак, мають місце суттєві непродуктивні витрати вбирної оливи в суміші зі смолою ПГХ.

Найбільш ефективним і технологічним рішенням є використання в якості зрошувальної рідини конденсату ПГХ, в який додається кам'яновугільна смола газозбірникового циклу для абсорбції і розчинення нафталіну [66–68]. Відомо, що збільшення вмісту вуглеводнів в емульсії на основі води супроводжується зниженням її теплоємності [69], тому зростання вмісту смоли повинно сприятливо позначатися на загальному тепловому балансі ПГХ.

Однією з причин невисокої ефективності розчинення і видалення відкладень з внутрішнього місця ПГХ є труднощі розподілу промивного агента по всьому перетину апарату. Вважається, що витрата смоли на зрошення ПГХ повинна становити $50 \text{ кг}/1000\text{м}^3$ газу (або $\approx 0,05\text{дм}^3/\text{м}^3$) [22]. Рівномірний розподіл такої кількості кам'яновугільної смоли, навіть в складі емульсії, неможливо виконати без застосування спеціальних пристосувань, наприклад, поворотних програмованих приводів форсунок зрошення [70]. На нашу думку, найбільш доцільно готувати однорідну промивну рідину з поліпшеними реологічними властивостями, що дозволить домогтися розподілу крапель в перерізі апарату однакового якісного складу. З іншого боку, підвищення вмісту смоли газозбірникового циклу у суміші підвищує потенціал абсорбції і розчинення нафталіну [71, 72]. Розробка складу розчинника для зрошення газового простору ПГХ практично зводиться до пошуку оптимуму для двох суперечливих одна одній вимог: високої розчинюючої здатності по відношенню до ароматичних полі–сопряжених вуглеводневих систем і високої текучості – як самих смол, так і емульсій на їх основі. У технологічних регламентах вітчизняних КХВ регламентується тільки вміст смоли у промивної рідині, між тим, переважання кількості газозбірникової смоли призводить до підвищення в'язкості суміші смол, а збільшення частки холодильникової смоли знижує розчинність нафталіну у суміші. У процесі змішування потрібно враховувати, що в'язкість суміші смол не є адитивною величиною [50]. Слід окремо зазначити, що на українських

підприємствах в'язкість кам'яновугільних смол і їх сумішей вимірюється на віскозиметрах, що використовують умовні одиниці Енглера, які не можуть бути точно перераховані в системні одиниці. Точність і достовірність вимірювань в'язкості може бути підвищена за рахунок застосування сучасних реометрів (Брукфільда і ін. подібних систем).

Огляд публікацій останніх років показує відсутність спеціальних досліджень з реологічних властивостей сумішей кам'яновугільних смол, виконаних з визначенням системних одиниць в'язкості. Останнім часом реологічні властивості кам'яновугільних смол аналізувалися для специфічних зразків, які пов'язані з умовами і режимом роботи відділень конденсації КХВ [73]. Встановлено логарифмічний характер залежності в'язкості кам'яновугільної смоли від температури, однак, ці дані були отримані для речовин з в'язкістю вище 100 мПа*с [74]. Виміряна область значень в'язкості не збігається з досліджуваним інтервалом в'язкості газозбірничкової і холодильничкової смол. Залежність в'язкості кам'яновугільної смоли від температури досліджувалась з метою оптимізації процесу нагріву перед фракціонуванням. У такій області температур в'язкість кам'яновугільної смоли істотно знижується і наближається до характеру перебігу ньютонівських рідин. Дані залежності отримано в температурному інтервалі 100–420°C [75].

При температурах виділення і зберігання в умовах відділення конденсації коксохімічного виробництва реологічні властивості смоли істотно відрізняються. Зниження в'язкості кам'яновугільної смоли з ростом температури досить суттєво, при цьому така залежність значніше, ніж для деяких органічних смол, наприклад, етиленових [76]. Відзначено, що підвищений вміст ароматичних сполук сприяє підвищенню в'язкості смоли при старінні. При виділенні кам'яновугільної смоли і її первинної переробки зміни реологічних властивостей за рахунок таких компонентів несуттєві. Реологічні властивості суміші кам'яновугільних смол при їх використанні в різних областях часто необхідно коригувати. В роботі [77] реометричні вимірювання зразків кам'яновугільних смол проводили при введенні добавки з метою зниження в'язкості. Дані дослідження не можуть бути поширені

на прогнозування в'язкості суміші смол, так як використані добавки є чужорідними до кам'яновугільної смоли [78].

Важливою фізико-хімічною характеристикою водно-смоляної системи, що формується, є поверхневий натяг на межі фаз «кам'яновугільна смола – вода», що багато в чому визначає поведінку розглянутої фізико-хімічної системи [79,80]. Стосовно до розчинника для зрошення внутрішнього простору ПГХ, інформація з даного питання відсутня.

1.5 Аналіз принципів формування емульсій на основі конденсатів коксового газу і продуктів їх переробки

Кам'яновугільна смола при її виділенні з парогазових продуктів високотемпературного коксування, утворює стійкі емульсії з водою, що створює значні труднощі при підготовці смоли до подальшої переробки, зберігання та транспортування. Присутність води, що містить хлориди та інші солі амонію, ускладнює технологію підготовки смоли до термічного фракціонування, є причиною інтенсифікації корозії устаткування і підвищення витрат на транспортування і зберігання. На вітчизняних коксохімічних підприємствах для зневоднення смоли застосовують декантацію, термічні і термохімічні методи, відстійне центрифугування.

Емульсія «вода – смола» утворюється при охолодженні коксового газу в газозбірнику і при перекачуванні конденсату в насосах [25, 81–83], і являє собою особливу суміш взаємно нерозчинних рідких систем, кожна з яких, в залежності від концентрації і умов утворення, може грати роль як дисперсійного середовища, так дисперсної фази.

Серією експериментів підтверджено, що утворення нафтової емульсії є результатом поверхневої активності полярних з'єднань і асфальтенів [84], що діють за механізмом, схожим з дією ПАР. На відміну від нафти, ідентифікована частина кам'яновугільної смоли представлена в основному ароматичними сполуками. В якості дисперсної твердої фази служать речовини, нерозчинні в толуолі (α -фракція) і в хіноліні (α_1 -фракція). Останні включають в себе тверді

частинки пічної кладки, вугілля, кам'яновугільного коксу і напівкоксу (так зване α_1 -винесення) і графітоподібні продукти парофазного піролізу вуглеводнів в підсклепінному просторі коксової камери. Властивості цієї дисперсної фази обумовлюють можливість класифікації стійкості водних емульсій на основі якості кам'яновугільної смоли, а саме за вмістом у ній речовин, нерозчинних в толуолі. Стійкі емульсії утворюють смоли з вмістом α -фракції більше 7%, нестійкі – менше 5% [83].

У ряді випадків, емульсії на основі кам'яновугільної смоли створюють спеціально. Так, для приготування котельних палив на основі навіть високов'язкого пеку (невикіпаючого залишку кам'яновугільної смоли) формують емульсію типу «вода у смолі» із застосуванням реагенту–стабілізатору [85]. Емульсія подібного типу є зворотною і для зрошення ПГХ непридатна, оскільки її в'язкість вище в'язкості неперервного середовища.

У коксохімічному виробництві цілеспрямовано виготовляються водні емульсії при виробництві дорожніх в'язучих матеріалів і препаратів для сільського господарства на основі кам'яновугільних масел («Лізол», «Креолін», препаратів для обприскування дерев і ін.). Широко використовуються специфічні властивості емульсій при подачі нетекучих рідин (наприклад, кислої смолки) в кам'яновугільну шихту для коксування. Емульгування високов'язких смол (відпрацьованих кислих смолок, нафтових залишків та ін.) і осадів з отриманням прямих емульсій («масло у воді») дозволяє надати їм плинність, можливість зберігання та перекачування. При цьому смоли набувають властивостей емульсії «масло у воді» [86]. Це дозволяє використовувати кам'яновугільні емульсії в виробництві просочувальних олій для деревини та гідроізолюючих матеріалів для будівництва [87]. Наприклад, для просочення деревини застосовуються емульсії наступного складу, %:

- вода 10–90; кам'яновугільне масло 5–90; четвертинно–амонієве ПАР 2–20 [88];
- вода 5–95; загущувач – до 2,5; мило – 0,25–10; ПАР 0,1–5; стабілізуюча добавка 0,25–2; лігносульфонат 0,25–5; креозот – інше [89].

Диспергований креозот може бути стабілізовано в воді з використанням глини, як емульгатора, у водне середовище при цьому додають сіль [90]. Штучне приготування емульсій має забезпечити необхідний ступінь крупності дисперсної фази за рахунок механічного впливу. Для цієї мети застосовуються різні інтенсивні пристрої, які перемішують: гомогенізатори, статичні змішувачі, міксери, атомайзери, колоїдні млини, ультразвукові диспергатори, мембрани [91].

На підставі всього, викладеного, можна зробити висновок, що використання нестійкої прямої водної емульсії кам'яновугільної смоли є оптимальним варіантом для промивання газового простору ПГХ [92–94]. Відомі рецепти приготування прямих емульсій для вирішення поставленого завдання неприйнятні через високі затрати дорогих емульгаторів і хімічних реагентів, а також необхідності установки специфічних пристроїв, які диспергують. Крім того, незважаючи на декларування процесу приготування емульсій для промивання газового простору ПГХ і приготування смоло-вмістких продуктів, для подачі в шихту на коксування, в технологічному контролі КХВ не визначають фізико-хімічні показники якості емульсії. Характеристика емульсії важлива також при вирішенні завдання зневоднення кам'яновугільної смоли перед її термо- фракціонуванням, тому що зокрема дозволяє оцінити стабільність (в т.ч. термічну) обводненої смоли як фізико-хімічної системи.

Наявні відомості щодо прямих емульсіях на основі кам'яновугільних смол дають можливість сформулювати найзагальніші принципи їх формування [95]: співвідношення фаз $\approx 1:1$; емульгатори – тверді дисперсні порошки (крупність яких повинна бути на порядок менше крапель емульсії), а також катіоноактивні, аніоноактивні, амфотерні ПАР; число гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ) $\geq 10-12$.

Ефективність будь-якого емульгатора характеризується спеціальним числом – гідрофільно-ліпофільним балансом (ГЛБ). Під ГЛБ, як правило, розуміють співвідношення двох протилежних груп молекули емульгатора – гідрофільних і гідрофобних. Тип і кількість емульгатора визначається у залежності від вартості одержуваного продукту; порядок і способи змішування

повинні мінімізувати витрату емульгатора; мінімальна концентрація емульгатора повинна бути вище критичної концентрації міцело–утворення для обраного ПАР. Найменша кількість емульгатора може бути не менше 0,4% від маси емульсії, для підвищення стабільності одержуваної емульсії кількість емульгатора може бути збільшено. Для здешевлення процесу одержання прямих емульсій можуть застосовуватися напівпродукти або відходи різних виробництв, які в тій чи іншій мірі володіють необхідними властивостями в достатній кількості. Використання спеціальних реагентів-емульгаторів в більшості випадках затратно. Для здешевлення рецептури часто використовують синергетичний ефект від застосування багатокомпонентної суміші з мінімально можливими концентраціями реагентів.

Аналіз схем приготування емульсій показує, що змішування в'язких і високов'язких органічних компонентів здійснюється при нагріванні, причому температура підігріву збільшується для зниження в'язкості. Водна фаза також підігрівається, ймовірно, для підтримки температурного режиму при перемішуванні. Водну фазу прагнуть згустити і підвищити її в'язкість добавкою водорозчинних полімерів. Вважається, що для полегшення утворення емульсій в'язкість водної фази з добавками повинна бути вище 1/10 в'язкості смоли [95].

Висока швидкість перемішування може призвести до зниження стабільності одержуваних емульсій, такий же ефект може принести перемішування після закінчення подачі компонентів в змішувач. Це ймовірно пов'язано з одночасним протіканням двох конкуруючих процесів – дроблення дисперсної фази і коалесценції утворених крапель. Швидкість подачі органічної і водної фаз при одночасній їх подачі може бути відрегульована по максимуму в'язкості одержуваної емульсії. Утворення прямих емульсій часто протікає через отримання «первинної емульсії», яка потім розбавляється водою до необхідної концентрації. Для формування емульсій часто застосовується така схема подачі: у водну фазу з розчиненим емульгатором подають органічну фазу.

Висновки за розділом 1

Аналіз наявних даних показав, що введення до шихти підвищеного вмісту газового вугілля спричиняє суттєві зміни в якості коксового газу. Зокрема, спостерігається підвищення точки роси газу до 85–86°C, збільшення обсягів надлишкової надсмольної води через зростання виходу пірогенетичної вологи, а також зменшення кількості смоли, що конденсується в первинному газовому холодильнику, при одночасному зростанні частки смоли, яка конденсується у газозбірнику. Крім того, отримана смола характеризується вищим ступенем піролізованості, а вміст ціаністого водню в коксовому газі зростає.

Первинне охолодження коксового газу, безсумнівно, залишиться однією з ключових технологічних стадій у найближчій перспективі розвитку процесів уловлювання хімічних продуктів коксування. Ця стадія суттєво впливає на якість газу на всіх наступних етапах його переробки. Попри те, що первинний газовий холодильник (ПГХ) з горизонтальними трубами забезпечує мінімальну різницю температур між охолоджуючою водою і охолодженим газом, коливання якості оборотної води та гарячого газу дестабілізують технологічний режим охолодження.

Для вирішення цих проблем пропонуються численні удосконалення в обслуговуванні ПГХ, зокрема організація більш ефективного процесу промивання апарату. Ці заходи дозволяють досягти певних покращень за конкретних умов експлуатації, однак не вирішують комплексно проблем, пов'язаних із нестабільністю обсягів, хімічного складу та теплофізичних властивостей охолоджуваної парогазової суміші. Додаткові складнощі викликають варіації у складі розчинників вуглеводневих відкладень, а також у складі конденсатної та твердої фаз, що виділяються.

Поширення замкнутих систем оборотного водопостачання погіршує якість оборотної води, що, у свою чергу, знижує коефіцієнти теплопередачі апарата. Через труднощі очищення та обслуговування внутрішньотрубною поверхні ПГХ із горизонтальними трубами, особливо важливим стає забезпечення чистоти газового простору ПГХ. Зрошення ПГХ сумішшю конденсату смоли й води є

загальноприйнятим технологічним прийомом, однак існуючі схеми приготування й подачі такої суміші відрізняються великою різноманітністю. При цьому необхідність їх вдосконалення залишається актуальною.

Це свідчить про складність фізико–хімічних процесів, що відбуваються під час промивання газової частини апарату. До таких процесів належать теплопередача, абсорбція нафталіну, розчинення вуглеводневих відкладень складного складу, конденсація парів смол і води, сублімація нафталіну, утворення та руйнування емульсій, формування й руйнування туману й аерозолів тощо. Подальші дослідження й удосконалення є необхідними для підвищення ефективності роботи ПГХ у змінних експлуатаційних умовах.

З іншого боку, коливання режимів коксування та марочного складу кам'яновугільних шихт в решті решт впливають на поверхневі властивості смоли, змінюючи її в'язкість, молекулярну масу та поверхневий натяг. Кількісні та якісні зміни часток, що уносяться з коксових камер, сприяють зміні характеру стабілізації водно–смоляних емульсій.

На сьогодні в Україні зміни якісного складу шихти, режимів її завантаження та коксування призводять до зниження ступеня піролізованості кам'яновугільної смоли. У результаті зменшення її середньої молекулярної маси частка конденсованої смоли при охолодженні у газозбірнику знижується, що змінює стає співвідношення газозбірникової і холодильникової смол при промиванні зовнішньої поверхні труб ПГХ водно–смоляною емульсією.

Індивідуальні поверхневі властивості кам'яновугільних смол не можуть бути однозначно визначені сукупністю показників якості товарної смоли (густина, вміст золи і води, нерозчинних речовин у толуолі і хіноліні). У той же час, проектні та регламентні вимоги до якості емульсії відносяться лише до вмісту смоли. Таким чином, існуючі вимоги до формування властивостей фізико–хімічної системи, використовуваної в якості промивної рідини, вельми обмежені і не дозволяють підібрати оптимальний режим промивання первинного газового холодильника.

Можна припустити, що кам'яновугільні смоли можуть бути дисперсною фазою прямих емульсій, що дозволить зберігати основні фізико-хімічні властивості органічної фази, але з підвищеною рухливістю. В умовах промивання газового простору це означає, що прямі емульсії на основі кам'яновугільної смоли повинні володіти абсорбційними і розчинними властивостями по відношенню до нафталіну. Також можна припустити, що пряму емульсію з необхідною стійкістю, а також розчинними і абсорбційними властивостями можна сформувати, маючи водну і органічну фазу багатоконпонентного складу. В якості можливих параметрів формування емульсії можна назвати солевміст, рН, концентрацію смолистих речовин та наявність органічних кислих сполук у водній фазі, густину, в'язкість і поверхневий натяг органічної фази, природу дисперсних домішок, температуру, порядок і інтенсивність змішування.

Вищенаведені дані показують необхідність створення наукових принципів отримання прямих емульсій на основі конденсатів коксового газу з комплексом формування технологічних властивостей промивної рідини газового простору ПГХ.

РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПЕРВИННИХ МАТЕРІАЛІВ

2.1. Термінологія, вибір об'єктів дослідження, постановка задачі і вибір методів дослідження на основі аналізу процесів, що протікають при охолодженні коксового газу

Проведений аналіз технологій первинного охолодження коксового газу, перш за все, показує необхідність уточнення широко поширених термінів, прийнятих у виробничій практиці.

В даний час зрошення газового простору ПГХ на підприємствах України здійснюється рідинною дисперсною фізико-хімічною системою, яку традиційно називають «водо–смоляною емульсією». Речовина, що розглядається, лише по агрегатному стану може бути віднесена до суміші рідин, так як містить полярну (вода) і неполярну (смола) фази. Для віднесення суміші рідин до емульсій необхідно визначати її ступінь дисперсності. До емульсій відносять грубо-дисперсні системи, (крупність дисперсної фази більше 1 мкм. Також для емульсії властива однорідність, згідно [96] термін «водомазутна емульсія» класифікується як мазут, в якому рівномірно розподілена вода у вигляді крапель мікронних розмірів [96, 97].

Необхідно відзначити, що за існуючою класифікацією емульсії відносять до мікро–гетерогенних систем, частинки яких видно у мікроскоп, а властивості близькі до властивостей колоїдних розчинів, хоча за крупністю дисперсної фази вони не відносяться до колоїдних розчинів, величина диспергованих частинок у них різна [98]. У свою чергу, колоїдні системи утворюють проміжну область в ряду дисперсних систем, в яких відбувається перехід від істинно гомогенних до істинно гетерогенних систем, причому колоїди поєднують в собі властивості обох типів систем.

Якщо розчинник відкладень ПГХ може бути віднесений до емульсії по термінології [96–98], то це означає, що від нього можна очікувати нових

властивостей, які не притаманні окремо аміачної воді і кам'яновугільної смоли або їх грубої механічної суміші.

Таблиця 2.1 - Класифікація дисперсних систем

Діаметр частинок, мкм	< 1 нм	1–100 нм	100 нм – 1000 нм (1 мкм)	1 мкм – 0,1 мм (100 мкм)	>0,1 мм
Тип системи	Гомогенні системи (істинні розчини)	Ультрамікрогетерогенні системи	Мікрогетерогенні системи	Грубодисперсні	Макро-тіла
		Колоїдні розчини (золі)			

На підставі вищевикладеного в якості об'єкта дослідження вибирається гетерогенна суміш водних і вуглеводневих конденсатів летючих продуктів коксування різного ступеня дисперсності, які виділяються в результаті охолодження прямого коксового газу.

В якості робочої гіпотези приймається положення про те, що різний температурний інтервал конденсації летких продуктів коксування, умови їх обробки, а також відповідна ступінь дисперсності суміші дозволять утворити фізико-хімічну систему з необхідним комплексом технологічних властивостей для видалення відкладень з газового простору ПГХ.

Відповідно до зазначених в розділі 1 вимог до технологічного процесу охолодження коксового газу, в постають наступні дослідницькі завдання:

- визначити дисперсний стан, і тип емульсій, використовуваних для зрошення ПГХ;
- визначити розчинну здатність смоли і прямої емульсії по відношенню до вуглеводневих, в т.ч. кристалічних відкладень, виходячи зі складу яких, як еталон, доцільно прийняти нафталін і антрацен;
- оцінити абсорбційну властивість прямої емульсії по відношенню до пароподібного нафталіну;

- визначити реологічні характеристики газозбірникової і холодильникової смол і їх сумішей в зв'язку з різким зниженням вмісту частки українського вугілля в шихті, яка коксується, а також реологічні зміни смол при розчиненні відкладень;
- дослідити реологічні характеристики емульсій на основі смоли кам'яновугільної.

Нижче наводяться методи вирішення відповідних завдань дослідження:

1. Стан дисперсних фізико-хімічних систем (емульсій та сумішей) визначали згідно з методиками визначення якості водомазутних емульсій, використовуваних у вигляді рідкого котельного палива.

2. Розчинну здатність емульсій по відношенню до нафталіну визначали гравіметричним методом у динамічному режимі на спеціально зібраній установці. Абсорбційні властивості прямої емульсії по відношенню до пароподібного нафталіну визначалися шляхом підтримування постійного парціального тиску нафталіну над випробуваним поглиначем гравіметричним методом по зменшенню маси зразка кристалічного нафталіну, який був поміщений у газову фазу.

3. Реологічні характеристики досліджуваних рідин визначали ротаційним віскозиметром Brookfield DV2T з термомаячкою при фіксованих швидкостях зсуву. Діапазон температур при вимірах відповідав умовам зберігання і використання кам'яновугільних смол в відділенні конденсації чинного коксохімічного підприємства.

4. Ступінь спорідненості водного конденсату до смол газозбірникового і холодильникового циклів визначалося виміром поверхневого натягу на межі розділу середовищ «кам'яновугільна смола - водний екстракт». Для вимірювання поверхневого натягу скористалися оптичним методом «висячої краплі» [99]. Краплі отримували на стандартному сталагмометрі СТ-2. Для спостереження і фіксування геометричних розмірів висячої краплі використовували цифрову камеру з зовнішнім джерелом світла. Графічне зображення краплі оброблялося за допомогою програмного забезпечення TourView.

5. Компонентний склад смол визначали хроматографічним методом (методика МВВ УХІН 06.07; АЦП Мета-Хром; хроматограф ЦВЕТ-500М,

робочий детектор – ПД); показники якості смол визначалися стандартизованими методами аналізу властивостей кам'яновугільної смоли:

- масова частка α -фракції згідно ГОСТ 7847;
- масова частка α_1 - фракції згідно ГОСТ 10200;
- зольність згідно ГОСТ 7846;
- масова частка сірки згідно ДСТУ 3528;
- масова частка відгону до 360 ° С згідно ASTM 2569;
- визначення фракційного складу КУС прямим дослідним методом [62]
- рН водних розчинів (витяжок) вуглеводневих матеріалів згідно ТУ У322-00190443-131.

6. Рівноважний крайовий кут змочування визначали за допомогою мікроцифрової камери. Для вимірювання величини кута було використано спеціально розроблена програму [100].

Достовірність отриманих результатів з управління властивостями конденсатів для зрошення ПГХ оцінена наступними способами:

1. Для перевірки отриманих значень в'язкості при змішуванні смол використовували наявні емпіричні рівняння [101], що дозволяють прогнозувати в'язкість сумішей нафтопродуктів.

2. Для визначення взаємозв'язку між емпіричними і отриманими експериментально масивами даних використовували коефіцієнт кореляції (функція «КОРРЕЛ» в форматі Excel). Крім того, для оцінки застосовності наявних емпіричних рівнянь обчислювали середнє відносне відхилення розрахункових величин від експериментальних даних, для чого знаходили мінімум величини середнього відносного відхилення:

$$\delta = \frac{1}{n} \sum_n \left| \frac{\eta_e - \eta_l}{\eta_e} \right|, \quad (2.1),$$

де η_e – експериментально отримана величина в'язкості, сСт; η_t – розрахункова величина в'язкості, сСт; n – число експериментальних значень.

Коефіцієнт кореляції експериментальних і розрахункових даних K відображає тип функціональної залежності, а збіжність результатів визначається середнім відносним відхиленням δ . Тому брали двояку оцінку відповідності розрахункових і експериментальних даних. Отримані залежності в'язкості від температури при різному складі смол можна вважати адекватними при значеннях коефіцієнтів кореляції експериментальних і розрахункових даних вище 0,95, і при середньому відносному відхиленні не вище 0,05, що прийнятно для інженерних розрахунків хіміко-технологічних процесів в більшості випадків [78].

3. Щоб отримати максимально можливу в даних умовах точність, для кожного зображення краплі було проведено кілька вимірів (чотири і більше), в залежності від чіткості лінії розділу фаз. В результаті, для кожної краплі була отримана вибірка θ_n . Використовуючи розподіл Стюдента, можна отримати довірчий інтервал [102]:

$$\theta_{95} = M(\dot{\theta}) \pm t_{p,k} \frac{\sigma(\dot{\theta})}{\sqrt{n}},$$

де $M(\dot{\theta})$ – математичне очікування, $t_{p,k}$ – квантиль розподілу, $\sigma(\dot{\theta})$ – середньоквадратичне відхилення, n – кількість вимірювань, k – число ступенів свободи, p – ймовірність попадання в інтервал (використовувалась 0,95).

4. Основні висновки і положення підтверджені дослідно–промисловими випробуваннями розробленого технологічного режиму.

2.2 Характеристика використаних лабораторних установок і експериментальних методів дослідження

Визначення динаміки розчинення нафталіну у досліджуваних середовищах проводили на спеціально виготовленій установці для визначення швидкості розчинення нафталіну ваговим методом. Установка зібрана на базі лабораторних

аналітичних ваг, до коромисла замість стандартної чашки, де зважуються речовини, був підвішений контр–вантаж зі зразком наплавленого на спіральний дріт циліндр нафталіну фіксованого розміру і ваги, що був однаковий для всіх експериментів. Циліндр нафталіну масою $2\pm 0,1\text{г}$ занурювався в термостатовану посудину з масою випробуваної рідини $25\pm 0,5\text{г}$. Попередньою серією випробувань встановили, що втрату ваги слід визначати при опусканні судини з рідиною і вільним зважуванням циліндра нафталіну, причому деякий час зразок витримується на повітрі до постійної ваги. Тривалість «підсушування» зразка становила 8-10хв. для всіх експериментів, загальний проміжок часу між зважуваннями в 30хв. був достатній для визначення порівняльної динаміки розчинення циліндра нафталіну в емульсіях.

Оцінка абсорбційних властивостей емульсії проводилася за допомогою спеціально зібраній лабораторної установки (рис. 2.1).

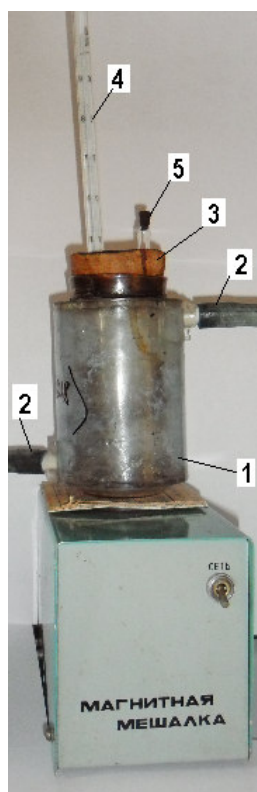


Рисунок 2.1 – Зовнішній вигляд установки: 1 – термостатований стакан, 2 – патрубки для входу і виходу рідини у термостат, 3 – пробка, 4 – термометр, 5 – патрубок для манометра

Процес абсорбції нафталіну моделювався шляхом підтримування постійного парціального тиску нафталіну над випробуваним поглиначем і оцінювався по зменшенню маси кристалічного нафталіну, який був поміщений в газову фазу [71]. Постійна температура в системі підтримувалася за допомогою терморегулятора кожуха з циркуляцією теплоносія через стаціонарний термостат. Для забезпечення рівномірності процесу абсорбції здійснювалося перемішування рідкої фази (магнітним ротором 1 з пластиною 2) і газової фази (пелюсткою 4 і centruючим елементом 6, рис. 2.2)

На початку експерименту на пелюстку 4 наносили розплав нафталіну, після чого пелюстку охолоджували і зважували, а потім одягали на вісь ротора 3 (рис. 2.2). У термостатований стакан 1 (рис. 2.1) поміщали певний обсяг (43 мл) підігрітого до заданої температури поглинача і закривали пробкою 3. Потім включали мішалку і через певний проміжок часу проводили зупинку і зважування пелюстки з нафталіном 4 (рис. 2.2). Дана операція повторювалася не менше чотирьох разів.

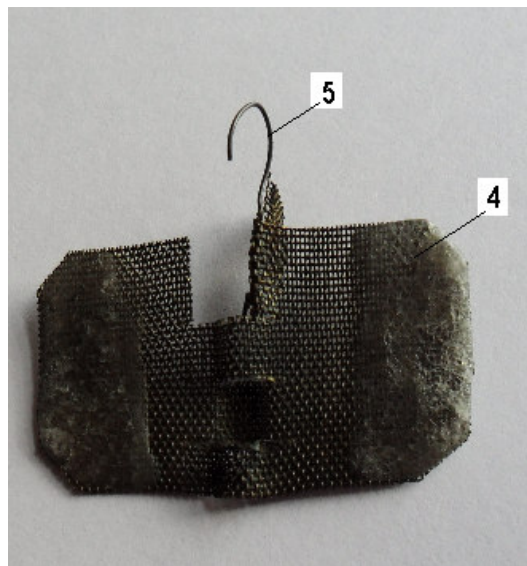
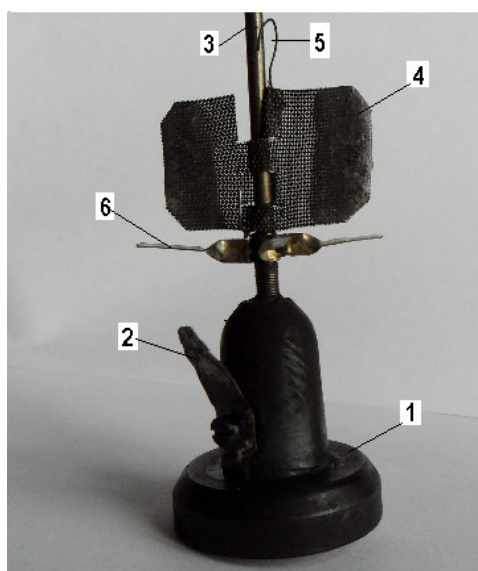


Рисунок 2.2 – Конструкція внутрішньої частини установки: 1 – ротор з магнітом, 2 – пластина для перемішування рідини, 3 – вісь ротора, 4 – пелюстка з сітки для нанесення нафталіну, 5 – гачок для зважування, 6 – centruючий елемент

2.3 Характеристика установки первинного охолодження, використовуваної для дослідно-промислової перевірки розробленого процесу

ПГХ ПРАТ «АКХЗ» з горизонтальними трубами діаметром 57 мм і загальною поверхнею теплообміну 2950 м^2 складається з 4-х секцій, встановлених один на одного і зварених подвійним швом. Площа перерізу одного пучка труб становить $0,1864 \text{ м}^2$, всього є 59 пучків, площа поперечного перерізу газового простору становить $2,15 \text{ м}^2$. Гідравлічний опір міжтрубному газового простору становить 0,51-0,76 кПа, тиск води в трубках становить 405 кПа. Верхня частина (40% поверхні теплопередачі) використовується для підігріву поглинаючого розчину сіркоочистки. Конструкція холодильника дозволяє промивати зовнішню поверхню охолоджуючих труб гарячої аміачною водою і кам'яновугільної смолою з температурою 70-80 °С.

Промивання газового простору відбувається постійно сумішшю зі збірника 4 (рис. 2.3). Подача газозбірникової смоли в збірник для приготування суміші для промивання 4, контролюється за тривалістю періодичного закачування, в залежності від навантаження відділення конденсації (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Основні показники режиму промивання газового простору ПГХ у робочих умовах

Витрата коксового газу, $\text{нм}^3/\text{год}$	Графік закачування промивної суміші, щодоби
<90 000	з 9-00 до 13-00
$\approx 90\,000$	з 9-00 до 14-00
110 000	з 9-00 до 16-00

Контроль якості промивної суміші відбувається при відборі її проби в момент закачування газозбірникової смоли (приблизно у 12-00). Проба промивної суміші аналізується на вміст води і нафталіну хроматографічним методом.

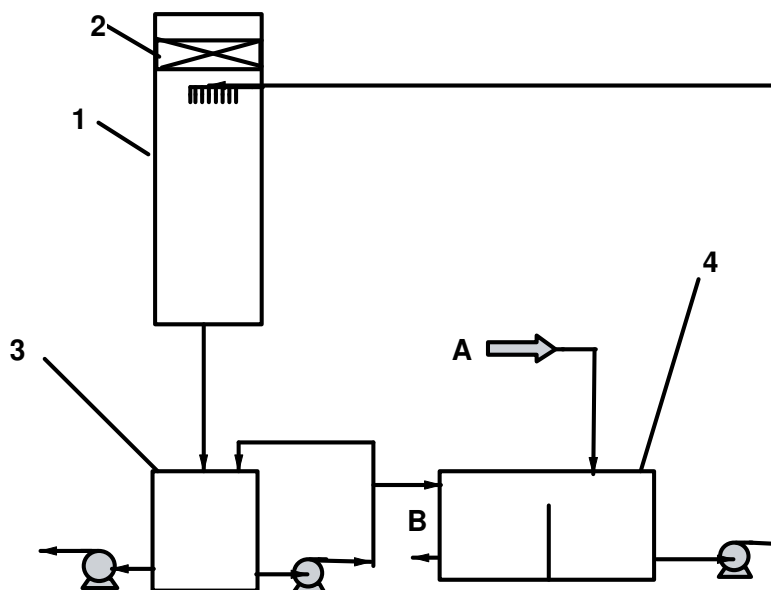


Рисунок 2.3 – Принципова схема процесу промивання ПГХ
 ПРАТ «АКХЗ»: 1 – ПГХ; 2 – секція для підігріву розчину; 3 –
 горизонтальний збірник; 4 – збірник 46 м³; А – смола газозбірникового
 циклу; В – надлишок конденсату на відстоювання

Висновки за розділом 2

Обґрунтовано вибір напрямку досліджень, а саме вдосконалення процесу первинного охолодження летючих продуктів коксування з формуванням і рециркуляцією конденсатів на основі вивчення абсорбційних, розчинних, реологічних і поверхневих властивостей суміші конденсатів. Поставлені завдання дослідження, вирішення яких дозволить перевести на наукову основу і вдосконалити процеси гальмування утворення і розчинення вуглеводневих відкладень в газовому просторі ПГХ. Поставлені завдання вирішуються за допомогою стандартних і спеціально розроблених методик, а також перевірки результатів лабораторних досліджень на дослідно–промисловій установці.

РОЗДІЛ 3. ВЛАСТИВОСТІ КОНДЕНСАТУ КОКСОВОГО ГАЗУ ЯК РОЗЧИННИКА ТА АБСОРБЕНТУ СТОСОВНО НАФТАЛІНУ

3.1 Дослідження розчинюючої здатності емульсії «смола в воді» по відношенню до кристалічного нафталіну

Оскільки одне з технологічних призначень промивної системи ПГХ полягає в руйнуванні відкладень нафталіну і ін. вуглеводнів, необхідно оцінити здатність системи «смола у воді» розчиняти згадані осади. Як модельну речовину, виходячи з компонентного складу відкладень, а також з урахуванням технологічних особливостей, доцільно використовувати нафталін.

Існуюча система, що застосовується для поглинання і розчинення кристалічного нафталіну при зрошенні ПГХ сформована на основі смоли, яка вміщує воду (суцільною фазою є смола). Розчинна здатність смоли по відношенню до нафталіну досліджена в [103], при збільшенні вмісту води у смолі, яка вміщує воду (система «вода у смолі»), абсорбційна і розчинна здатність, напевно, не може бути підвищена. З цієї точки зору являє інтерес дослідження впливу на розчинну здатність поглинача якісної зміни принципу формування, при якому суцільною фазою буде вода, а розподіленою – кам'яновугільна смола.

Щоб оцінити переваги емульсій прямого типу («смола у воді») на основі кам'яновугільної смоли для промивання ПГХ необхідно визначити розчинну здатність емульсії по відношенню до кристалічних відкладень нафталіну.

Формування прямих емульсій найчастіше відбувається з додаванням емульгаторів. При цьому процес утворення емульсії відбувається з меншою витратою енергії, особливо в міру збільшення концентрації емульгатора. Найбільш важливою властивістю емульгатора є його розчинність в обох фазах. Для формування прямої нев'язкої емульсії необхідно, щоб емульгатор добре був розчинний в суцільній фазі (воді). На нашу думку, такими

властивостями можуть володіти наявні в смолі і в водному конденсаті кам'яновугільні феноли. Для посилення розчинності у воді можливе використання їх у вигляді солей натрію, або подібного йому катіона.

Після серії підбирань різних речовин, які відповідають вищенаведеним властивостям, у якості емульгатора вибрали водний розчин фенолятів натрію, який був отриманий від лужної промивки вбирної оливи. Властивості зразка розчину фенолятів натрію наведені в табл. 3.1, а кам'яновугільної смоли в табл. 3.2.

Таблиця 3.1 – Характеристика фенолятів натрію

№	Показник	Значення за ТУ У 322-00190443-046-98 (марка А, 1 сорт)	Фактичне значення
1	Зовнішній вигляд	Прозора рідина, яка не містить осаду і зважених часток	
2	Масова частка 100% фенолів, %, не менше	19	18
3	Масова частка вільного лугу, %	Не нормується	1
4	Об'ємна частка нефенольних домішок, % не більше	20	30

Для приготування емульсії «вода в смолі» застосовували механічну мішалку з числом оборотів 600хв.⁻¹. Тривалість перемішування становила 10 хв., температура смоли, яка подавалася, становила 70°C, температура води з розчином фенолятів – 60°C. В результаті підбору концентрацій реагентів з максимально можливою кількістю смоли і мінімально можливою кількістю емульгатора визначали стабільність емульсії. Результати представлені в табл. 3.3.

Таблиця 3.2 – Характеристика смоли кам'яновугільної

№	Показник	Значення за ТУ У 23.1-00190443-100: 2007 (марка А, 1 сорт)	Фактичне значення
1	Густина при 20°C, кг/м ³	<1190	1167
2	Масова частка води, %	<3,0	2,0
3	Масова частка речовин нерозчинних у толуолі в перерахунку на безводну смолу, %	<8,0	6,0
4	Масова частка речовин нерозчинних у хіноліні в перерахунку на безводну смолу, %	<3,0	2,5

Таблиця 3.3 – Характеристика одержуваних прямих емульсій

Рецептура	Вміст води, % мас.	Вміст смоли, % мас.	Вміст розчину фенолят натрію, % мас.	Тривалість життя емульсії, хв.	Стабільність емульсії
1	50	47	3	5	не стабільна
2	50	45	5	7	не стабільна
3	50	43	7	20	не стабільна
4	50	40	10	>48 год.	стабільна

Тип отриманої емульсії визначали як візуально, по високій рухливості суміші, так і на мікроскопі Неофот (рис. 3.1). Розчин фенолятів також може бути віднесений до емульсії прямого типу. Для порівняння наведено знімок зворотної емульсії, отриманої при відборі проби з механізованого освітлювача

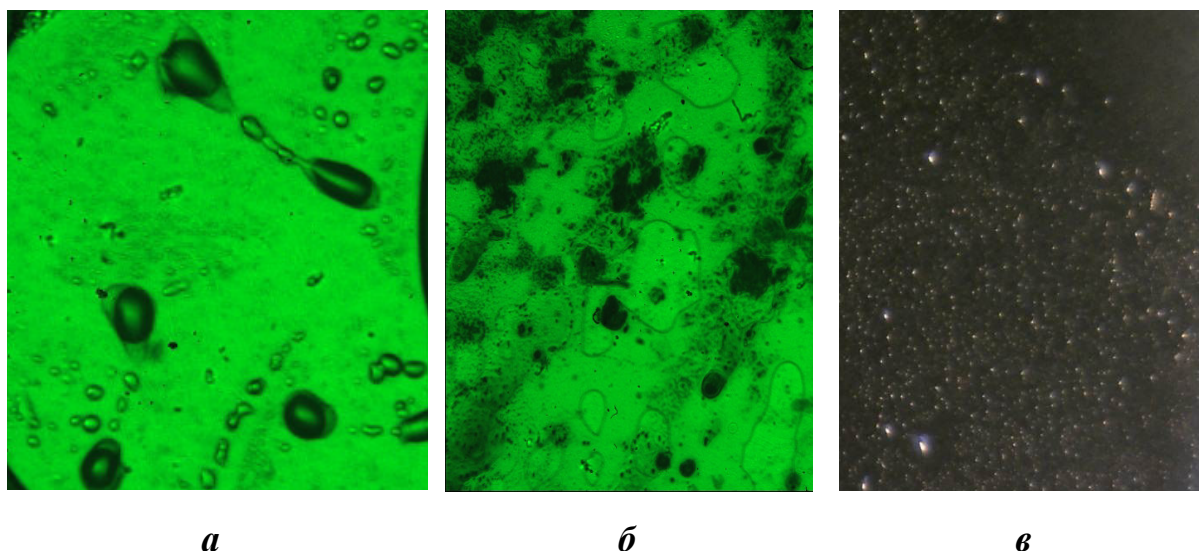


Рисунок 3.1 – Мікроснімки прямих і зворотних емульсій:

а – розчин фенолятів; *б* – штучна пряма емульсія: суцільна фаза: вода (40%); дисперсна фаза: смола (50%); емульгатор: – лужний розчин фенолятів натрію від промивання вбирної оливи (10%); середній розмір крапель 15 мкм. *в* – зворотна емульсія, що утворилася в механізованому освітлювачі: суцільна фаза: смола (92%); дисперсна фаза: вода (8%); середній розмір крапель 5 мкм

Визначення динаміки розчинення нафталіну у досліджуваних середовищах (у кам'яновугільній смолі, власне у розчині фенолят натрію і у приготованому зразку емульсії «смола у воді») проводили на спеціально виготовленій установці для визначення швидкості розчинення нафталіну ваговим методом (розділ 2.2).

Досліджувалися проби кам'яновугільної смоли (табл. 3.2), як найбільш активного в порівнянні з водо–смоляними сумішами розчинника нафталіну, водного розчину фенолятів (табл. 3.1), розчинні здатності якого малоймовірні, і емульсії № 4 за обраною рецептурою (табл. 3.3). Емульсія № 4 була обрана, як найбільш стійка. З урахуванням конструкційних особливостей обладнання відділення первинного охолодження коксового газу і режиму його експлуатації, можна стверджувати, що тривалість існування до 20 хв. дозволяє вирішити основне завдання по розчиненню вуглеводневих відкладень і уповільнення їх утворення, і в той же час,

забезпечує якісну підготовку кам'яновугільної смоли до подальшої переробки без додаткових технологічних прийомів на діючому обладнанні. Тому, на практиці, кількість розчину фенолятів у емульсії буде знижено.

Результати експериментів наведені на рис. 3.2.

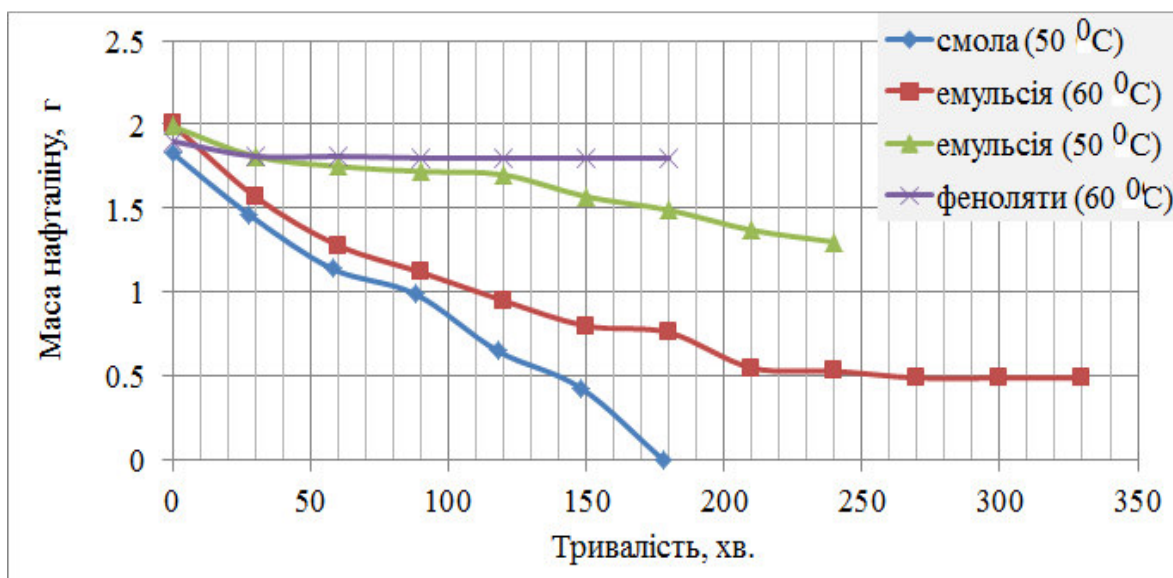


Рисунок 3.2 – Результати визначення втрати маси циліндра нафталіну (≈ 2 г) в середовищі кам'яновугільної смоли, розчину фенолятів натрію і в прямій емульсії при різних температурах

Результати показують, що водний розчин фенолятів натрію не володіє розчинюючою здатністю до нафталіну, хоча і є емульсією прямого типу. Найкращим розчинником нафталіну є кам'яновугільна смола, отриманий зразок прямої емульсії володіє проміжної здатністю до розчинення.

Експерименти показали, що розчинні властивості прямої емульсії в порівнянні з чистою смолою погіршуються, швидкість розчинення нафталіну при 50°C знижується з 11,2 мг/хв. для смоли до 2,9 мг/хв. для емульсії (в $\approx 3,9$ рази). При 60°C швидкість розчинення нафталіну емульсією приблизно така ж, як і для смоли при 50°C. Однак, ці висновки справедливі в перерахунку на всю масу рідини, а не на її органічну частину. При одній і тій

же температурі 50°C в смолі знаходиться приблизно вдвічі більше розчинника (власне смоли), ніж в емульсії (50%).

Смола, яка була не емульсована, розчинила 8% додатково нафталіну щодо своєї маси, і не досягла рівноваги. Смола в складі водо-смоляної емульсії розчинила додатково 12% нафталіну по масі і досягла відносної рівноваги. Таким чином, можна визнати, що використання кам'яновугільної смоли в складі прямий водної емульсії в присутності розчину фенолятів натрію (7% від маси емульсії) більш технологічно, ніж застосування власне смоли або водо-смоляної суміші. Більш значна питома розчинність кристалічного нафталіну в емульсії може бути пояснена високою дисперсністю крапель смоли і, як наслідок, збільшеною поверхнею масо-переносу [71].

Таким чином, питома розчинна здатність власне смоли по відношенню до кристалічного нафталіну (що важливо по відношенню до відкладень в газовому просторі ПГХ) в складі прямої емульсії підвищується, що представляє інтерес з точки зору технологічного застосування. Остаточний вибір необхідно зробити на підставі досліджень реологічних властивостей порівнюваних систем.

Феноляти натрію були обрані в якості емульгатора через діфільну будову молекули, хорошу розчинність у воді та наявність поверхнево-активних властивостей.

3.2 Оцінка абсорбційних властивостей прямої емульсії по відношенню до пароподібного нафталіну

Як відомо, зміст нафталіну в коксовому газі за рахунок подачі смоло-конденсатної суміші і супутньої конденсації парів легкої смоли і води знижується приблизно з 5,5 до 1,8г/м³ [27, 29].

Рівноважна концентрація парів нафталіну над кам'яновугільною смолою може бути оцінена за законом Рауля і максимальним значенням розчинності нафталіну в смолі при даній температурі. Дані щодо поглинальної здатності

емульсій на основі кам'яновугільної смоли по відношенню до нафталіну в літературі не наводяться.

Є дані про дослідження абсорбційних властивостей прямих емульсій «масло у воді» по відношенню до летких органічних забруднюючих речовин (бензол, толуол та ін.). Основною перевагою прямих водних емульсій перед органічними поглиначами є зниження в'язкості останніх, що особливо відчутно при використанні апаратів з насадковими пристроями. У порівнянні з водою, прямі емульсії показують істотне збільшення абсорбційної здатності по відношенню до органічних компонентів [104, 105].

У разі зворотних емульсій, абсорбційна спроможність до органічних летючих компонентів буде залишатися такою ж високою, як у чистого розчинника (а), або погіршуватися (б), в залежності від механізму масо-передачі (рис. 3.3). На думку дослідників [106], варіант (а) є малоімовірним, і абсорбційна спроможність зворотних емульсій погіршується в порівнянні з чистим розчинником.

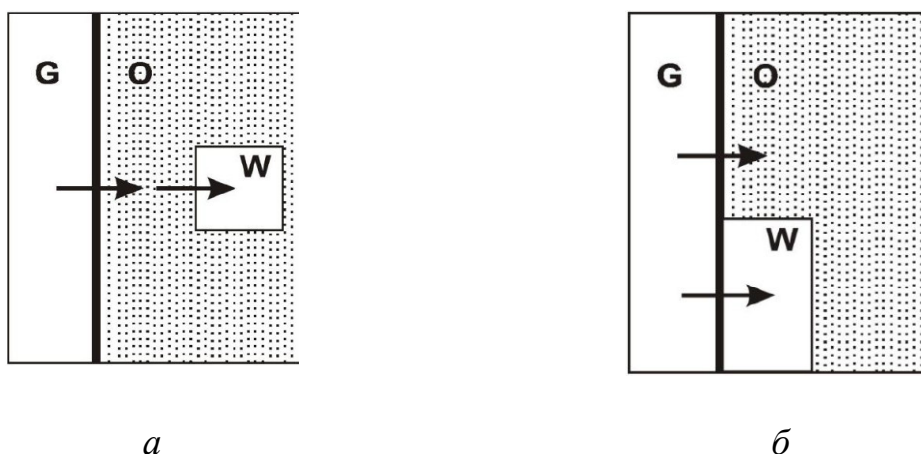


Рисунок. 3.3 – Можливий механізм масо-переносу газоподібного компонента G в зворотну емульсію з дисперсійним середовищем O – «масло» і дисперсним середовищем W – «вода» [106]

Якщо абсорбентом є емульсія «масло у воді», можливі три варіанти масо-переносу, рис. 3.4:

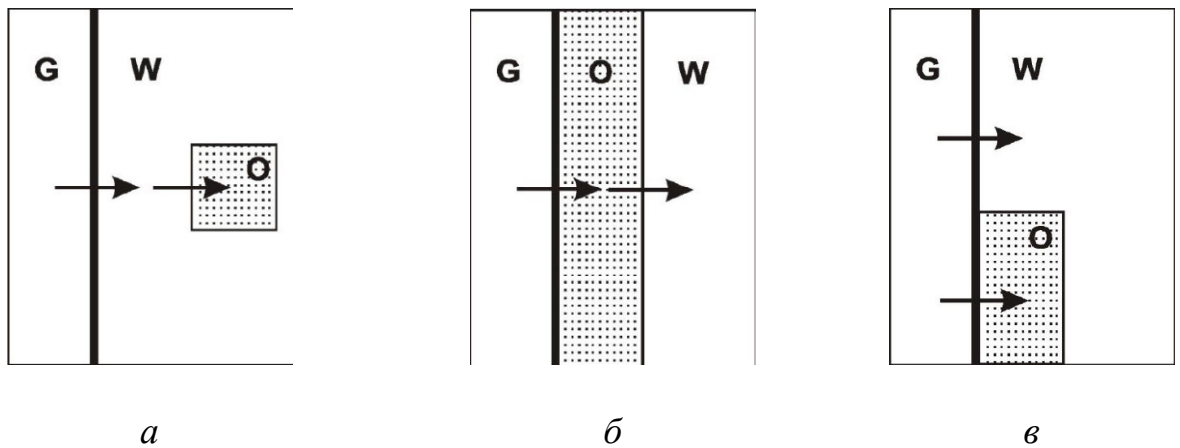


Рисунок 3.4 – Можливий механізм масо-переносу газоподібного компонента *G* в пряму емульсію з дисперсійним середовищем *W* – «вода» і дисперсним середовищем *O* – «масло» [107]

Відповідно до [107], всі три варіанти можливі, індивідуальний механізм масо-переносу залежить від величин поверхневого натягу компонентів системи на наступних межах розділу: σ_{WG} – «вода–газоподібний компонент»; σ_{OG} – «масло–газоподібний компонент»; σ_{OW} – «масло–вода». Кількісною характеристикою розтікання однієї рідини по поверхні іншої, є коефіцієнт розтікання *S*. Причому якщо виконується умова:

$$S = \sigma_{WG} - \sigma_{OG} - \sigma_{OW} < 0, \quad (3.1),$$

імовірний варіант *a*, в разі:

$$S > 0 \quad (3.2)$$

найбільш ймовірними вважаються варіанти *б* і *в*.

У зв'язку зі складністю визначення величин σ_{WG} , σ_{OG} , σ_{OW} для даної системи «пароподібний нафталін-вода-смола» передбачити варіант масо-переносу для поглинання нафталіну не представляється можливим.

Завданням дослідження було порівняльне експериментальне визначення поглинальної здатності водо-смоляної емульсії і кам'яновугільної смоли по відношенню до пароподібного нафталіну. Кількісна оцінка абсорбційних властивостей емульсій на основі продуктів кам'яновугільного походження на даний час залишається невирішеною задачею, особливо для коксохімічних продуктів. Емульсована система з трьох компонентів і двох фаз, а саме: «водна фаза – органічний компонент (поглинач) – органічний компонент (речовина, що поглинається)» є складною для оцінки парціального тиску парів не тільки індивідуальних компонентів, але і фаз.

На підставі наявних в літературі уявлень можна стверджувати, що в умовах рівноваги парціальний тиск парів емульсії в загальному випадку дорівнює сумі парціальних тисків води і органічної рідини при даній температурі. Парціальний тиск органічного компонента над водною емульсією буде приблизно дорівнювати тиску пари чистої речовини. З цього випливає, що дане положення справедливо як для механічної суміші, вкрай різномірної по крупності розподіленої речовини, так і емульсії типу «масло у воді» і «вода в маслі». Сумнівність такого положення підтверджується дослідженнями (для емульсій в парфумерної хімії), згідно яких з ростом вмісту легкої органічного компонента в емульсії, стабілізованою ПАР, зростає і його парціальний тиск, що характерно для рідин, що змішуються [108]. Таким чином, в даному випадку експериментальні дані представляються найбільш об'єктивними.

Оцінка абсорбційних властивостей емульсії проводилася нами за допомогою спеціально розробленої лабораторної установки (розділ 2.2).

Характеристика смоли, на основі якої готувалися емульсії, приведена в табл. 3.4, реологічна характеристика смоли представлена в табл. 3.5. Для приготування емульсій прямого типу застосували в якості емульгатора водний розчин феноляту натрію. Попередні досліди показали, що в досліджуваних умовах поглинання нафталіну водним розчином фенолят натрію практично не відбувається. Склад досліджуваних емульсій наведено в

табл. 3.6. Для оцінки отриманих результатів розраховували приріст концентрації нафталіну в смолі в залежності від тривалості експерименту. Результати оцінки поглинальної здатності смоли і емульсій на її основі по відношенню до нафталіну представлені в табл. 3.7 і на рис. 3.5.

Таблиця 3.4 – Показники якості смоли кам'яновугільної

Густина при 20°C, г/см ³	Масова частка води, %	Масова частка речовин, в перерахунку на безводну смолу, %, нерозчинних		Масова частка золи, в перерахунку на безводну смолу, %
		у толуолі	у хіноліні	
1188	3,0	9,2	6,8	0,16

Таблиця 3.5 – Залежність в'язкості (сПз) зразка кам'яновугільної смоли від температури

Температура, °C			
40	50	60	70
69,6	37,0	24,4	16,8

Таблиця 3.6 – Склад прямих емульсій для дослідження поглинальної здатності

Вміст, % мас.	емульсії:		
	1	2	3
води	60	50	40
смоли	30	40	50
розчину фенолят натрію	10	10	10

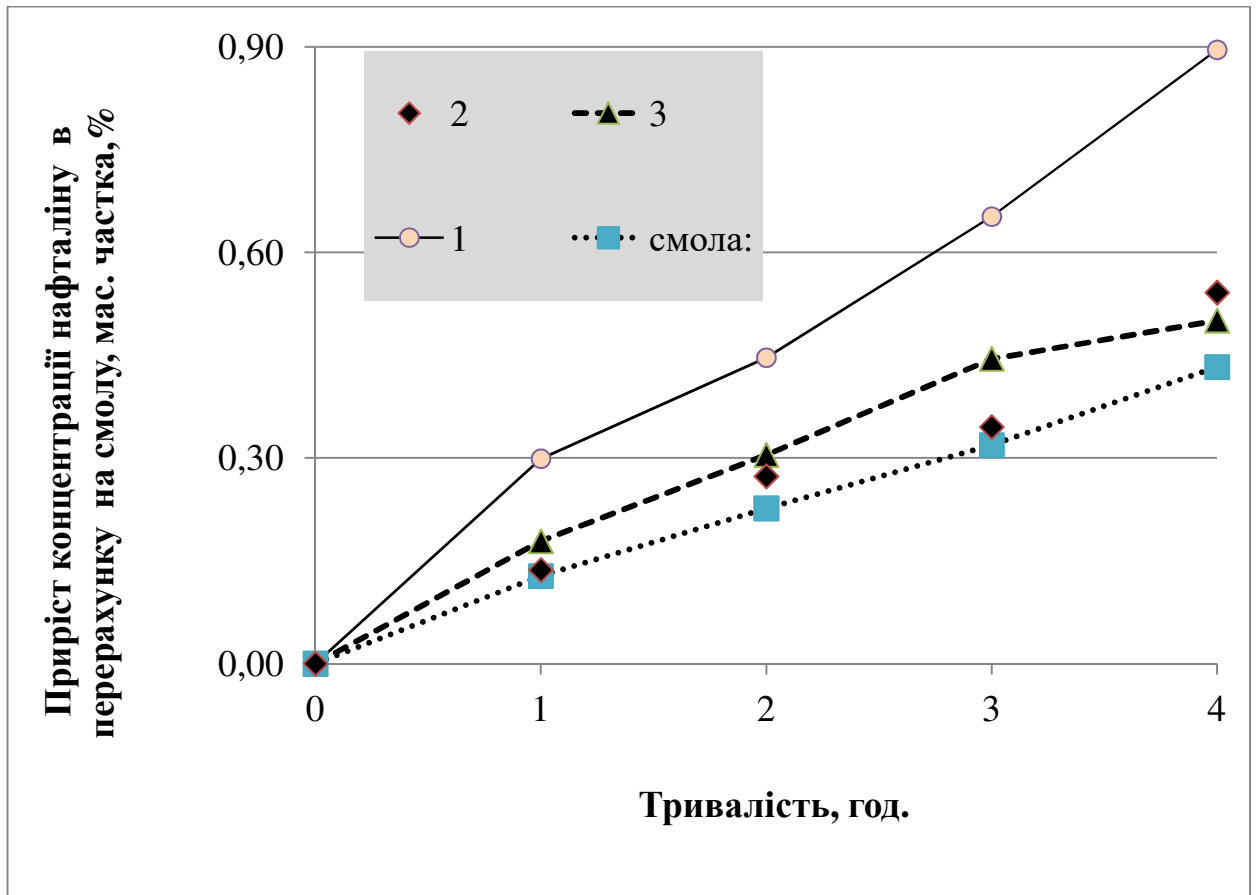


Рисунок 3.5 – Порівняння поглинальної здатності прямих емульсій і смоли в перерахунку на органічну частину (смолу) при 57°C (номер емульсії згідно табл. 3.6)

Таблиця 3.7 – Результати визначення абсорбційної спроможності прямих емульсій по відношенню до кам'яновугільної смоли

Тривалість, год.	Смола		Емульсія №1		Емульсія №2		Емульсія №3	
	Абсорбова но нафталіну, г	Приріст концентра ції нафталіну в перерахун ку на смолу,% мас.	Абсорбова но нафталіну, г	Приріст концентра ції нафталіну в перерахун ку на смолу,% мас.	Абсорбова но нафталіну, г	Приріст концентра ції нафталіну в перерахун ку на смолу,% мас.	Абсорбова но нафталіну, г	Приріст концентра ції нафталіну в перерахун ку на смолу,% мас.
0	0	0,00	0	0	0	0	0	0
1	0,0612	0,13	0,0262	0,14	0,0428	0,18	0,043	0,30
2	0,1086	0,23	0,0524	0,27	0,073	0,30	0,0642	0,45
3	0,1528	0,32	0,0662	0,35	0,1066	0,44	0,0938	0,65
4	0,2074	0,43	0,1038	0,54	0,12	0,50	0,1288	0,90

Результати виконаних досліджень показали, що при абсорбції власне смолою швидкість поглинання нафталіну найбільш висока, так як в даному випадку має місце максимальна міжфазна поверхня масо–передачі, яка дорівнює перетину склянки. Тут слід нагадати, що внаслідок високої в'язкості смоли на практиці забезпечити розвинену поверхню її контакту з коксівним газом вкрай важко.

При абсорбції парів нафталіну емульсією, поверхня масо–передачі є поверхнею дисперсних частинок смоли. Таким чином, смола має певну перевагу в абсорбційній спроможності в порівнянні з емульсією, якщо розглядати поглинальну здатність на масу всього поглинача. Однак, в перерахунку на органічну частину емульсії, тобто на смолу, насичення пароподібним нафталіном смоли в прямих емульсіях зростає в міру її розведення водою. Це, мабуть, пов'язано зі зниженням в'язкості емульсії і поліпшення процесу дифузії, так як при поглинанні пароподібного нафталіну смолою (або емульсіями), фактором, що лімітує процес є опір рідини. Порівняння реологічних характеристик поглиначів, складених по різному принципом, вимагає спеціального дослідження.

Порівняння абсорбційної і розчинюючої здатності досліджуваних середовищ показало, що по відношенню як до пароподібного, так і до твердого нафталіну, поглинальна здатність власне смоли в складі прямої емульсії «смола в воді» вище, ніж у неемульгованих смол. Ймовірно, це пов'язано з тим, що перехід речовини, що поглинається, як з парогазової так і рідкої фази, в рівній мірі лімітується загальною в'язкістю поглинача як системи.

Висновки за розділом 3

Для прямої емульсії були досліджені абсорбційні та розчинні властивості стосовно нафталіну, щоб уточнити ступінь їх зменшення при використанні води як дисперсійної фази. Проведені експерименти підтвердили, що зазначені характеристики дійсно знижуються: швидкість розчинення нафталіну прямою емульсією порівняно з чистою смолою при 50°C зменшується приблизно в 3,9 рази.

Під час абсорбції пароподібного нафталіну смола демонструє вищу абсорбційну здатність порівняно з емульсією, якщо враховувати загальну масу поглинача. Однак при перерахунку на органічну частину емульсії, тобто на смолу, спостерігається зростання питомої розчинної здатності щодо нафталіну зі збільшенням розведення емульсії водою. Це можна пояснити високою дисперсністю краплинок смоли, що забезпечує збільшення поверхні масо–передачі.

Однак при перерахунку на органічну частину емульсії, тобто на смолу, спостерігається зростання питомої розчинної здатності щодо нафталіну зі збільшенням розведення емульсії водою. Це пояснюється високою дисперсністю крапельок смоли, що сприяє збільшенню поверхні масо–передачі.

Аналогічно, насичення смоли пароподібним нафталіном у прямих емульсіях зростає зі збільшенням вмісту води. Це, ймовірно, пов'язано зі зменшенням в'язкості емульсії, що покращує процес дифузії. Оскільки в процесі поглинання нафталіну смолою (або її емульсіями) лімітуючим фактором є опір рідини, зниження в'язкості сприяє ефективнішій масо–передачі.

Порівняння абсорбційних і розчинних властивостей досліджуваних середовищ показало, що стосовно як пароподібного, так і твердого нафталіну, поглинальна здатність смоли у складі прямої емульсії «смола у воді» перевищує показники неемульгованих смол. Це може бути зумовлено тим, що перехід речовини, що поглинається, як із парогазової, так і з рідкої фази, обмежується загальною в'язкістю поглинача як системи.

Таким чином, підтверджено необхідність детального вивчення реологічних характеристик поглиначів, складених за різними принципами, для оптимізації їх ефективності.

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРОМИВНОЇ РІДИНИ ПРИ ОХОЛОДЖЕННІ КОКСОВОГО ГАЗУ

4.1. Реологічні характеристики газозбірничкової і холодильничкової смол та їх сумішей

Відомо, що в'язкість кам'яновугільних смол (ν) згідно ГОСТ 1462 – 80 при 80°C складає в градусах Енглера, ($^{\circ}\text{E}$) = 2,5 ÷ 4,2, що в перерахунку за формулою:

$$\nu = 0,073^{\circ}\text{E} - \frac{0,063}{^{\circ}\text{E}} \quad (4.1),$$

становить 15,7 – 29,2 сСт (в'язкість кінематична).

Для інших температурних інтервалів (t , $^{\circ}\text{C}$) і іншій густині, в'язкість кам'яновугільної смоли в Стоксах можна розрахувати за формулою [109]:

$$\lg(\nu) = k \times \lg t + b \quad (4.2).$$

У табл. 4.1 наведено значення коефіцієнтів рівняння (4.2)

Таблиця 4.1 – Значення коефіцієнтів рівняння розрахунку в'язкості

Густина смоли 1,19 – 1,21		Густина смоли 1,17 – 1,19		Густина смоли 1,16 – 1,17	
k	b	k	b	k	b
– 5,000	9,910	– 4,290	+7,750	– 3,360	+5,690

Користуючись цією формулою, можна оцінити в'язкість кам'яновугільної смоли, яка в інтервалі температур 30 ÷ 80 °C складе:

- для низько–піролізованої смоли ($d = 1,160 \div 1,170 \text{ г/см}^3$): 23 ÷ 621 сПз;
- для середньо–піролізованої смоли ($d = 1,170 \div 1,190 \text{ г/см}^3$): 45 ÷ 3055 сПз;
- для високо–піролізованої смоли ($d = 1,190 \div 1,210 \text{ г/см}^3$): 298 ÷ 40140 сПз.

Отримані за формулою (4.2) значення в'язкості, як показали наші подальші дослідження зразків смоли ПРАТ «АКХЗ» і ПРАТ «ЗАПОРІЖКОКС», завищені, особливо для смол з високою густиною та у умовах відносно низьких температур.

Для підвищення плинності смол або сумішей на їх основі, особливо в області відносно низьких температур, необхідно прагнути до найбільш низьких значень в'язкості. Чим менш в'язкою буде рідинна гетерогенна система, тим більш рівномірно вона буде розподілятися по міжтрубної поверхні труб ПГХ, тим легше буде проникати в пори відкладень, і змивати їх. На практиці для досягнення необхідної плинності можна застосувати наступні основні технологічні прийоми:

- підігрівачі смоло–конденсатної суміші перед подачею на промивку газового простору ПГХ (наприклад, ПРАТ «ЗАПОРІЖКОКС»);
- розрідження органічними розчинниками (смолою ПГХ, вбирною оливою і ін.);
- створення на основі смоли рідинної однорідної дисперсної системи (завдання цього дослідження).

Для вивчення можливості третього варіанту нами були відібрані в виробничих умовах представницькі проби кам'яновугільних смол, характеристика яких представлена у табл. 4.2–4.3.

Таблиця 4.2 – Показники якості смол

Смола	Густина при 25°C, г/см ³	Масова частка води, %	Масова частка речовин, %, нерозчинних у		Зольність, %
			толуолі	хіноліні	
холодильникова	1188	3,0	9,2	6,8	0,09
газозбірникова	1207	4,1	15,3	8,0	0,11

Вибір саме цих смол, які не є характерними для вітчизняної коксохімії в справжній період, пояснюється такими міркуваннями. Обидві смоли, використані в даному дослідженні, за прийнятою в даний час класифікацією відносяться до

високо–піролізованих, внаслідок чого за існуючими уявленнями, їх реологічні властивості не повинні мати принципових відмінностей. Це дає можливість оцінити залежність загальних реологічних властивостей смоли, як фізико – хімічної системи, не тільки (і не стільки) від густини та середньої молекулярної маси, але і від характеру процесу і умов відділення кам'яновугільної смоли від парогазової фази летючих продуктів коксування.

Таблиця 4.3 – Компонентний і фракційний склад досліджуваних смол

Найменування показника, що визначається	Зразки смол	
	холодильни- кової	газозбірни- кової
Бензол	1,03	0,21
Сума низько кип'ячих ароматичних вуглеводнів	4,81	1,01
Інден	5,64	1,22
Нафталін	23,03	10,70
Тіонафтен	0,65	0,40
β – метилнафталін	2,47	1,21
α – метилнафталін	2,60	1,51
Сума диметилнафталінів	1,26	1,20
Аценафтілен	0,04	0,43
Аценафтен	1,87	1,80
Дифеніленоксид	0,67	1,84
Флуорен	1,15	1,45
Сума не ідентифікованих вуглеводнів	0,34	1,13
Антрацен +фенантрен	2,3	5,08
Сума важких не ідентифікованих вуглеводнів	1,53	8,31
Усього по фракціях: википає,%, в інтервалі температур, °C		
до 210	5,78	4,11

продовження табл. 4.3		
210–235	16,14	13,12
235–300	11,60	8,73
300–360	8,85	13,30
Залишок	57,63	60,74

Для оцінки в'язкості смол були визначені їх реологічні характеристики: криві течії і криві в'язкості, які були отримані ротаційним віскозиметром Brookfield DV2T.

Крива течії відображає поведінку рідини при переміщенні, тобто взаємозв'язок напруги зсуву (відношення сили, прикладеної до одиниці площі – вісь y) і швидкості зсуву (величина градієнта швидкості руху паралельних шарів рідини – вісь x). Як загальновідомо, для ньютонівської рідини графік течії має пряму лінію, що виходить з початку координат, при цьому в'язкість є постійною величиною і не залежить від швидкості зсуву. На рис. 4.1 приведена крива течії досліджуваної проби газозбірникової смоли.

Аналіз залежності показує, що отримана крива перетинає вісь y при значенні напруги $2,22 \text{ н/м}^2$, тому з імовірністю 74% газозбірникову смолу можна віднести до в'язкопластичної не ньютонівської системи. Нижче даного рівня напруги зразок поводить як тверде тіло: вплив напруги викликає в ньому пружну реакцію; а після зняття напруги деформація зразка зникає миттєво і повністю.

Через зниження моменту ротора віскозиметра при малих напругах зсуву вимірювані величини визначалися з підвищеною похибкою. Однак характер отриманих даних дозволяв припустити, що на кривій течії газозбірникової смоли буде спостерігатися дві ділянки: область структурованого стану при малих напругах зсуву і область ньютонівського стану при збільшеній напрузі зсуву. Такий характер кривої течії притаманний нафтовому пеку [110].

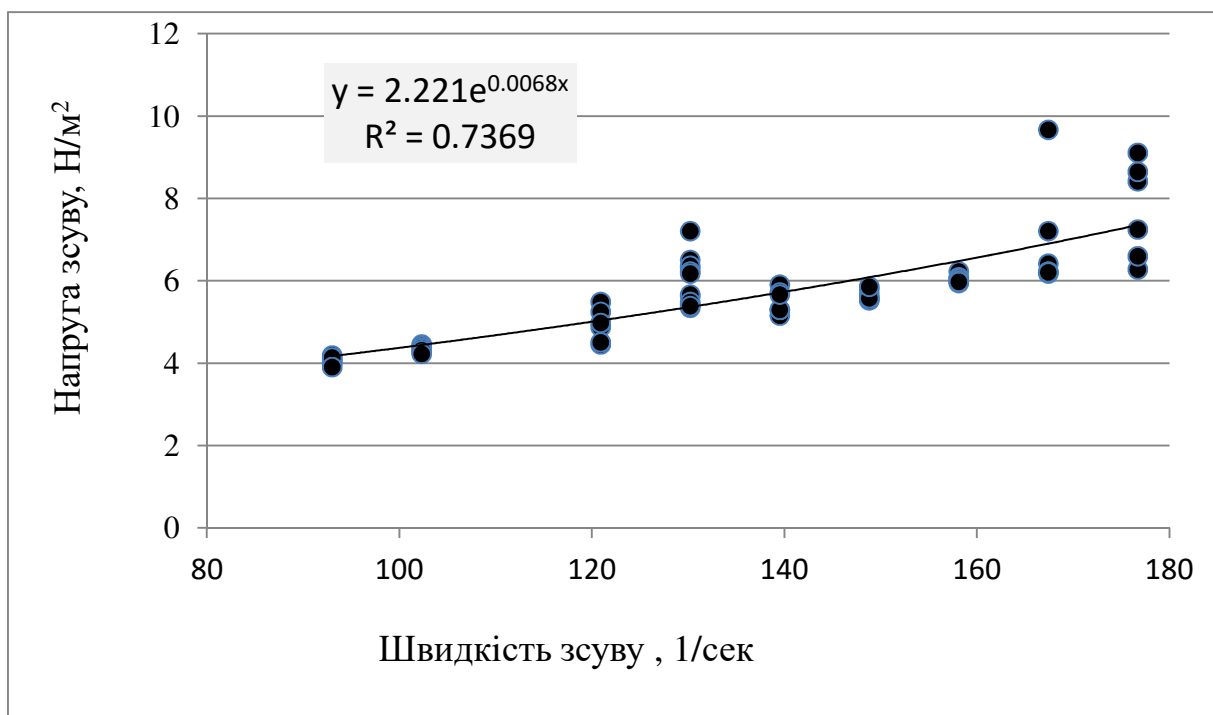


Рисунок 4.1 – Крива течії смоли газозбірникового циклу
при температурі 60°C

На рис. 4.2 приведена крива течії досліджуваної проби холодильникової смоли.

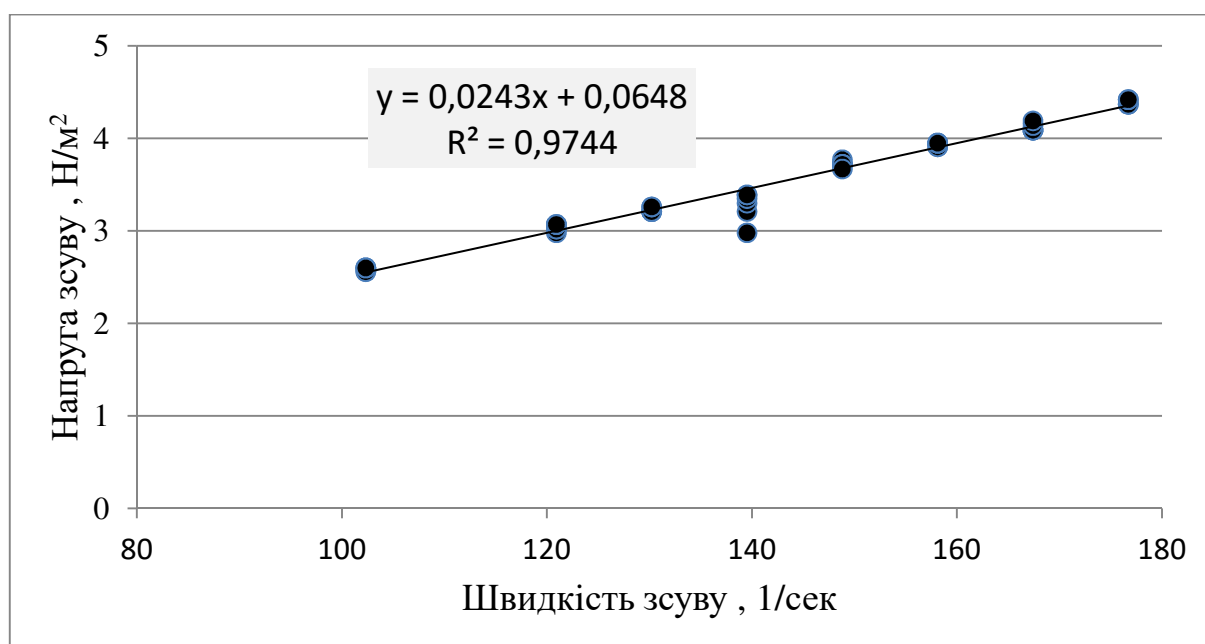


Рисунок 4.2 – Крива течії холодильникової смоли
при температурі визначення 60°C

При температурі 60°C залежність напруги зсуву від швидкості зсуву (рис. 4.2) носить характер, що наближається до лінійного, тобто при цій температурі за своїми реологічними властивостями, смола холодильникового циклу наближається до ньютонівської рідини.

В результаті визначень встановили наступні залежності в'язкості смол (y), від температури (x) в області температур 40–70 °C, для газозбірникової смоли:

$$y = 0,0925x^2 - 12,85x + 473,17 \quad (4.3),$$

з коефіцієнтом детермінації $R^2 = 0,999$; для холодильникової смоли:

$$y = 0,0453x^2 - 6,7611x + 267,67, \quad (4.4),$$

з коефіцієнтом детермінації $R^2 = 0,998$.

Виконані визначення в'язкості смол газозбірникового і холодильникового циклів одного підприємства показують:

- в'язкість газозбірникової смоли на 40 сПз вище смоли холодильникового циклу в температурних умовах, характерних для нижніх секцій ПГХ і на 10 сПз, при температурі її подачі в ПГХ (60–70°C);
- кам'яновугільна смола, в міру зниження її густини (вже на рівні 1188 кг/м³), і середньої молекулярної маси наближається до закономірностей течії ньютонівських рідин, а в міру зростання цих показників (до 1207 кг/м³) набуває реологічних властивостей в'язко пластичних не ньютонівських рідин, для ініціювання течії яких слід докласти деяке напруження, так як вони мають подобу дисперсної системи з просторовою структурою.

Можливо, однак, що ці відмінності визначаються не стільки густиною і молекулярною масою кам'яновугільних смол, скільки зоною і умовами конденсації з парогазової і краплино рідинної фази. Як уже зазначалося, обидві смоли, використані в даному дослідженні, за прийнятою в даний час класифікації відносяться до високо–піролізованих, внаслідок чого, за існуючими уявленнями,

їх реологічні властивості не повинні мати принципових відмінностей. Тому отримані результати дають можливість висунути обґрунтоване припущення, що з точки зору реології кам'яновугільних смол, визначальним фактором є технологічна зона (а, отже, характер і умови процесу) конденсації з парогазової фази;

– залежність в'язкості смоли від температури досить істотна, особливо в інтервалі 40–55 °С, що свідчить про необхідність ретельного витримання температурного режиму промивки ПГХ.

Практично на всіх коксохімічних підприємствах України не розділяються смоли холодильникового і газозбірникового циклів, в результаті чого мали місце дослідження переважно реологічних показників одержуваних сумішей, а не окремих складових частин.

Точність і достовірність вимірювань показань в'язкості підвищується завдяки поширенню сучасних реометрів. У той же час існують методи прогнозування в'язкості, які використовуються для оцінки нафтохімічних продуктів. Відомо, що в'язкість не є адитивною величиною. Так, наприклад, при змішуванні нафтових продуктів в'язкість завжди менше розрахованої за правилом адитивності [101]. Чим вище в'язкості компонентів, що змішуються, тим вище похибка адитивного визначення розрахункової величини.

Таким чином, для технологічного контролю цілого комплексу процесів первинного охолодження сучасного КХВ необхідно доповнити наявні дослідження реологічними характеристиками смол, одержуваних до того ж на основі переважно імпортової вугільної сировинної бази з урахуванням умов коксування. Також необхідно оцінити придатність формул розрахунку в'язкості продуктів нафтопереробки для прогнозування в'язкості суміші кам'яновугільних смол.

Для дослідження реологічних властивостей сумішей кам'яновугільних смол використовувалися ті ж самі зразки смол газозбірникового і холодильникового циклів, характеристики яких наведені в табл. 4.2–4.3 [78].

Змішування досліджуваних проб смол проводили при попередньому розігріві до 70°C, суміш перемішували на мінімальній швидкості лабораторним гомогенізатором, що керується за допомогою терморегулятора до температури вимірювання. Керуючись промисловим співвідношенням смол, до газозбірникової смоли додавали від 5 до 60% холодильникової смоли. В'язкість смоли вимірювалася в інтервалі температур 55 – 80°C ротаційним віскозиметром Brookfield DV2T з термостатом при швидкості зсуву 186сек⁻¹.

В результаті реометричних вимірювань, отримали величини динамічної в'язкості смол і їх сумішей, які по густині зразків були перераховані в кінематичну в'язкість. Густину сумішей смол розраховали виходячи з принципу адитивності. Отримані результати значень кінематичної в'язкості представлені в табл. 4.4.

Таблиця 4.4 – Кінематична в'язкість газозбірникової смоли при добавці холодильникової, сСт

Температура, °C	Масова частка в суміші холодильникової смоли, %						
	0,0	5,0	10,0	20,0	40,0	60,0	100,0
55	87,0	75,5	60,6	54,0	50,9	36,8	24,4
60	75,4	64,7	53,1	45,7	43,8	31,8	20,2
65	59,7	51,4	44,0	38,6	34,2	25,9	18,5
70	46,4	42,3	36,1	30,8	28,3	21,7	16,2
75	36,5	34,0	30,3	25,8	23,3	19,2	14,3
80	29,0	28,2	24,1	20,8	19,6	17,6	13,9

Отримані дані для газозбірникової смоли приблизно відповідають інтервалу значень 19–95сПз. Даний інтервал характерний для кам'яновугільної смоли з густиною 1,160–1,170г/см³ [109]. Зі збільшенням частки холодильникової смоли в суміші, в'язкість, як і слід було очікувати, знижується, що свідчить про більш

низьку молекулярну масу. Це підтверджується температурними межами конденсації смол, про що вже говорилося вище.

Найбільш швидке падіння в'язкості з ростом температури відбувається в найбільш низьких інтервалах температур. З цього випливає, що істотне поліпшення реологічних властивостей може бути досягнуто підігрівом суміші газозбірникової і холодильникової кам'яновугільних смол у відносно вузькому температурному інтервалі.

Залежність в'язкості суміші від співвідношення газозбірникової і холодильникової смол нелінійна. Для оцінки в'язкості суміші рідин застосовують різні прогнозні формули, в даний час найбільш відомими методами прогнозування є рівняння Рефутаса і Кендалл – Монро [101].

Так, наприклад, в основу одного із способів розрахунку в'язкості суміші рідин по рівнянню Рефутаса, покладено визначення індексів змішування компонентів (згідно ASTM D 7152), причому індекси, на відміну від результатів безпосередніх вимірювань, підкоряються правилу адитивності. Отриманий в результаті розрахунку індекс суміші рідин перетворюється в в'язкість суміші:

$$A_i = 14,534 \times \ln[(\mu_i + 0,8)] + 10,975 \quad (i=1,2...), \quad (4.5),$$

$$A_{1,2} = x_1 \times A_1 + x_2 \times A_2, \quad (4.6),$$

де x_i – масова частка компонента; A_i – індекс змішування компонента; $A_{1,2}$ – індекс змішування суміші; μ_i – кінематична в'язкість компонента. В'язкість суміші розраховується по формулі (4.7):

$$\mu_{1,2} = \exp\left(\exp\left(\frac{A_{1,2} - 10,975}{14,534}\right)\right) - 0,8 \quad (4.7).$$

У розглянутому нами випадку, як компоненти суміші, приймалися газозбірникові і холодильникові смоли. У табл. 4.5 наведені результати розрахунків індексів змішування і прогнозні значення суміші смол.

Таблиця 4.5 – Прогнозні значення в'язкості суміші смол за рівнянням Рефутаса

x хол.	0,0	0,05	0,10	0,20	0,40	0,60	1,0
x газозб.	1,0	0,95	0,90	0,80	0,60	0,40	0,0
t, °C	Значення індексів змішування						
55	32,8	32,5	32,3	31,8	30,9	29,9	28,0
60	32,3	32,0	31,8	31,3	30,2	29,2	27,2
65	31,5	31,3	31,0	30,5	29,6	28,6	26,8
70	30,6	30,4	30,1	29,7	28,8	27,9	26,1
75	29,7	29,5	29,2	28,8	28,0	27,2	25,5
80	28,7	28,6	28,4	28,1	27,4	26,7	25,3
	Розрахункові значення в'язкості						
55	87,0	80,8	75,2	65,3	49,9	38,8	24,4
60	75,4	69,8	64,8	55,9	42,3	32,5	20,2
65	59,7	55,8	52,2	45,9	35,8	28,4	18,5
70	46,4	43,7	41,2	36,7	29,4	23,9	16,2
75	36,5	34,6	32,8	29,6	24,4	20,2	14,3
80	29,0	27,8	26,8	24,7	21,2	18,3	13,9

Вищенаведені рівняння є емпіричними залежностями, не містять в собі фізичного сенсу і не мають теоретичного обґрунтування. Для визначення в'язкості сумішей кам'яновугільної смоли відсутні дані про їх застосовність на практиці і точності прогнозування.

Виконана нами оцінка відповідності отриманих розрахункових даних експериментальним, приведена в табл. 4.6.

Таблиця 4.6 – Коефіцієнти кореляції (K) і середнє відносне відхилення (δ) експериментальних і розрахункових результатів

Температура, °C	K	δ
55	0,965	0,072
60	0,967	0,071
65	0,977	0,075
70	0,977	0,064
75	0,985	0,045
80	0,958	0,056
Середнє	0,972	0,064

На рис. 4.3 наведено тип експериментально отриманої кривої і розрахункова крива в'язкості (за рівнянням 4.7) сумішей смол газобірникового і холодильникового циклів для температури, при якій протягом перемішування спостерігалась максимальна відмінність від ідеальності (55 °C) [78].

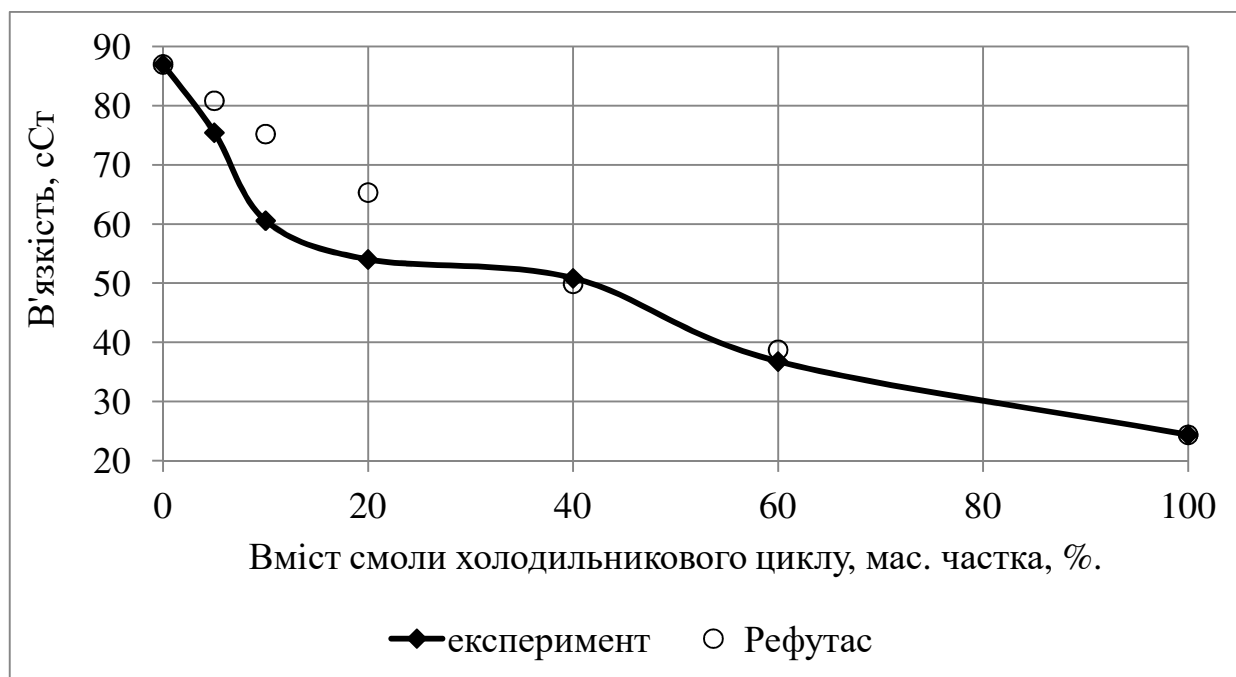


Рисунок 4.3 – Порівняння розрахункових даних в'язкості суміші смол за рівнянням Рефутаса і експериментальних даних (при 55 °C)

Наведені дані показують, що при додаванні 5 – 20% холодильникової смоли у газозбірникову, спостерігаються значні відхилення в'язкості від лінійності.

Такий S-подібний тип кривої в'язкості характерний для систем з високо – полярними сполуками з сильними орієнтаційними зв'язками. Така взаємодія спостерігається, наприклад, при введенні в суміш полімер–загусників, які істотно перевищують розчинність компонентів системи [101].

Можна також припустити, що спостережуване відхилення в'язкості сумішей від розрахункової, можливо, пов'язано з енергетичним станом системи, яке може бути оцінений по ефективним величинам [111].

4.2 Дослідження реологічних характеристик смол при розчиненні кристалічних відкладень

Для контролю зміни в'язкості смоли при розчиненні ароматичних вуглеводнів, що утворюють відкладення при охолодженні і конденсації летких продуктів коксування, необхідно:

- удосконалити наявні емпіричні залежності в'язкості смоли від температури, що дозволить прогнозувати реологічні характеристики рідкої фази в процесі промивки газової апаратури;
- визначити оптимальний вміст в рідкій фазі найбільш характерних ароматичних сполук, що впливають на в'язкість.

Як об'єкт дослідження обрано кам'яновугільну смолу низького ступеня піролізу. Даний тип смоли є найбільш характерною фізико–хімічною системою, на основі якої формується емульсія для промивання між трубного простору первинних газових холодильників. Характеристика смоли приведена в табл. 4.7.

Таблиця 4.7 – Показники якості вихідної смоли

Густина при 20 °С, г/см ³	Масова частка води, %	Масова частка речовин, %, нерозчинних		Масова частка золи, %	Вміст нафталіну, % мас.
		у толуолі	у хіноліні		
1,188	3,0	9,2	6,8	0,16	17,6

В'язкість смоли вимірювалася в інтервалі температур 40–80°C ротаційним віскозиметром Brookfield DV2T з термостатом при швидкості зсуву 186с^{-1} .

Як добавки використовували кристалічні нафталін і антрацен (марки ХЧ). Добавки вносили в розігріту до 70°C смолу, перемішували на мінімальній швидкості лабораторним гомогенізатором, що керується за допомогою терморегулятора при температурі вимірювання. Результати вимірювань в'язкості смоли з добавками представлені в табл. 4.8 і 4.9.

Таблиця 4.8 – Залежність в'язкості (сПз) кам'яновугільної смоли від температури при добавці нафталіну

Добавка нафталіну, г/100 г смоли	Температура, °C			
	40	50	60	70
0	69,5	37,0	24,3	16,8
3	64,6	33,0	23,6	16,4
5	53,4	28,0	20,1	15,8
10	39,6	23,1	18,7	14,8
15	44,2	21,0	14,8	13,8
20	20,7	16,0	12,0	8,4

Таблиця 4.9 – Залежність в'язкості (сПз) кам'яновугільної смоли від температури при добавці антрацену

Добавка антрацену, г/100 г смоли	Температура, °C			
	50	60	60	80
0	43,0	25,0	16,3	12,0
5	57,5	26,0	18,3	16,0
15	83,8	50,0	29,8	25,0

Як видно з таблиць, у міру підвищення температури, в'язкість смоли без добавки спочатку падає дуже швидко, а потім повільніше, що характерно як для

кам'яновугільних смол, так і нафтових продуктів. У міру добавки нафталіну, в'язкість холодильникової смоли, виявляється, знижується, а нахил кривої залежності в'язкості від температури в інтервалі 50–60°C для смоли без добавок менше. Такий тип кривих характерний для легких смол і нафтопродуктів. Добавка антрацену, навпаки, підвищує в'язкість системи і збільшує нахил температурних кривих в інтервалі 50–60°C зі збільшенням кількості добавки, що є також характерно, але для важких смол і нафт. Можна стверджувати, що причиною підвищення в'язкості смоли є присутність конденсованих багатоядерних ароматичних речовин.

Добавка нафталіну викликає дезагрегацію існуючих одиниць течії смоли, а антрацен, мабуть, впорядковує або ускладнює структури. Відомо, що температурна залежність в'язкості найбільш виражена при низьких температурах, що пов'язано з розчиненням організованих молекулярних структур, таких як агрегатів великих молекул [112]. У цій низькотемпературній області добавки мають найбільший вплив на реологічні характеристики. Смола містить великі агрегати молекул, які при низьких температурах відповідальні за підвищення в'язкості і виражений взаємозв'язок цього показника з температурою. Зменшення в'язкості є наслідком поступового руйнування таких агрегатів.

Таким чином, введення добавок, тим чи іншим чином, впливає на сформований характер взаємодії макромолекул і дисперсних структур кам'яновугільної смоли. Діаметрально протилежний вплив нафталіну і антрацену на цей показник кам'яновугільної смоли викликається, очевидно, за їх різної розчинності в компонентах смоли і характером взаємодії двох– і трьох– кільцевої ароматичної молекули з надмолекулярними утвореннями смоли, що впливають на її реологію.

У разі добавки антрацену, аномалія в'язкості спостерігається в тому числі за рахунок утворення просторових структурних решіток з частинок внутрішньої фази, що складається з кристалів при зниженні розчинності. Добавка нафталіну, навпаки, викликає зниження в'язкості за рахунок розчинення і розукрупнення надмолекулярної структури, що склалася у кам'яновугільної смоли [113–115].

4.3 Реологічні характеристики зворотних і прямих емульсій на основі смоли кам'яновугільної

Цікавим є оцінка в'язкості емульсії типу «вода в кам'яновугільної смоли» з різним вмістом водної фази. Такий тип емульсії, в основному, виявляється при відстоюванні смоли в відділенні конденсації і на складі кам'яновугільної смоли. Спеціальних досліджень залежності в'язкості водо–смоляний емульсії зворотного типу від вмісту в ній води в літературних джерелах відсутні. Однак в публікаціях про характеристики середовищ в смоляних сховищах по висоті, є дані по в'язкості шарів емульсії. Так як шар смоли в сховище однорідний, і має різний вміст води, аж до 3–8%, емульсія відноситься до типу «вода в смолі». За результатами цих даних, побудований графік залежності в'язкості емульсії від її обводнення з використанням наближеної формули перерахунку в'язкості з градусів Енглера в Стокси. Для перерахунку в'язкості в сПз взяли густину смоли однаковою для всіх точок (1200 кг/м^3).

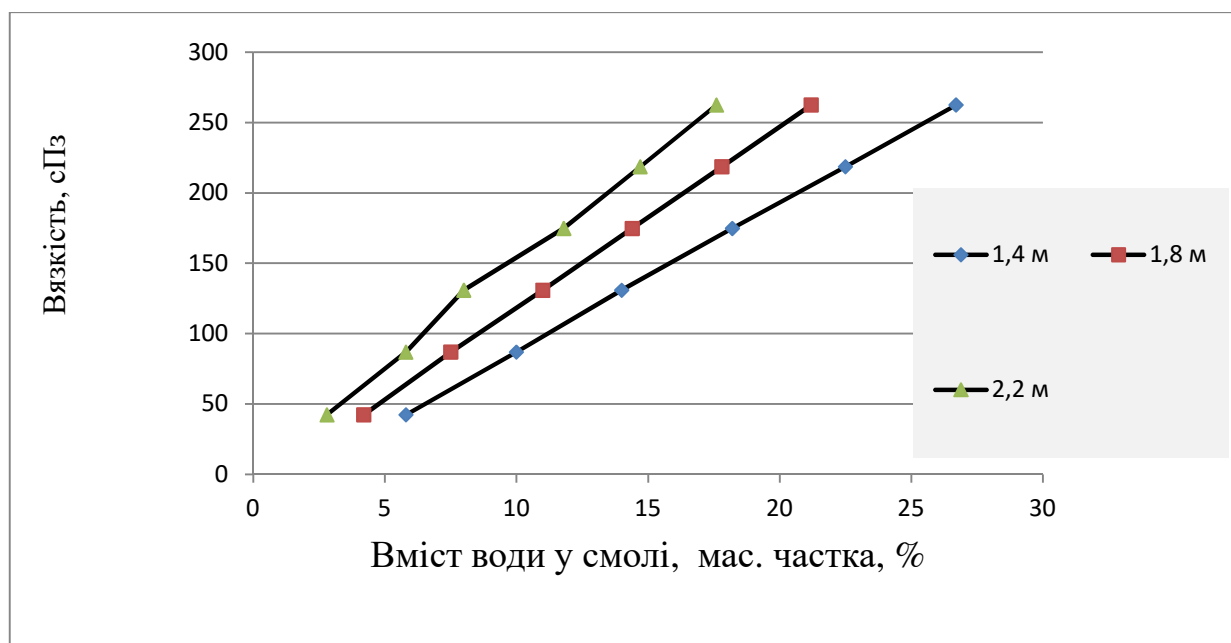


Рисунок 4.4 – Залежність в'язкості емульсії від вмісту води при визначенні проб по верствам у відстійнику при різних висоті шарів, м

Наведені дані (рис. 4.4) показують практично лінійну залежність в'язкості емульсії від її обводнення в процесі відстоювання в сховищі при температурі 70°C. Температура водо–смоляної емульсії у нижній секції ПГХ може знижуватися значно нижче, і характер даної залежності може бути іншим. Крім цього, смола, при надходженні до сховища, може змінювати свої властивості в залежності від умов її отримання, таким чином, дані рис. 4.4 можуть ставитися до смол з різним складом.

Для уточнення залежності в'язкості емульсії «вода в смолі» від її обводнення в діапазоні температур газового простору ПГХ були приготовлені зразки на лабораторному гомогенізаторі при числі оборотів 6000хв.⁻¹ і температурі змішування 40 °С. Для дослідження було взято зразок мало–піролізованої смоли, основні характеристики якої наведені в табл. 4.10.

Емульсії з вмістом води вище 20% при температурі до 60°C були нестабільні і тому не аналізувалися.

Таблиця 4.10 – Характеристика зразка смоли для приготування емульсії

Показник	Значення
Густина, г/см ³	1,166
Вміст води, % мас.	3,6
Масова частка α -фракції, %	3,36
Масова частка α_1 -фракції, %	1,8

В'язкість смоли вимірювалася в інтервалі температур 40–60°C ротаційним віскозиметром Brookfield DV2T з термостатом при швидкості зсуву 186сек⁻¹. Результати представлені на рис. 4.5 [67].

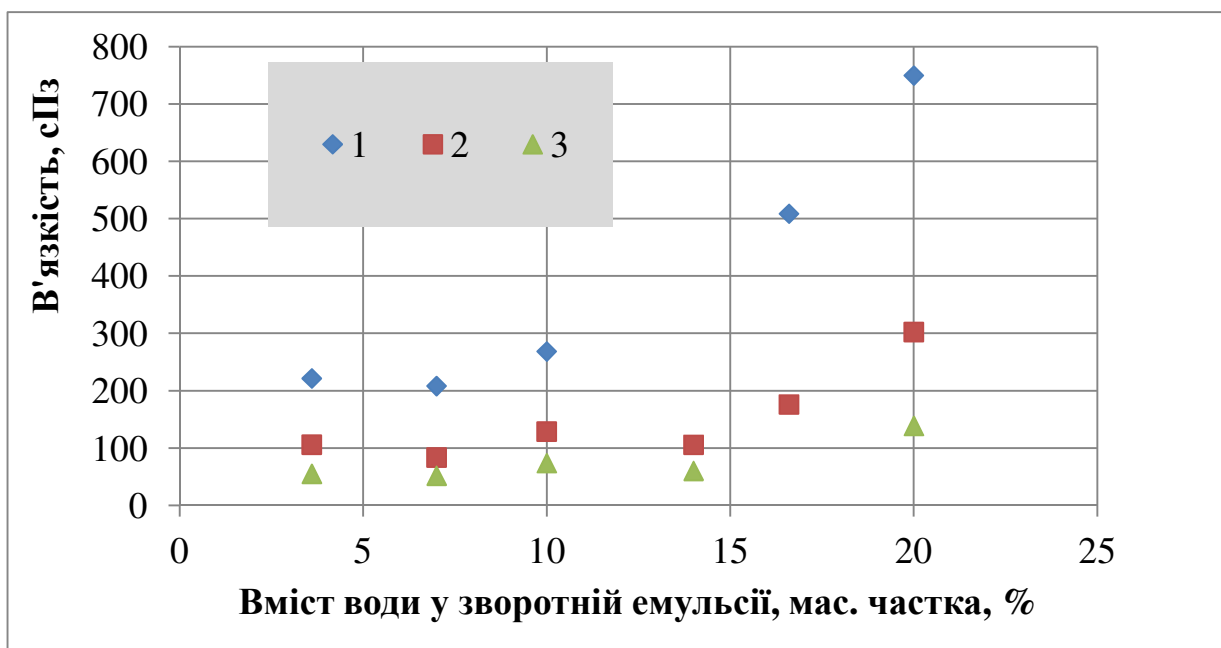


Рисунок 4.5 – Залежність в'язкості штучно приготованої емульсії «вода в смолі» від вмісту води при різних температурах вимірювання:

1 – 40 °C; 2 – 50 °C; 3 – 60 °C

Удавана в'язкість емульсії зі збільшенням вмісту води зростає, при температурі 60°C залежність близька до лінійної. З рис. 4.4 помітно, що в досліджуваній області вмісту води, при 70°C, спостерігається лінійна залежність в'язкості від вмісту води. Зі зниженням температури залежність в'язкості емульсії від вмісту вологи істотно відхиляється від лінійності, що призводить до різкого зростання в'язкості обводнених емульсій.

В'язкість емульсії з вмістом дисперсної фази менше 3% може бути розрахована за формулою Тейлора, проте така розрахункова залежність носить лінійний характер. Залежність за формулою Neogi і Ghosh носить експонентний характер і записується у вигляді [116]:

$$\frac{\eta_m}{\eta_l} = e^{(k\phi + c)} \quad (4.8),$$

де: η_m – в'язкість емульсії, сПз; η_l – в'язкість смоли, сПз; ϕ – вміст води, об'ємні частки.

Для вимірних даних підібрали коефіцієнти k і c з урахуванням максимуму коефіцієнта кореляції між розрахунковими і набутих значень (табл. 4.11).

Таблиця 4.11 – Розрахункові коефіцієнти залежності (4.8)

Температура, °C	40	50	60
Коефіцієнт k	4,58	3,35	2,90
Коефіцієнт c	0	0	0
Коефіцієнт кореляції	0,85	0,80	0,83

Підвищення в'язкості емульсії зі збільшенням вмісту води буде спостерігатися до критичного значення вологості $W_{кр}$, яке залежить від природи смоли. Для нафти $W_{кр}$ лежить в інтервалі 50–90%, і в більшості випадків, дорівнює 71%. Для водо–смоляної емульсії, що застосовується для зрошення ПГХ на ПРАТ «АКХЗ», вміст води становить приблизно 45–70%.

Таким чином, збільшення вмісту води у водо–смоляної емульсії, в якій суцільною фазою є кам'яновугільна смола, викликає збільшення в'язкості. Реологічні властивості емульсії також залежать від того, наскільки вільно можуть рухатися частинки води в дисперсійному середовищі (смолі), що визначається як концентрацією часток, так і їх формою і розміром. Як видно з рис. 4.5, особливо збільшується в'язкість досліджуваної зворотної водо – смоляної емульсії при зниженні температури нижче 50°C. Це негативно позначається на розподілі емульсії за об'ємом газового простору ПГХ на нижній секції і знижує інтенсивність теплопередачі через формування значного вуглеводневого шару на зовнішній поверхні трубчатки.

Застосування прямої емульсії, тобто «смола у воді», з цієї точки зору, більш доцільно, що і підтверджується даними [59] про раціональні концентрації смоли в суміші, яка подається на зрошення. Іншими словами, в деяких пропозиціях по промивці ПГХ концентрація смоли в суміші не перевищує 6–15%, а таке

співвідношення фаз дає можливість припустити про наявність емульсії «смола в воді».

В'язкість прямий емульсії в більшій мірі визначається в'язкістю суцільної фази (води). Така рідина перекачується з меншими енергетичними затратами, ефективніше розпорошується і не знижує коефіцієнт теплопередачі при формуванні плівки на зовнішній поверхні труб.

Формування прямий емульсії в більшості випадків можливе з застосуванням емульгаторів. Найбільш бажаним емульгатором був би фенолят амонію, що спонтанно утворюється при конденсації рідкої фази в ПГХ. Як модельний реагент для отримання стійкої емульсії, призначеної для дослідження реологічних властивостей, обраний фенолят натрію від лужної промивки поглинальної фракції, проба якого була відібрана в СПЦ ПРАТ «АКХЗ». Склад стійкої прямої емульсії був підібраний дослідним шляхом: вода – 50% мас., холодильникова смола – 40% мас., фенолят натрію – 10% мас.

В принципі, напевно, є можливість використання поверхнево–активних властивостей феноляту амонію, замість феноляту натрію. Отримання прямий емульсії на основі феноляту амонію, як слабо–дісоційованого з'єднання, який, мабуть, менш здатний стабілізувати пряму емульсію смоли, передбачається прискорити інтенсивним перемішуванням, наприклад, в статичному змішувачі. Стабільність такої емульсії буде невисокою, однак, це зіграє позитивну роль для її розпаду при підготовці кам'яновугільної смоли до подальшої переробки. Для дослідницької оцінки реологічних властивостей прямої емульсії, навпаки, стійкість емульсії необхідна. Отримана емульсія на основі феноляту натрію, була стійка протягом більше 2-х діб.

Результати вимірювання в'язкості прямої емульсії реометром Brookfield DV2T наведені на рис. 4.6. Пряма емульсія на основі феноляту натрію має настільки низьку в'язкість, що виконати заміри в'язкості прямої емульсії при 40–80°C на реометрі даного типу неможливо. Тому визначення виконали при 18–26°C.

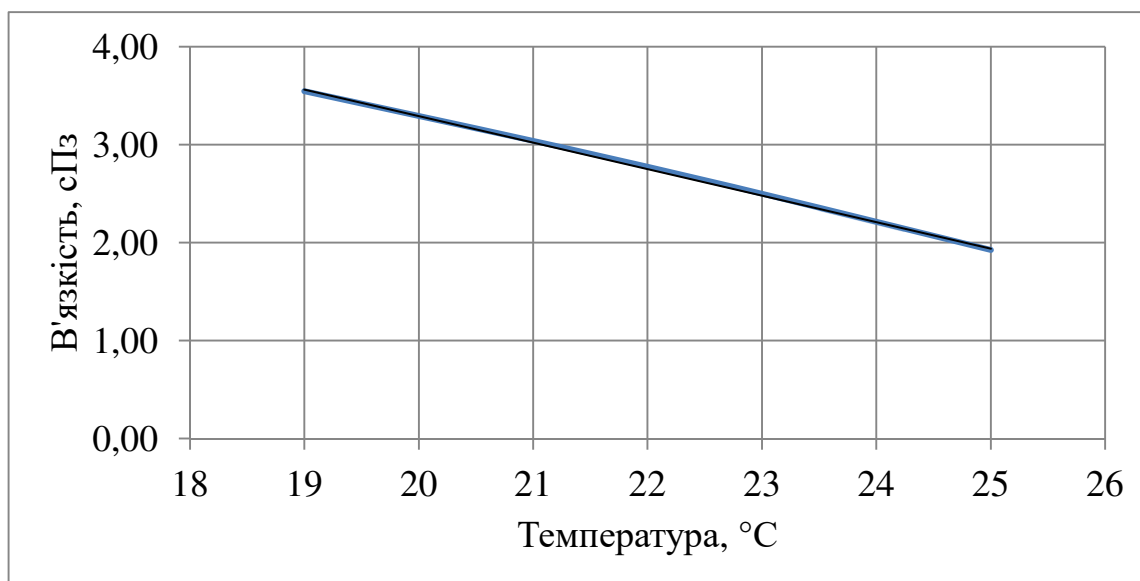


Рисунок 4.6 – Залежність в'язкості прямої емульсії від температури.

Швидкість зсуву $181,4\text{c}^{-1}$

Таким чином, пряма емульсія, незважаючи на вміст у ній 50% кам'яновугільної смоли, має в'язкість майже на порядок нижче в'язкості власне смоли, також її можна порівняти з в'язкістю води, що дуже важливо для вирішення поставленого завдання.

Низькі значення в'язкості системи пояснюються відомим рівнянням Тейлора [112]:

$$\eta = \eta_e \left(1 + 2,5 \times \phi \frac{\eta_i + 2/5 \eta_e}{\eta_i + \eta_e} \right) \quad (4.9),$$

де: η – в'язкість емульсії, сПз; η_e – в'язкість води; сПз; η_i – в'язкість смоли, сПз; ϕ – вміст смоли, об'ємні частки.

Згідно рівняння (4.9), в'язкість емульсії визначається переважно в'язкістю зовнішньої фази (водою).

В ході обстеження ЦУ–1 ПРАТ «АКХЗ» відібрані зразки водосмоляних сумішей, використовуваних для промивання ПГХ. Досліджувані зразки були множинними емульсіями та механічними сумішами. При їх розпаданні ідентифікували систему, у якій суцільною фазою служила вода, так як при

додаванні метиленової сині під мікроскопом спостерігалось фарбування фази. Характеристика емульсій приведена в табл. 4.12, густина визначалася пікнометричним методом.

Таблиця 4.12 – Характеристика емульсії

№ емульсії	Густина, г/см ³	В'язкість, сСт, при 30°C	Вміст в смолі, % мас.	
			нафталін	фенантрен+антрацен
1	1,039	–	23,10	2,50
2	1,080	32,4	16,08	4,61
3	1,083	26,5	16,58	4,01
4	1,074	30,7	17,03	3,37

У найбільш стійкому зразку емульсії (вміст смоли 64%, нафталіну в смолі 16,6%) була визначена в'язкість в залежності від температури визначення. Результати наведені в табл. 4.13.

Таблиця 4.13 – Залежність в'язкості прямий емульсії, отриманої в виробничих умовах, від температури

Температура визначення, °C	27	50	55	60
В'язкість кінематична, сСт	29,9	13,0	10,5	10,0

Кількісно оцінити температурні залежності отриманих значень в'язкості можна наявними емпіричними залежностями. Одним і способів, що дозволяють передбачити в'язкість масел, є формула Фогеля [122]:

$$\eta = a \cdot e^{\frac{b}{T-c}} \quad (4.10),$$

де: η – динамічна в'язкість; T – температура, К; a , b , c – константи залежності.

Формула Фогеля вважається одним з найбільш точних для інженерних розрахунків. Форма залежності Фогеля спільномірна з загальновідомим рівнянням Антуана для розрахунку тиску парів. Константи залежності Фогеля визначаються емпіричним шляхом, константа « a » носить фізичний зміст «первісної» в'язкості системи, тобто є в'язкістю рідини при нескінченно високій температурі. Константа « b », в якійсь мірі, характеризує швидкість зміни в'язкості по відношенню до температури.

Отримані величини після перерахунку в'язкості в динамічну (густина емульсії за пікнометром $1,080 \text{ г/см}^3$) задовільно описуються формулою Фогеля (4.10), з наступними коефіцієнтами: $a = 2,1$; $b = 138$; $c = 250$.

Значення в'язкості відібраних проб емульсії ЦУ-1 ПРАТ «АКХЗ» знаходяться нижче значень зразків смоли (табл.4.4), але вище штучної емульсії прямого типу на основі феноляту натрію (рис. 4.6).

Висновки за розділом 4

1. Наявні в літературі дані по реологічним властивостям кам'яновугільних смол доповнені сучасними експериментальними результатами. даними, отриманими під час коксування шихт на основі переважно імпоротної сировинної бази і різних режимах коксування.

2. При здійсненні діючої технології промивання газового простору ПГХ в'язкість кам'яновугільних смол є визначальною характеристикою з точки зору як використання власне смоли для розчинення вуглеводневих відкладень, так і для формування емульсії з необхідними властивостями (в т.ч. з оптимальною стійкістю, достатньою для виконання функцій поглинача, яка не ускладнює підготовку до подальшої переробки). В'язкість визначає здатність і придатність смоли до утворення дисперсної фази у водному середовищі.

3. Залежність в'язкості смоли від температури для всіх досліджених смол досить істотна, особливо в інтервалі нижче $40\text{--}55 \text{ }^\circ\text{C}$; значення в'язкості

експоненційно зменшуються при збільшенні температури. Температурний ефект має більше значення для в'язких смол, тому необхідно ретельно витримувати температурний режим промивання ПГХ. Дане положення підтверджується тим, що на практиці найбільш часто відкладеннями забивається остання по ходу руху газу і найбільш холодна секція. З даних температурної залежності в'язкості смол виходить, що істотне поліпшення реологічних властивостей може бути досягнуто підігрівом смоли у відносно невисокому температурному інтервалі.

4. Характер течії смол різний, холодильникова смола наближається до течії ідеальних рідин, газозбірникова смола наближається до течії в'язкопластичних рідин, тобто для ініціювання течії яких слід докласти деяке напруження, такі рідини мають подобу дисперсної системи з просторовою структурою. Наближення до в'язкопластичної течії газозбірникової смоли може бути пов'язано з більш високим вмістом нерозчинних у толуолі речовин. Отримані результати дають можливість висунути обґрунтоване припущення, що з точки зору реології кам'яновугільних смол визначальним фактором є технологічна зона (а, отже, характер і умови процесу) конденсації з парогазової фази;

5. Аналіз відхилень кам'яновугільних смол за своїми реологічними властивостями від ідеальності системи дає можливість припустити наявність міжмолекулярної взаємодії полярних компонентів смол газозбірникового і холодильникового циклів в області температур 65–70°C і ослаблення такої взаємодії та таких зв'язків при температурі вище 75–80°C.

6. Змішування газозбірникової смоли з холодильниковою змінює сформований характер взаємодії макромолекул і дисперсних структур кам'яновугільної смоли. Експериментально встановлено аномальне зниження в'язкості при додаванні 5–20% мас. холодильникової смоли до газозбірникової. Виявлене аномальне зниження в'язкості, ймовірно, відповідає величині добавки, при якій відбувається розукрупнення і розчинення надмолекулярної структури, що склалася.

7. У процесі промивання газового простору апаратів кам'яновугільної смолою відбувається як підвищення, так і зниження в'язкості смол, внаслідок

розчинення кам'яновугільної смолою ароматичних сполук. Смола з добавкою нафталіну 10 – 15 г/100 г смоли має поліпшені реологічні властивості, при цьому, ймовірно, відбувається руйнування структурованих одиниць течії і підвищується обсяг дисперсійного середовища. Такі умови підтримуються на верхніх секціях первинного газового холодильника, причому такий температурний інтервал відповідає точці повної конденсації смоли.

8. Встановлено кількісні залежності зниження в'язкості смоли при розчиненні нафталіну, що може бути використано, наприклад, для підвищення плинності більш в'язкої газозбірникової смоли. Зрошення газозбірnikовою смолою вуглеводневих відкладень з підвищеним вмістом конденсованих ароматичних речовин з трьома і більше кільцями, внаслідок їх гіршої розчинності, і неплавкому в досліджуваному інтервалі температур антрацену (як індикатора вмісту поліароматичних вуглеводнів в смолах), погіршить загальні реологічні властивості смоли, як фізико-хімічної системи, і зробить промивку газового простору холодильника неефективною.

9. Підвищення вмісту води в зворотній водо – смоляній емульсії, в якій суцільною фазою є кам'яновугільна смола, ускладнює її течію, особливо при температурі нижче 50°C, що і відбувається в обсязі газового простору на нижній секції ПГХ. Зворотна емульсія, на основі мало – піролізованої смоли з об'ємною часткою води до 20%, може бути віднесена до неньютонівської рідини, і залежність її в'язкості від вмісту води в інтервалі температур 40–60°C може бути віднесена до експоненційної, з коефіцієнтом детермінації 0,8–0,85.

10. Порівняння в'язкості смол, їх сумішей, зворотних емульсій, виробничих проб показує, що тільки емульсія прямого типу з добавкою феноляту натрію має дуже високу рухливість, навіть в області низьких температур, при оптимальному значенні періоду стійкості. Незважаючи на вміст у ній 50% по масі смоли холодильникового циклу, в'язкість емульсії прямого типу майже на порядок нижче в'язкості смоли, і її можна порівняти з в'язкістю води.

РОЗДІЛ 5. ФОРМУВАННЯ ПРОМИВНОЇ РІДИНИ (АБСОРБЕНТ– РОЗЧИННИК) ДЛЯ ЗРОШЕННЯ МІЖТРУБНОГО ПРОСТОРУ. ТЕХНІКО–ЕКОНОМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОЗРОБОК

5.1. Визначення місця подачі промивної рідини і необхідної кількості смоли для розчинення відкладень нафталіну

Для оптимального промивання міжтрубного простору необхідно розглянути умови охолодження і конденсації коксового газу у ПГХ. Як об'єкт дослідження, були обрані два апарати відділення конденсації ЦУ–1 ПРАТ «АКХЗ», відповідно в режимі максимального (незадовільно промитий ПГХ), та мінімального (добре промитий ПГХ) гідравлічного опору. На рис. 5.1–5.4 наведені температурні і концентраційні профілі по висоті ПГХ при утворенні конденсатів з паро – подібними і аерозольними компонентами коксового газу.

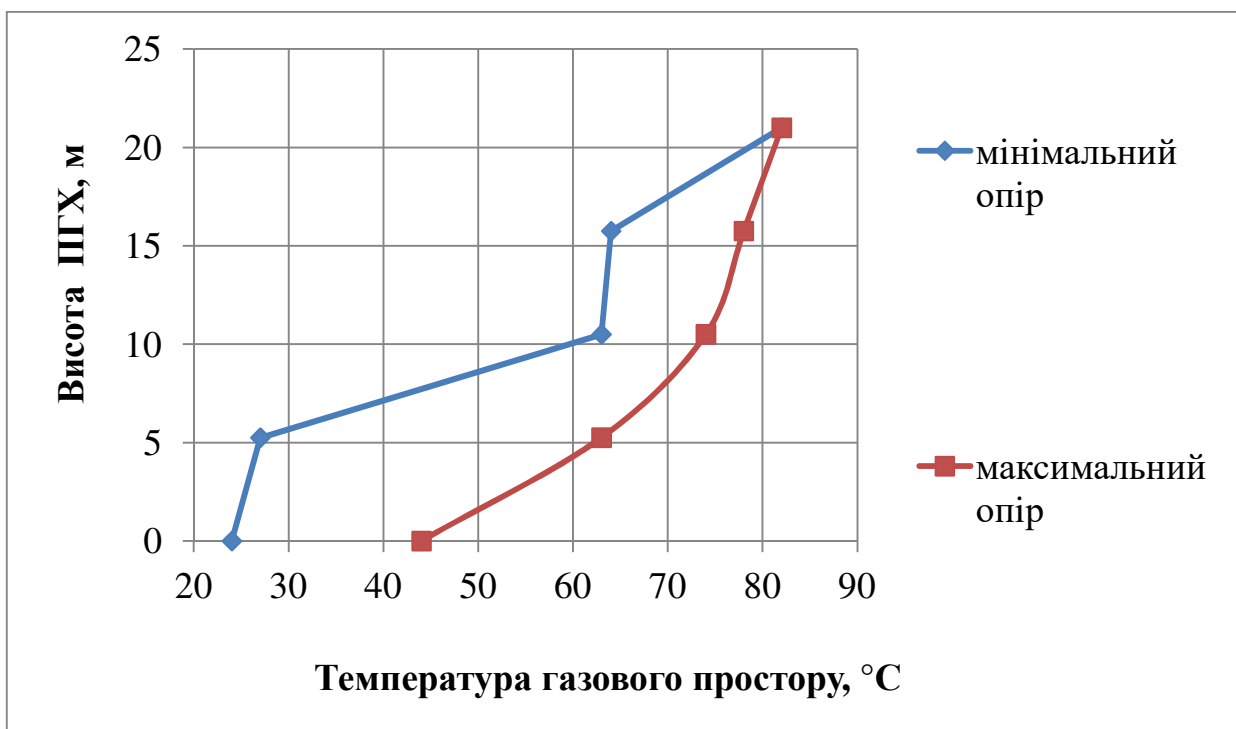


Рисунок 5.1 – Температурний профіль ПГХ по висоті при низькому і високому гідравлічному опорі

Аналіз розподілу температур по висоті ПГХ показує, що за чистої міжтрубної поверхні, основне охолодження газу відбувається на трьох верхніх секціях. При забрудненій поверхні, працюють всі чотири секції, але цього недостатньо для охолодження коксового газу до вимог ПТЕ. За довідковими даними щодо вмісту водяної пари в коксовому газі в стані насичення [117], побудовані відповідні криві розподілу (рис. 5.2).

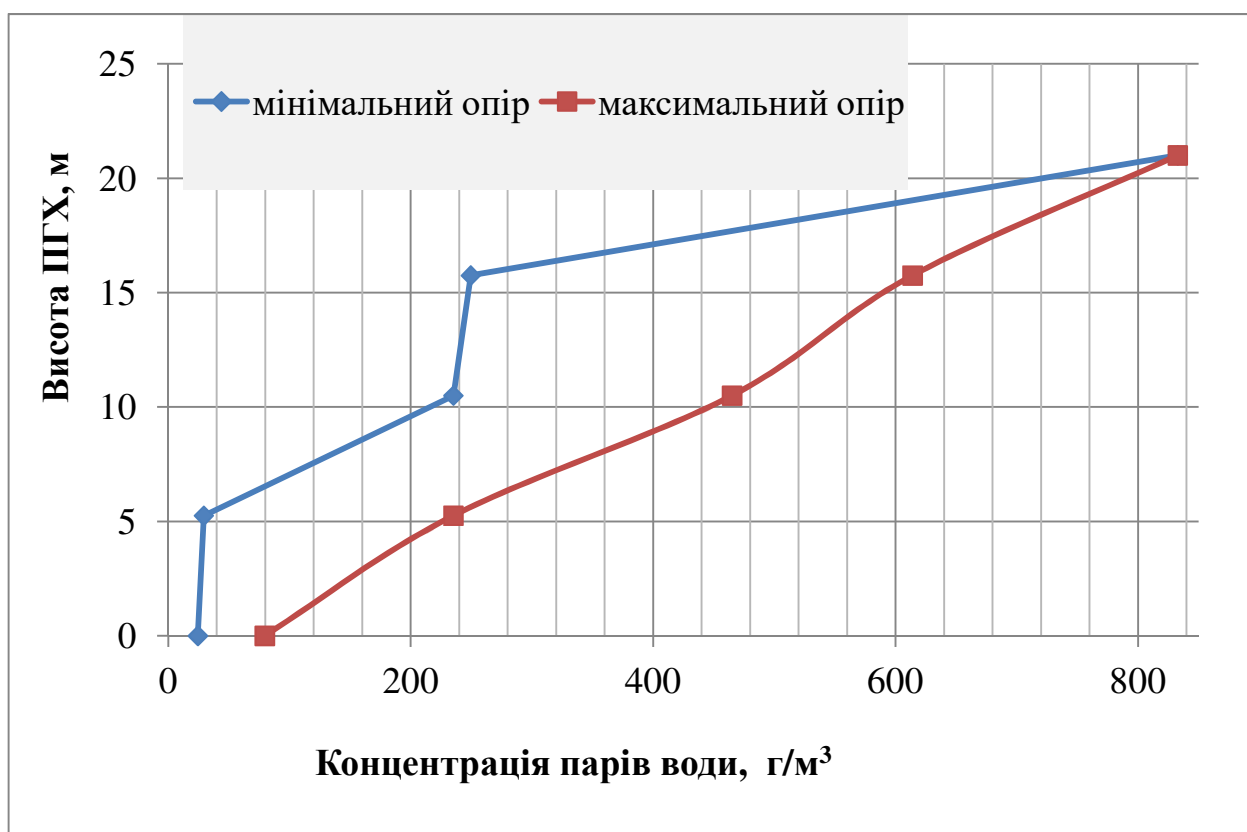


Рисунок 5.2 – Розподіл парів води по висоті апарату

З рис. 5.2 випливає, що загальна кількість водного конденсату для промитого ПГХ на 7% більше, причому на першій секції виділяється 72% від загальної кількості. В добре промитому апараті конденсат з газу на останній секції практично не виділяється, однак, присутня вода від конденсації на вище розташованих секціях.

На рис. 5.3 показано розподіл пари і аерозолів смоли по висоті ПГХ.

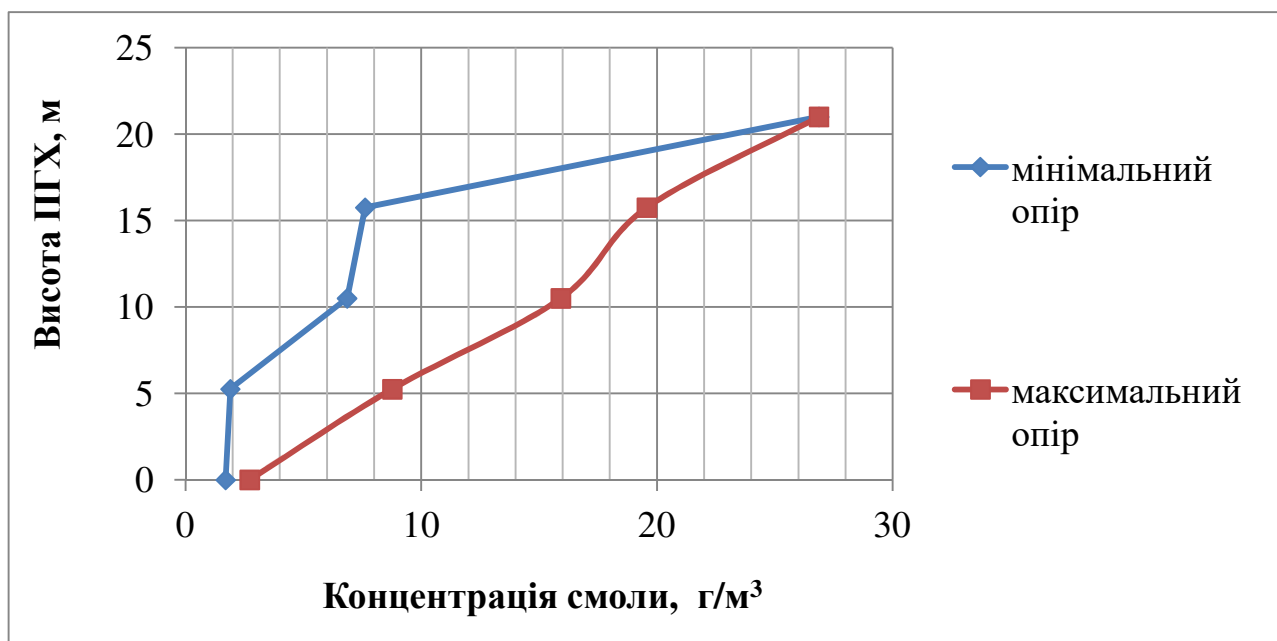


Рисунок 5.3 – Розподіл парів і аерозолів смоли по висоті апаратів

На верхній секції добре промитого ПГХ виділяється більше смоли з коксового газу, ніж на трьох секціях ПГХ із забрудненою трубчаткою (рис. 5.3). Розподіл нафталіну по висоті ПГХ наведено на рис. 5.4

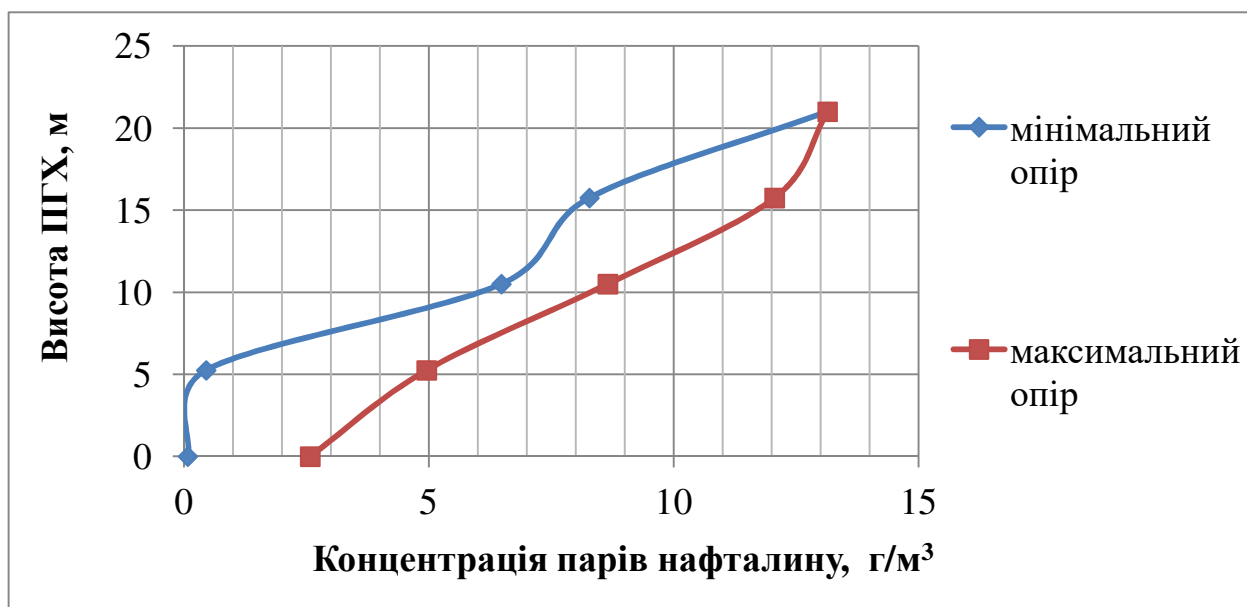


Рисунок 5.4 – Розподіл нафталіну по висоті апаратів

Аналіз розподілу компонентів по висоті відповідає даним [22, 26] про наявність зони охолодження $\sim 60\div 30^{\circ}\text{C}$, в якій відсутня крапельна смола в момент

конденсації, так як приблизно 93% всієї легкої смоли вже сконденсувалася при $80\div 60^{\circ}\text{C}$. У той же час, при температурі $50\text{--}52^{\circ}\text{C}$ і нижче відбувається сублімація нафталіну. Як правило, коксовий газ містить нафталін в концентрації, що відповідає точки роси $50\text{--}55^{\circ}\text{C}$ [118]. Таким чином, уприскування промивної рідини для розчинення нафталіну необхідне при температурі нижче $55\text{--}60^{\circ}\text{C}$.

У табл. 5.1 наведено фактичне співвідношення виходу конденсатів до кількості сублімованого нафталіну по секціях апаратів. Виходячи з отриманих даних (табл. 5.1), тільки на першій секції ПГХ спостерігаються умови для розчинення і змиву нафталіну, що виділяється. Відкладення активніше накопичуються на очищеній поверхні, так як співвідношення «конденсат смоли / нафталін» на трьох нижніх секціях менше одиниці.

Таблиця 5.1 – Масове співвідношення конденсатів до нафталіну

Масове співвідношення	№ секції			
	I	II	III	IV
	добре промитий ПГХ			
Вода / нафталін	120,0	8,0	34,2	13,0
Смола / нафталін	4,0	0,4	0,8	0,5
	незадовільно промитий ПГХ			
Вода / нафталін	202,6	43,7	62,1	65,5
Смола / нафталін	6,8	1,1	1,9	2,5

Конденсат води і смоли, що виділяється у верхній секції, не може брати участь в повноцінному зрошенні перетину ПГХ, так як по висоті відсутні перерозподілювачі (елементи обладнання) для рідини, і конденсат струменем проходить ≈ 15 м трьох нижніх секцій.

Таким чином, першою вимогою до промивної рідини є володіння потенціалом щодо розчинення нафталіну. Розрахунок показує, що на чотирьох секціях одного ПГХ при витраті коксового газу 20 тис. $\text{м}^3/\text{год}$. необхідно

розчинити 261 кг/год. нафталіну. Кількість конденсату смоли ПГХ складає ≈ 500 кг/год., води – $16,2\text{м}^3/\text{год.}$

Гранична розчинність нафталіну в кам'яновугільної смоли може бути обчислена за формулою Шредера–Ле Шательє [26]. На рис. 5.5 показані розрахункові значення цієї величини при температурах газового простору ПГХ

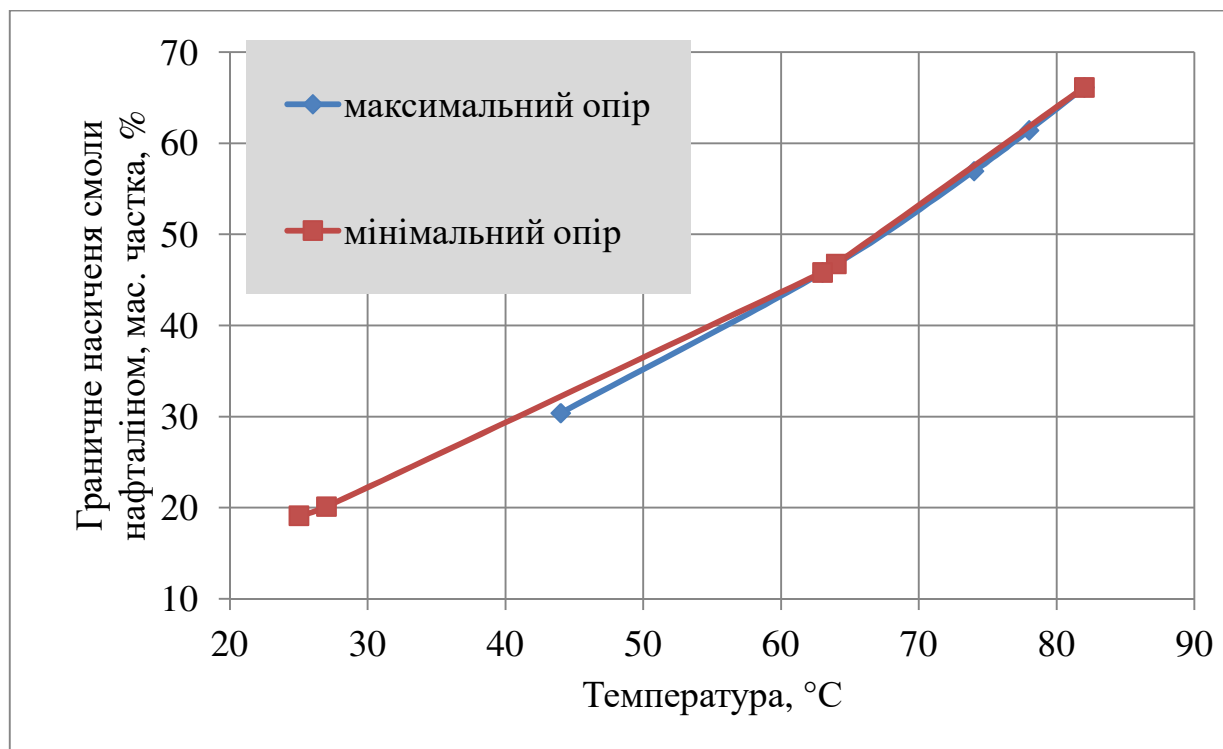


Рисунок 5.5 – Розрахункові величини граничного насичення смоли нафталіном в умовах різного стану забивання міжтрубного простору ПГХ

Дані рис. 5.5 отримані для істинних розчинів нафталіну в смолі, без утворення пересичених розчинів, що містять кристалічний нафталін. Тому достатня кількість смоли, що конденсується для розчинення нафталіну, виділяється тільки на першій верхній секції ПГХ.

Мінімальну кількість смоли підживлення ($G_{\text{ГЗб.см.}}$), необхідну для розчинення нафталіну ($G_{\text{Н}}$), можна розрахувати, виходячи з балансового відношення (рис. 5.6):

$$G_{\text{ГЗб.см.}} = G_{\text{Н}} / (X_{\text{ПГХ}} / 100 - X_{\text{ГЗб.}} / 100) \quad (5.1),$$

де $X_{гзб}$ – масова частка нафталіну в газозбірниковій смолі, %; $X_{пгх}$ – масова частка нафталіну в холодильниковій смолі, %, яка визначається за рис. 5.5 в залежності від температури.

У формулі (5.1) нехтується розчинююча здатність конденсату смоли, що надходить з коксівним газом і бере участь в процесі розчинення тільки на верхній секції.

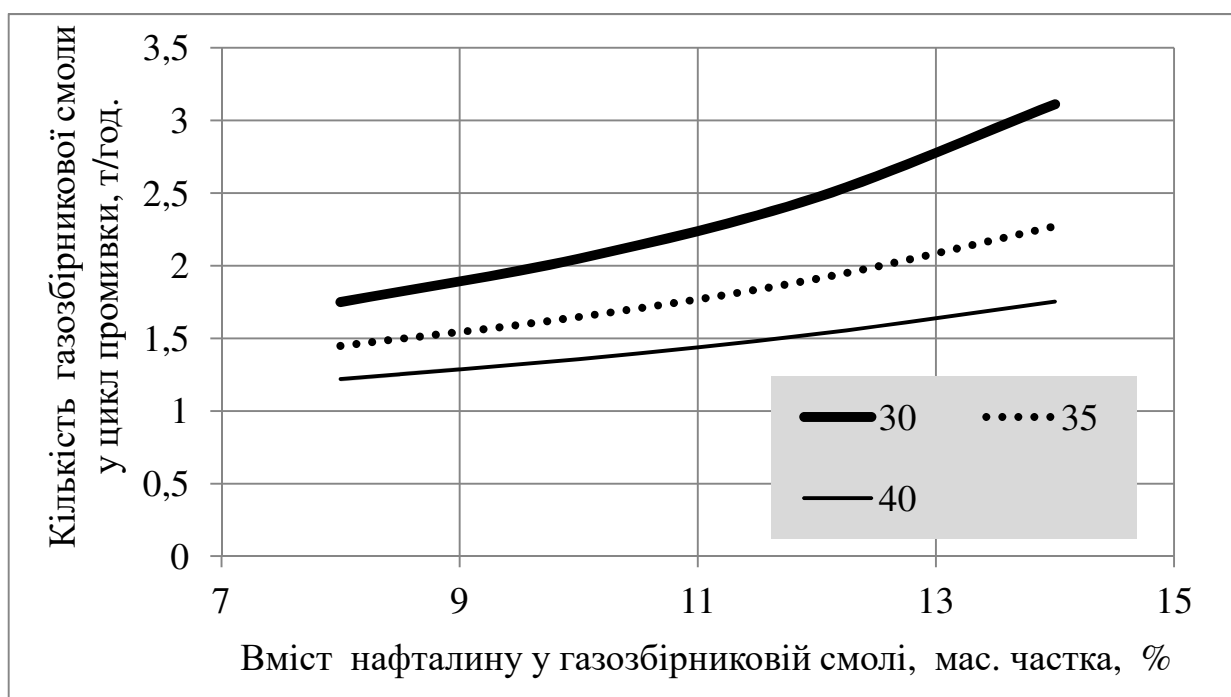


Рисунок 5.6 – Кількість смоли, необхідної для розчинення відкладень (240 кг/год. нафталіну, 20 тис. м³/год. коксового газу), в залежності від температури

За умови, що потенціал холодильникової смоли для розчинення нафталіну вичерпаний, матеріальний баланс промивання ПГХ визначається кількістю підживленої газозбірникової смоли, необхідної для розчинення нафталіну, що надходить з коксівним газом. Спеціальне обстеження з даного питання показало, що виведений з ПГХ смоляний конденсат є ненасиченим по розчиненому нафталіну і при певних умовах (наприклад, при збільшенні тривалості і поверхні контакту з газом), здатний абсорбувати з газу додаткову кількість нафталіну.

5.2. Розробка вимог до складу промивної рідини ПГХ з горизонтальними трубами

Розчинююча здатність в залежності від характеру відкладень

У розділі 5.1 встановили, що промивна суміш повинна мати відповідний потенціал до розчинення маси нафталіну, що виділяється. Така умова виконується при подачі додатково 2 т/год. газозбірничкової смоли з вмістом нафталіну 10%, без урахування промивних властивостей холодильничкової смоли (рис. 5.6). Однак необхідно розглянути зміни у характері відкладень по висоті ПГХ.

Найбільш поширеною допоміжною операцією для боротьби з відкладеннями в газовому просторі ПГХ є періодичне пропарювання з різними інтервалами, особливо в місці виходу газу з апарату. Присутній в нижній частині ПГХ щільний шар вуглеводневих відкладень, що утворився від зрошення важкої смолою, в процесі пропарювання втрачає рухливість в результаті відгону з парою найбільш летючих компонентів смоли. Як результат, на зовнішній стороні труб утворюється тугоплавка поверхня, яка погіршує умови теплопередачі і знижує прохідність газу. Виконані нами виміри гідравлічного опору (ΔP) по секціях окремого ПГХ з інтенсивними відкладеннями показали, що значення ΔP нижньої секції склало 0,98 кПа, тоді як три верхні секції мали опору 0,049 – 0,098 кПа. Отриманий нами результат добре узгоджується з результатами обстеження Державної Коксохімстанції діючих установок: відкладеннями забивається остання по ходу руху газу секція, характер відкладень в ПГХ з горизонтальним розташуванням труб інший: «твердий наплав».

При розробці складу промивної рідини необхідно враховувати специфіку забруднень коксового газу, по тракту транспортування якого часто утворюється речовина, що не видаляється паром. Так, в окремих випадках, навіть після всіх стадій очищення газу, після пропарок газопроводу зворотного коксового газу відкладення мали геле – смоло – подібну структуру, яка твердне при зберіганні до в'язко – пластичного стану. Цікаво відзначити, що осад мав невисоку зольність (1,07%), вміст речовин, нерозчинних в толуолі, складав 11,48 %, нафталіну –

59%. Більша частина компонентів (52%) википала в межах 180 – 220 °С, нижче даної температури відгін не йшов (залишок 39,1%).

Виконаний нами аналіз осаду нижньої секції ПГХ № 3 ЦУ 1 ПРАТ «АКХЗ» показав іншу природу, яка пояснювалася технічними несправностями апарату: осад містив 45% CaCO_3 (від течії оборотної води у трубчатки). Розчинність такого осаду в поглинальному маслі становила 12%, осад добре розпушувався в 5% – ній соляної кислоти в присутності ПАР.

Відібрані з інших апаратів проби відкладень складались, у основному, з солей жорсткості та пекоподібних речовин. Останні утворюються у разі інтенсивної пропарки газового простору ПГХ. У результаті термічного впливу на трубчатку виникають механічні напруги у конструкції, що приводять до порушення герметичності у місцях вальцівки труб.

Відкладення в нижній частині ПГХ утворюються також через віднесення пилу з камери коксування, за даними [53] на зовнішній поверхні труб ПГХ відкладаються смолисті відкладення, які містять тверді неплавкі частки в поєднанні з відкладеннями нафталіну. Відсутність відкладень у останньої секції ПГХ з вертикальними трубами та легкість пропарювання, пояснюється багаторазовою зміною напрямку руху коксового газу (тверді частинки вже осіли зі смолою).

Тверді дисперсні частинки, крім того, сприяють утворенню зворотних в'язких емульсій [98], тому для зрошення газового простору ПГХ формування рідини доцільно здійснювати на основі знезоленої та зневодненої кам'яновугільної смоли. Особливо привабливо виглядає схема, згідно якої формування водно – смоляної емульсії проходить на основі смоли, яка пройшла обробку на установці дешламації з використанням розповсюдженого на КХВ трикантеру, наприклад, «Флоттвег». У цьому випадку при формуванні промивної рідини суттєво знижується ризик утворення небажаних в'язких (зворотних) емульсій, оскільки разом з фусами видаляються пилоподібні тверді дисперсні частинки, що виступають в якості стабілізаторів утворення зворотних емульсій.

При відсутності значної конденсації з газу нафталіну, води і легких смол в газопроводах утворюються відкладення з глянуватою плівкою, які більш щільні, ніж кам'яновугільна смола. Такий вид відкладень характерний для полімерних смол, що утворюються в результаті впливу на ненасичені вуглеводні окислів азоту коксового газу.

Таким чином, відкладення нижньої секції ПГХ з горизонтальними трубами мають іншу природу, ніж відкладення верхніх секцій. Виходячи з цього, промивна рідина у міжтрубному просторі повинна мати здатність до змиву густих відкладень, або запобігати їх утворення, що є більш простим і легким рішенням. Згідно з наявними дослідженнями, розчинити, або навіть надати плинність (диспергувати) щільні відкладенням з коксового газу, можна тільки за допомогою спеціальних хімічних реагентів [119, 120].

Окрім того, смола, яка використовується для промивання ПГХ, не повинна містити великих і дрібних твердих речовин (фусів), які б сприяли утворенню щільних відкладень, що практично не видаляються у робочих умовах.

Однорідність і в'язкість промивної рідини

Промивна рідина в газовий простір ПГХ розпорошується форсунками, причому обмежена висота між секціями вимагає дотримання жорстких умов щодо рівномірного розподілу крапель на горизонтальному перерізі. У зв'язку з цим, однорідність промивної рідини є одним з умов рівномірного розпилю рідини. Цьому сприяє установка на напірної лінії сітчастого фільтра з діаметром сітки меншим, ніж діаметр отвору форсунки. Рідина подається під тиском на лінії: фільтр – 0,275 МПа, після фільтра – 0,196 МПа, на форсунки – 0,118 МПа.

Швидкість падіння крапель промивної рідини в подібних за конструкцією і призначенням апаратах – скрубберах з розбризкуванням – становить 0,6 – 1,2 м/с. Звідси, час перебування рідини в ПГХ при висоті зрошення 15,8 м буде перевищувати 26 с. Внаслідок багаторазового обтікання трубчатки, умовну тривалість перебування краплі в газовому просторі ПГХ допустимо прийняти не менше однієї хвилини. Протягом такого часу необхідно, щоб фізико – хімічна

рідинна рухлива система, в цілому зберігала однорідність, тільки за такої умови допустимо розглядати вимоги до в'язкості промивної рідини.

У сучасній практиці переробки коксового газу на КХП, коксовий газ зрошується відносно мало в'язкими органічними абсорбентами при вловлюванні бензольних вуглеводнів або нафталіну [26]. Вимоги до в'язкості вбирної оливи обумовлені, в більшій мірі, забезпеченням необхідної інтенсивності масо – передачі і абсорбційної здатності (не вище 5,8 сПз при 20 °С) [121]. Згідно з довідковими даними, в'язкість робочої вбирної оливи, яка приймається для інженерних розрахунків, складає 27 сПз (20°С). ПТЕ регламентує в'язкість регенованого масла 3 °Е при 50°С (22,5 сПз) [30]. Для промивання води циклу КГХ за кордоном використовують смолу ПГХ, а не в'язку смолу після механізованих освітлювачів [122].

Зниження в'язкості органічної рідини дуже бажано, так як попутно інтенсифікуються абсорбційні процеси при вловлюванні пароподібного нафталіну з коксового газу.

У якості орієнтовного значення верхньої межі в'язкості, прийнятною для зрошення міжтрубному просторі ПГХ, можна прийняти в'язкість холодильникової смоли ~ 70 – 90 сПз при 30 °С. Згідно з даними [109], значення в'язкості для легкої смоли 621 сПз (30 °С) ($d = 1,160 \div 1,170 \text{ г / см}^3$) слід вважати завищеними.

Вміст нафталіну в промивної рідини

Вміст нафталіну, після промивання ПГХ за традиційною технологією, становить від 1,0г/м³ до 1,3г/м³. Якщо охолодження нижньої секції ПГХ здійснюється водою з температурою 20 – 25°С (так званої «нахолодженою водою»), то вміст нафталіну знижується до 0,5г/м³ [29]. Якщо промивка здійснюється кам'яновугільною смолою, то масова частка нафталіну у смолі має становити не вище 7% для досягнення рівноважної концентрації 0,5 г/м³ при 30 °С.

Якщо промивна рідина представлена прямою емульсією, то насичення смоляній частині нафталіном представлено вище (розділ 3). Тому, згідно з

експериментальними даними табл. 3.8, одній і той же кількості поглиненого нафталіну відповідає, не менше, ніж в 2 рази більша концентрація нафталіну в смолі. Виходячи з цього, для прямої емульсії, вміст нафталіну в смолі може бути не вище 14% при 30 °С.

З іншого боку, підвищення вмісту нафталіну в смолі супроводжується істотним зниженням в'язкості, що полегшує емульгування, крім того, при можливому руйнуванні емульсії відбувається виділення нев'язкого продукту. З цієї точки зору, присутність нафталіну в смолі, нижче межі його розчинності навіть бажана.

Теплофізичні властивості промивної рідини

Разом з промивної рідиною в ПГХ вноситься теплота фізичного тіла, підвищення температури покращує показники розчинюючої здатності і в'язкості. Але кількість внесеного тепла не повинна відчутно підвищувати різницю температур між охолодженим газом і охолоджуючою водою. Так як теплоємність смоли нижче теплоємності води в 2,9 рази, то збільшення обводнення суміші підвищує теплове навантаження на ПГХ.

На рис. 5.7 ілюструється вплив складу промивної рідини в разі подачі 20 м³/год. суміші на один ПГХ з об'ємом 20000 м³/год. коксового газу. Як видно з рис. 5.7, збільшення вмісту води в емульсії додає максимум 3% до теплового навантаження при нагріванні емульсії до 60 °С при відсутності її нагріву (умови ПРАТ «АКХЗ»), збільшення обводнення суміші викликає збільшення теплового навантаження менш ніж на 2%.

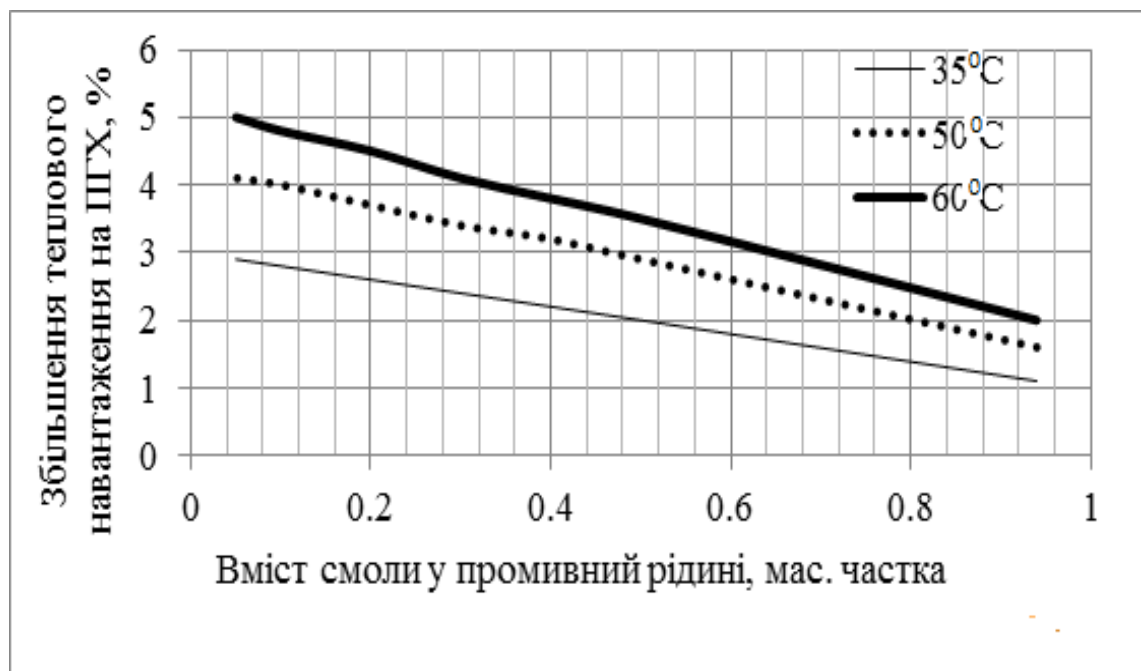


Рисунок 5.7 – Вплив складу промивної рідини на тепловий баланс ПГХ при різних температурах нагріву промивної рідини

Стабільність і стійкість до розшарування

На ПРАТ «АКХЗ» промивна рідина після ПГХ проходить (рис. 2.2) послідовно горизонтальний збірник ($V = 4,6 \text{ м}^3$), половину збірника об'ємом 46 м^3 , зб. №6 (310 м^3) і зб. №7 (8), $V = 400 \text{ м}^3$. Таким чином, загальна тривалість перебування для потоку конденсату $380 \text{ м}^3/\text{год.}$ складає $\sim 120 \text{ хв.}$ За цей час промивна рідина повинна розшаруватись з утворенням водного середовища, причому надлишковий конденсат, який передається на аміачні колони, повинен містити смолистих речовин $<100 \text{ мг/дм}^3$ [30]. Виходячи з цього, для умов ЦУ – 1 ПРАТ «АКХЗ», обраного для дослідно – промислових випробувань розробленої технології, стабільність емульсії повинна знаходитися в інтервалі 1 – 120 хв., краще 2 – 5 хв. в цьому випадку підготовка кам'яновугільної смоли до подальшої переробки не потребує додаткових технологічних стадій.

Вміст смоли в емульсії

Виходячи з перерахованих вище вимог, можна констатувати, що вміст смоли в емульсії повинен, перш за все, забезпечити розчинення сублімованого

нафталіну. Як показано нижче, при вмісті смоли 40 – 50% і відсутності емульгаторів прямого типу, утворюються високов'язкі емульсії зворотного типу. Надлишковий вміст смоли також сприяє утворенню аерозолів в охолодженому коксовому газі і формування вуглеводневого шару на зовнішній поверхні трубочки ПГХ. Таким чином, оптимальне значення вмісту смоли в емульсії, повинно забезпечувати розчинення і абсорбцію нафталіну.

Слід зазначити, що кількість компонентів, яке вноситься в складі промивної рідини, залежить від кількості і співвідношення водного і смоляного конденсатів, що виділяються в ПГХ. Для використання існуючої системи зрошення ПГХ з горизонтальними трубами необхідна витрата промивної рідини на рівні 20 м³/год. Це також може визначати співвідношення фаз в промивної рідини.

Вміст смоли в емульсії може контролюватися по густині смоли (d_{cm}), води (d_b) і емульсії (d_e) відповідно до виразу:

$$d_e = d_{cm} \times (1 - W) + d_b \times W, \quad (5.2),$$

де W – вміст води в об'ємних частках, $(1 - W)$ – вміст смоли.

5.3 Розробка способів емульгування кам'яновугільної смоли

Виконане нами дослідження якості промислового зразка промивної рідини [123, 124] показало, що вона може перебувати в одному з нижчеперелічених станів або являти собою їх сукупність:

- вкрай нестійка умовно однорідна макро – суміш, яка вже при відборі проби встигає розкластись;
- низько–концентрована мікроемульсія «смола в воді» (виглядає як вода з рівномірною коричневим кольором, не поділяється відстоюванням) з більшими включеннями смоли, які при русі потоку ще більш розукрупнюються, при відборі збираються в рухливий із закругленими краями «згусток» в нижній частині обсягу, а у верхній його частині спливає невелика частина смолистих компонентів

з густиною менше густини води. Смола володіє високою рухливістю і в складі суміші легко «обтікає» будь – яку тверду поверхню, не володіючи помітною до неї адгезією;

- механічна неоднорідна суміш прямій низько концентрованої і зворотної обводненої (вмістом води до 30%) емульсії ;
- механічна суміш в'язких згустків смоли і прозорої, мутної або забарвленої води.

На практиці, в даний час, зрошення міжтрубного простору ПГХ може відбуватися за рахунок розпилення однієї з наступних рідинних середовищ:

- циркулюючої води газозбірникового циклу, яку використовують при охолодженні коксового газу в умовах випаровування водяної пари;
- водного конденсату коксового газу, що утворюється при його охолодженні, починаючи з температури 78 – 83°C;
- конденсату частини кам'яновугільної смоли при охолодженні коксового газу в газозбірнику до температури 78 – 83°C;
- конденсату частини кам'яновугільної смоли при охолодженні коксового газу, при температурах нижче 78 – 83 °C (у ПГХ);
- мимоволі утвореними емульсіями на основі перерахованих вище конденсатів або їх механічних сумішей.

Відповідно до проведених нами досліджень, (розділи 1 – 4), найкращим фізико – хімічним станом промивної рідини є пряма емульсія («смола в воді») з обмеженою стабільністю 1 – 120 хв., краще 2 – 5 хв.

5.3.1. Змішування конденсатів циклів ПГХ і газозбірника без емульгатора

Визначення здатності смол газозбірникового і холодильникового циклів утворювати емульсії з водними конденсатами досліджували за допомогою тесту переривчастого струшування компонентів емульсій. Емульсія готувалась у два етапи:

- перший етап – струшування з невисокою амплітудою;
- другий етап –тривале струшування зі збільшеною амплітудою.

Наявність емульгування визнавали тільки в разі утворення повністю однорідної стійкої протягом хоча б 2 – 3 хвилин суміші і з вираженою зміною в'язкості середовища. Результати наведені в табл. 5.2

Таблиця 5.2 – Здатність до утворення емульсій водних і смоляних конденсатів коксового газу

№	Смоляний конденсат	Водна фаза циклу	Вміст смоли, мас. частки%	Наявність емульсії на першому етапі	Наявність емульсії на другому етапі
1	ПГХ (1135 кг/м ³)	ПГХ	25	ні	ні
2			35	ні	ні
3			50	ні	так
4		газозбірника	25	ні	ні
5			35	ні	ні
6			50	ні	так
7	газозбірника (1200 кг/м ³)	ПГХ	25	ні	ні
8			35	ні	ні
9			50	ні	ні
10			65	ні	так
11		газозбірника	25	ні	ні
12			35	ні	ні
13			50	ні	ні
14			65	так	

Важливо відзначити, що всі отримані емульсії були зворотного типу, високов'язкі, геле – подібні і залишалися стабільними протягом декількох діб. Факт утворення і тип емульсії при певному співвідношенні водного і смоляного

конденсатів перевірявся за відомою методикою [98]. Дослідження здатності до емульгування продемонструвало:

- смола ПГХ при її вмісті 50% і вище, в суміші з водними конденсатами утворює високов'язкі емульсії зворотного типу;
- смола газозбірникового циклу утворює подібні емульсії при її вмісті в суміші 65% і вище.

Газозбірникова смола, таким чином, є більш поверхнево активною і утворює емульсії при більш низьких витратах енергії. Порівняльну характеристику гідрофільності газозбірникової і холодильникової смол оцінювали за величиною крайового кута змочування θ . Він визначається як кут між дотичній, проведеної до поверхні краплі рідини в точці початку відрізка проекції лінії трифазного контакту. В якості рідини вибрали проби відфільтрованих водних конденсатів водо–смоляних сумішей, відібраних в різний час підкачки порції газозбірникової смоли в сховище 46 (поз.5, рис. 2.3).

На предметне скло поміщали досліджувані зразки смол і витримували протягом доби. За допомогою медичного шприца краплі приготованих водних конденсатів наносили на поверхню смол. Перед нанесенням краплі шприц не менше трьох разів промивали досліджуваної рідиною. Для встановлення адсорбційної рівноваги фотографування краплі починали через 2–3 хвилини після нанесення, фіксували лише усталене рівноважне значення. При цьому інтервал часу між нанесенням краплі і фотографуванням не перевищував 5–7 хвилин, щоб уникнути випаровування краплі (методика обробки результатів – див. розділ 2.1). У табл. 5.3 наведено порівняльну характеристику газозбірникової і холодильникової смол в залежності від тривалості поповнення циклу зрошення ПГХ газозбірниковою смолою.

Вимірювання крайового кута змочування показало, що його величина для всіх водних відфільтрованих конденсатів на поверхні газозбірникової смоли завжди нижче за аналогічний показник холодильникової смоли, особливо в період максимальної закачування газозбірникової смоли (експеримент №4). Таким

чином, підтверджується її більш висока гідрофільність, а тенденція до емульгування зростає в міру зростання вмісту смоляної фази.

Таблиця 5.3 – Результати визначення крайового кута змочування відфільтрованих водних конденсатів на поверхні смол

№	Час від початку закачування газозбірникової смоли, хв.	Рівноважний крайовий кут змочування (град.) на поверхні	
		газозбірникової смоли	холодильникової смоли
1	40	65,9	66,6
2	140	52,3	59,9
3	215	54,7	63,2
4	330	63,8	74,4
5	480	55,6	71,8
6	710	63,3	63,4

Подібні експерименти були проведені для смол «ПРАТ «ЗАПОРІЖКОКС», смола газозбірникового циклу також сприяла більш легкому емульгуванню, а гранична концентрація смоли, при якій спостерігалось емульгування, дорівнювала 40–68%.

Використання замість водних конденсатів дистильованої води показало, що граничний вміст смоли, при якому настає утворення прямої емульсії «смола в воді», становить 36–40% (табл. 5.4).

Не менш важливою, ніж здатність до утворення емульсій, технологічною характеристикою, як уже зазначалося вище, є стабільність отриманої емульсії. Стабільність емульсії необхідно зберігати при її знаходженні в між трубному просторі для рівномірного розподілу поглинача з газового простору та збереження високої плинності. Далі, під час перебування емульсії у відстійнику, підвищена стабільність викликає необхідність збільшення часу відстоювання, аж

до застосування спеціальних методів (обробка хімічними реагентами – деемульгаторами, термічний вплив і т.д.).

Таблиця 5.4 – Вплив типу смол на утворення емульсій з дистильованою водою

№	Вміст смоли, мас. частка	Наявність емульсії	
		на першому етапі	на другому етапі
газозбірникова смола (1193 кг/м ³)			
1	9,6	ні	ні
2	18,1	ні	ні
3	27,6	ні	ні
4	35,6	ні	ні
5	50,1	так	
6	69,2	так	
холодильникова смола (1172 кг/м ³)			
7	8,9	ні	ні
8	18,3	ні	ні
9	26,7	ні	ні
10	35,8	ні	так
11	50,0	так	
12	69,0	так	

Так, на рис. 5.8 наведені результати визначення стабільності отриманих зворотних емульсій на основі холодильникової смоли. В області концентрацій смоли ~ 60–90%, приблизно 20% водної фази виділяється за 1 хв. Для зворотної емульсії це є задовільною стабільністю, так як за такий час від початку розпилення емульсії в ПГХ суміш надійде в нижню частину і розшарується з

виділенням води. Раніше було встановлено, що в'язкість зворотної емульсії зі зменшенням вмісту води знижується.

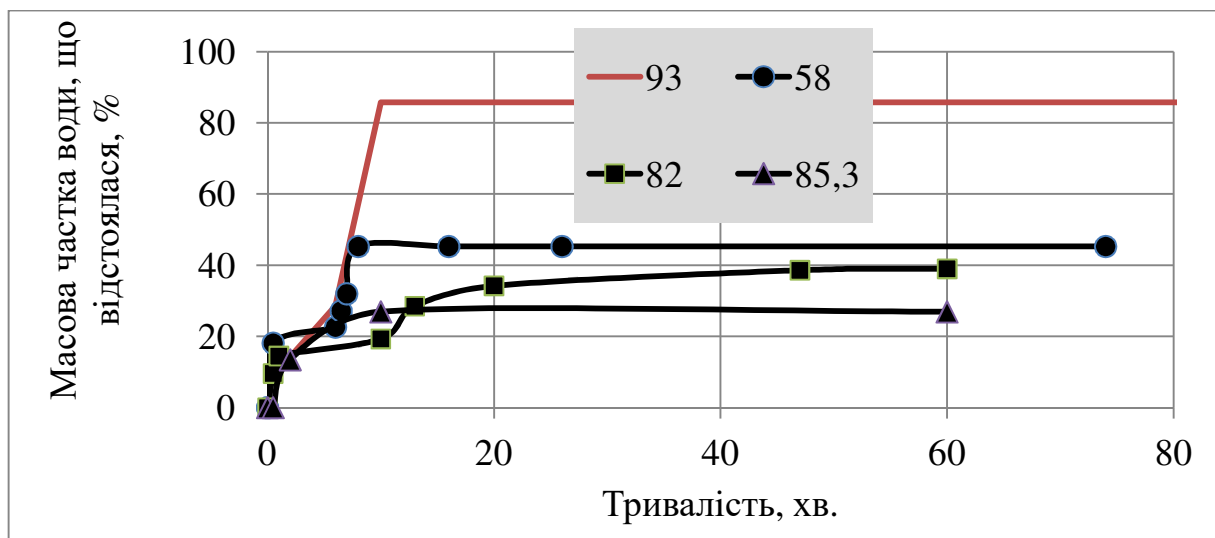


Рисунок 5.8 – Криві відстоювання води для зворотних емульсій холодительної води з різним вмістом смоли

У табл. 5.2–5.3 зафіксовані тільки факти утворення емульсій. У табл. 5.5 приведена візуальна характеристика сумішей, перемішування яких не призводить до формування емульсій.

Таблиця 5.5 – Зовнішній вигляд сумішей після формування

Вміст смоли в суміші, мас. частка, %	Холодительна смола (1135 г/см ³) + вода	Газозбірникова смола (1200 г/см ³) + вода
10	Емульсії немає, суміш неоднорідна, рухлива	зафарбування води
20	Чіткої емульсії немає, нестійка грубодисперсна суміш, з згустками рухомої смоли, яка при відстоюванні висаджує густу смолу, також флотуються легкі масла. За 2 хв з'являється коричнева вода в об'ємі. За 10 хвилин суміш повністю розшарувалася	збільшення кольоровості води

продовження табл. 5.5		
28	Грубодисперсна нестійка суміш	збільшення кольоровості води
36	Чіткої емульсії немає, суміш руйнується	1/2 об'єму емульсії і 1/2 води. Емульсія зворотна, дуже в'язка
50,0	Утворилася емульсія пухирчаста, неоднорідна, за 10 хв зруйнувалася	90% емульсії і 10% води. Емульсія зворотна, дуже в'язка

Сукупність отриманих результатів показує, що для попередження утворення високов'язких сумішей (емульсій зворотного типу), необхідно не допускати перемішування середовищ в інтервалі температур 50 – 70°C при концентрації смоли в суміші вище 40%.

Найбільшим наближенням до однорідності і хорошою рухливості, володіють механічні суміші з вмістом холодильникової смоли до 20%.

5.3.2 Дослідження змішування конденсатів з емульгатором

З додаванням емульгатора процес утворення емульсії відбувається з меншою витратою енергії, особливо в міру збільшення його концентрації. Найбільш важливою властивістю емульгатора є його розчинність в обох фазах. Для формування прямої нев'язкої емульсії необхідно, щоб емульгатор добре був розчинний в суцільній фазі (воді). На нашу думку, такими властивостями можуть володіти наявні в смолі і в водному конденсаті феноли. Для посилення розчинності їх у воді, можливе використання їх у вигляді солей натрію, або подібного йому катіона.

В якості робочої гіпотези прийняли здатність аміачного розчину фенолу утворювати поверхнево активні речовини при реакції нейтралізації, за типом фенолят основ лужних металів.

Екстракти фенольних сполук отримали за допомогою розчину аміачної води з концентрацією 5% по масі. Змішували смоли з аміачним розчином в співвідношенні 1,0 : 1,5. Суміш при кімнатній температурі піддавали механічному перемішуванню протягом 60 хв. з числом оборотів мішалки 200хв^{-1} . Відстоюванням суміші і подальшим фільтруванням отримували аміачний екстракт кислих сполук смоли ($\text{pH} = 10,6\text{--}11,2$). Характеристику отриманих екстрактів (вміст фенолу) представлено на рис.5.9.

Оцінка поверхневої активності отриманих аміачних розчинів проводилася виміром значення поверхневого натягу на межі «водний розчин – повітря» (див. розділ 2). На рис. 5.10 представлені довідкові дані щодо поверхневого натягу для фенолів, в залежності від концентрації.

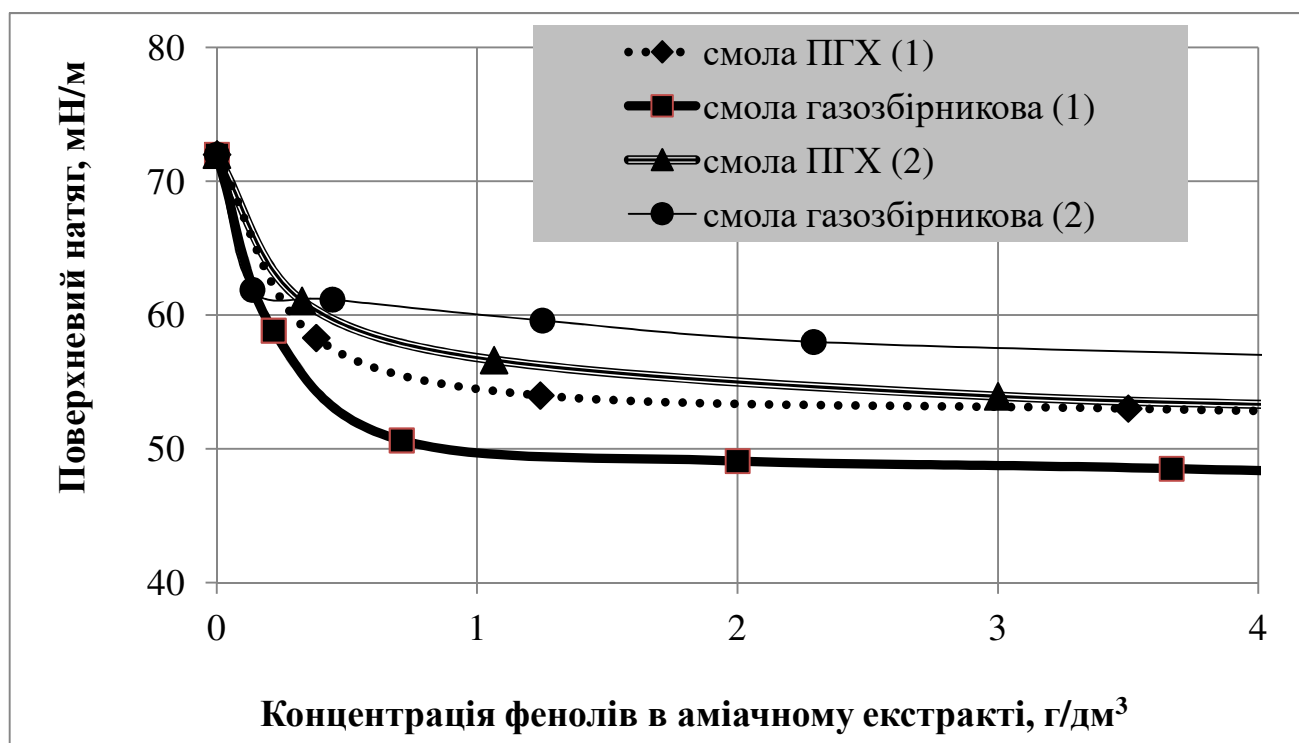


Рисунок 5.9 Результати вимірювання поверхневого натягу аміачних екстрактів з смол з різною концентрацією розчинів

Порівняння графічних залежностей поверхневого натягу (σ) від концентрації фенолів і фенолятів амонію показує, що для фенолятів амонію максимальне зниження σ відбувається при істотно більш низькій концентрації.

Таким чином, феноляти амонію є більш поверхнево активними речовинами, ніж феноли, які самі по собі мають певну поверхневу активність, причому вона збільшується зі збільшенням їх молекулярної маси (рис. 5.10).

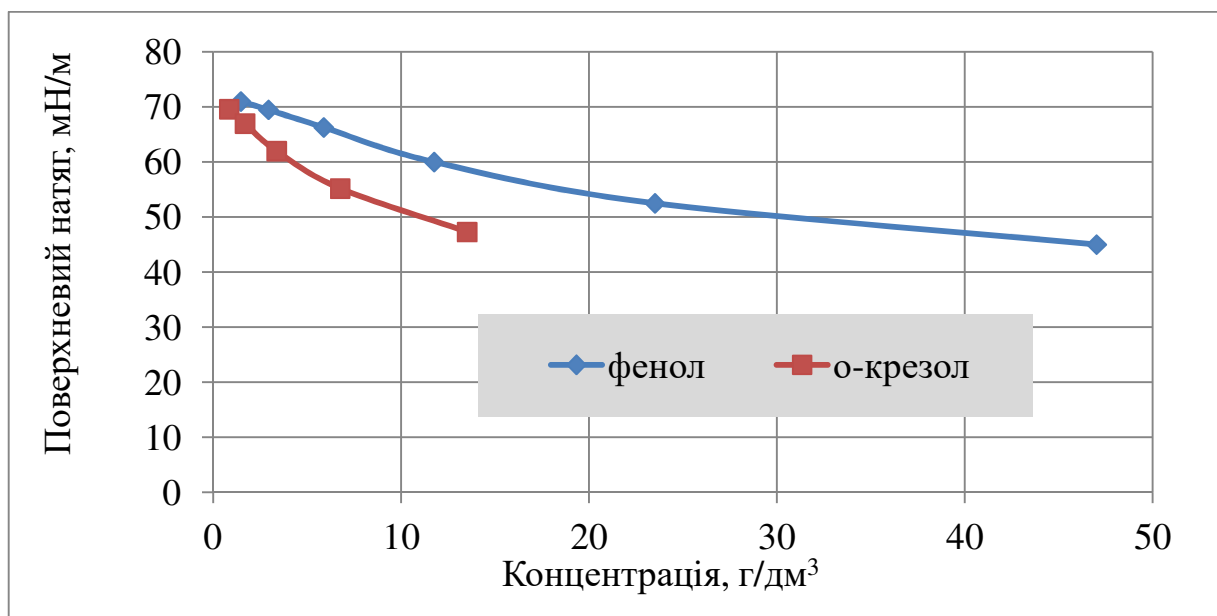


Рисунок 5.10 – Поверхневий натяг водних розчинів фенолу на границі з повітрям, мН/м

Масова частка одноатомного фенолу (C_6H_5OH) у фенольних сполуках кам'яновугільної смоли становить до 22,9%. Чим нижче густина смоли, тим вищий вміст фенолів, так, в смолі газозбірникового циклу їх вміст може досягати 1,6%, а в смолі холодильникового циклу – до 4% [26]. З цієї точки зору, газозбірниковий екстракт повинен володіти більш низьким поверхневим натягом, ніж холодильниковий. Однак, в холодильниковій смолі зосереджено більше фенольних сполук. Те ж саме можна сказати і про холодильникову воду – до $1,80\text{ г/дм}^3$ розчинених фенольних сполук, проти $1,2\text{ г/дм}^3$ в газозбірниковій воді [26]. Тому заздалегідь визначити складно, чия поверхнева активність вище: меншої кількості більш активних фенолів в газозбірниковій смолі, або більшої кількості менш активних фенолів в холодильниковій смолі?

У табл.5.6 наведені виміряні значення поверхневого натягу смоли, крапля якої у процесі вимірювання містилася в аміачному екстракті [80]. Наведені

величини, таким чином, виміряні на границі розділу фаз «смола – водний розчин» (рис. 5.11).

Таблиця 5.6 – Поверхневий натяг зразків смоли, крапля яких містилася в аміачному екстракті

Вимірюване середовище		Поверхневий натяг на границі «смола – розчин», мН/м
Смола	Аміачний екстракт зі смоли	
газозбірникова	газозбірникової	9,4
газозбірникова	холодильникової	11,4
холодильникова	газозбірникової	13,8
холодильникова	холодильникової	13,2

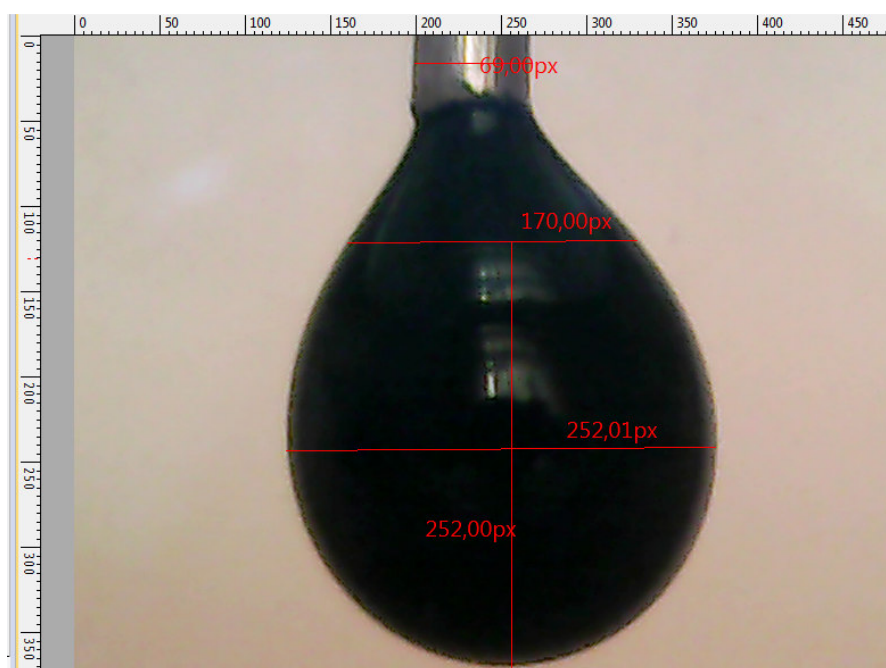


Рисунок 5.11 – Приклад обробки мікрофотоснімка краплі газозбірникової смоли в аміачному екстракті холодильникової води в кюветі з оптичного скла: $d_e = 252 \text{ px}$, $d_s = 170 \text{ px}$, діаметр шприца 69 px (700 мкм)

При розміщенні краплі смоли в аміачному екстракті, мінімальний поверхневий натяг на межі смоли і води спостерігається при контакті газозбірникової смоли з газозбірниковим екстрактом. Таким чином, вищі феноли газозбірникової смоли є більш ефективними емульгаторами, ніж феноли легкої смоли холодильникового циклу. Це підтверджує раніше отримані дані про найкращу здатність до емульгації суміші «газозбірникова вода – газозбірникова смола» (табл. 5.2, експеримент № 14).

Виходячи з даних табл. 5.6, саме тип смоли визначає поверхневий натяг на межі поділу фаз «смола – аміачний розчин фенолятів». Також видно, що смоли, і їх екстракти з цієї ж смоли, володіють найбільшою спорідненістю – поверхневий натяг в цьому випадку для кожного типу смоли є мінімальним.

Поверхневі властивості аміачних екстрактів з смол різного ступеня піролізу оцінювали також на основі вимірювання піноутворюючої здатності. У циліндр з пробкою поміщали 10 см³ випробуваного розчину і після струшування протягом 20 сек. вимірювали висоту всієї системи ($H_{\text{сіст}}$, см³) і висоту рідини, не витраченої на утворення піни ($H_{\text{ост}}$, см³). За середніми з трьох паралельних визначень значень величин розраховували висоту піни:

$$H_{\text{піни}} = H_{\text{сіст}} - H_{\text{ост}}, \quad (5.3),$$

і кратність піни:

$$\beta = \frac{H_{\text{піни}}}{10 - H_{\text{ост}}} \quad (5.4).$$

Результати визначення піноутворюючої здатності (табл. 5.7) також підтверджують більш високу активність аміачних екстрактів газозбірникової смоли. Як висота піни, що утворюється, так і її кратність β вище для смол циклу газозбірника. Стійкість піни для газозбірникових екстрактів також була вище.

Таблиця 5.7 – Результати оцінки піноутворюючої здатності аміачних екстрактів

Екстракт з смоли	Тип смоли	$H, \text{см}^3$	$H_{\text{сіст}}, \text{см}^3$	$H_{\text{ост}}, \text{см}^3$	$H_{\text{піни}}, \text{см}^3$	β
Зразок 1	газозбірникова	10	22,9	8,6	14,3	10
	ПГХ	10	22,2	8,3	13,9	8,3
Зразок 2	газозбірникова	10	22,5	8,0	14,5	7,25
	ПГХ	10	20,0	7,3	12,7	4,75

Отримані результати узгоджуються з дослідженнями К.П. Медведєва (УХІН), якими показано, що водна емульсія газозбірникової смоли важко піддається поділу внаслідок високої в'язкості, густині і високого вмісту нерозчинних в толуолі речовин. На нашу думку, не менш важливою причиною є той факт, що в газозбірникової смоли присутні сполуки аміаку з високомолекулярними фенолами, які володіють більш високими поверхневими властивостями, ніж феноли холодильникових смол.

Перевірка емульгуючої здатності аміачних екстрактів показала, що вони здатні утворювати зворотні емульсії, тобто «вода у смолі». Відсутність утворення прямої емульсії може бути пов'язано з відносно низькою розчинністю фенолатів амонію в воді.

Оцінити емульгуючу здатність різних реагентів можливо при використанні чисел гідрофільно – ліпофільного балансу (ГЛБ), що представляють собою показник співвідношення гідрофільних і гідрофобних груп у молекулах емульгатора. Аналіз літературних даних показав, що ГЛБ для емульгування продуктів на основі кам'яновугільних смол повинна становити $\geq 10-12$, а, наприклад, для додання плинності кислої смолки – 12,5–16,0 одиниць. Такі числа в загальному випадку відповідають значенням ГЛБ емульгаторів для отримання прямих емульсій [98, 117].

Щоб встановити число ГЛБ фенолятів амонію, або більш розчинного феноляту натрію, скористалися методикою експериментального визначення, по якій змішують досліджуваний емульгатор з речовинами, для яких встановлено значення чисел ГЛБ. Щоб отримати пряму емульсію з різних неполярних рідин, необхідні емульгатори з відповідними числами ГЛБ (табл. 5.8).

В результаті експериментів встановили, що фенолят амонію не утворює прямі емульсії з рідинами, які емульгуються ПАР з ГЛБ 10 – 16 одиниць. Феноляти натрію (показники якості представлені у табл. 3.2), навпаки, сприяв утворенню стійкої емульсії з бензолом, таким чином, він є емульгатором прямих емульсій з числом ГЛБ 15 одиниць.

Таблиця 5.8 – Числа ГЛБ емульгаторів прямих емульсій для деяких рідин

речовина	ГЛБ
циклогексан	10
бромбензол	13
ксилол	14
бензол	15
чотирихлористий вуглець	16

Як відомо, розчин поверхнево – активна речовина змінює свої властивості (наприклад, поверхневий натяг) в залежності від концентрації ПАР. Застосовуючи ПАР, необхідно визначити його мінімальну кількість, вище якого підвищення концентрації істотно не змінює властивості розчину. Таке граничне кількість ПАР в розчині можна визначити експериментально [98, 117].

Визначення достатньої концентрації фенолятів натрію, що вводяться як емульгатор в суміш, провели двома способами: визначенням провідності розчинів фенолятів натрію і визначенням величини поверхневого натягу на межі поділу фаз «смола – водний розчин фенолятів натрію». Нижня межа вмісту емульгатора в рецептурі прямих емульсій повинен бути вище такої критичної концентрації. На

практиці, для утворення більшості прямих емульсій дана величина становить близько 0,1% за масою, частіше використовують інтервал 0,2–3,0% [91]. Визначення провели відомим способом за оцінкою електричної провідності водних розчинів фенолятів натрію. Результати представлені в табл. 5.9.

Таблиця 5.9 – Залежність провідності розчинів феноляту натрію від концентрації

Параметри	Чисельні значення						
Концентрація фенолятів натрію, C , г/дм ³	1,3	2,0	5,0	6,4	8,4	10,2	25,4
$\log C$	0,11	0,30	0,70	0,81	0,92	1,01	1,40
Електрична провідність, χ , мСм/см	1,3	2,0	4,0	5,9	8,1	10,2	17,9

Виходячи з перегину кривої, побудованої в координатах $\log C - \chi$, за даними табл. 5.9, критична концентрація становить 5 г/дм³.

Визначення поверхневого натягу на межі поділу фаз «смола – водний розчин фенолятів натрію» провели описаними у цьому розділі методом (рис. 5.12).



Рисунок 5.12 – Поверхневий натяг смоли, крапля якої містилася в штучний розчин фенолятів натрію

В результаті обробки даних (рис. 5.12) встановили, що збільшення вмісту фенолятів натрію в розчині істотно зменшує міжфазний поверхневий натяг, а починаючи з концентрації фенолятів в воді 2,0 – 3,5 г/дм³, істотного зниження величини поверхневого натягу не відбувається.

Відомо, що емульгатор повинен знижувати поверхневий натяг емульсій, які готують перемішуванням, з 5 мН/м і до 0,5 мН/м для емульсій, які не потребують інтенсивного перемішування [91]. В даному випадку, перемішування необхідно, інакше невелика різниця між поверхневим натягом смоли і водної фази буде сприяти утворенню стійкої емульсії.

Стійкість емульсії в залежності від рецептури визначали згідно [98]. У табл. 5.10 і на рис. 5.13 наведені значення стійкості в залежності від концентрації фенолятів.

Таблиця 5.10 – Результати визначення стійкості емульсії в залежності від концентрації фенолятів

№	Вміст в емульсії, % мас.			Стійкість емульсії, хв.
	Смола	Розчин фенолятів натрію	Концентрація фенолятів натрію в розчині, г/дм ³	
1	10	90	1,3	0,1 – 0,5
2	10	90	3,2	3
3	10	90	6,4	4
4	10	90	12,7	9
5	10	90	25,4	10

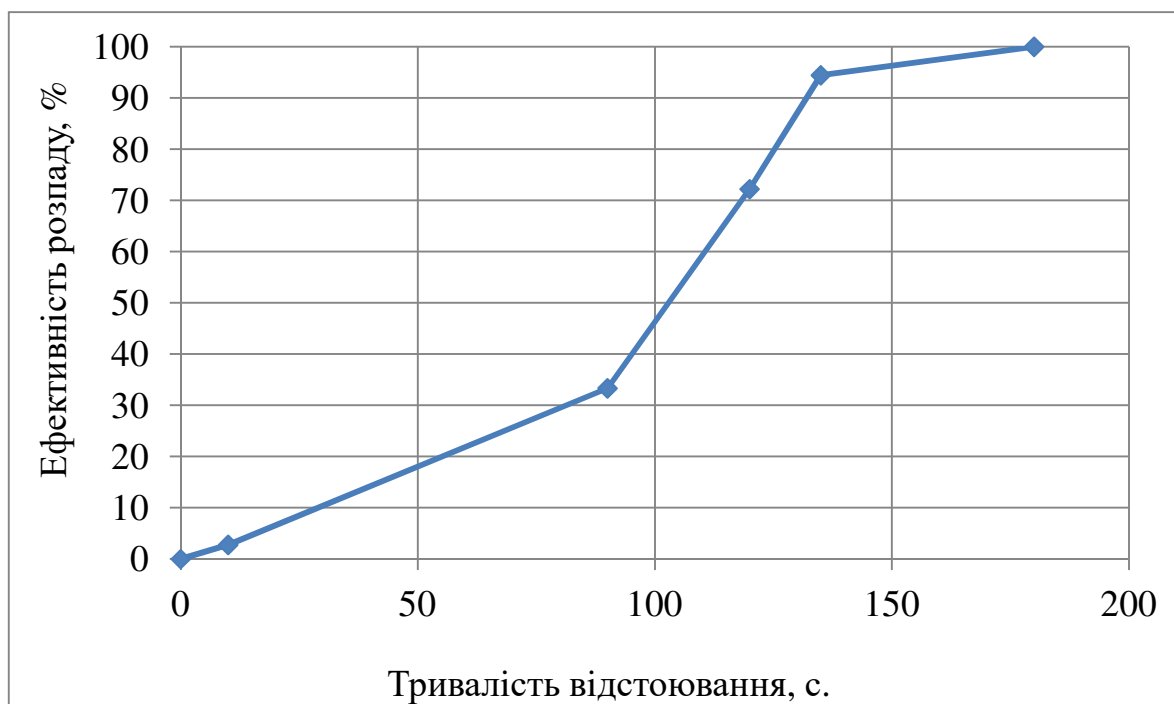


Рисунок 5.13 – Характеристика стійкості емульсії № 3 (табл.5.11)

На рис. 5.14 наведені мікрофотографії зразків емульсії в період стабільності, характеристика крупності дисперсної фази приведена в табл. 5.11 – 5.12.

За мікрофотографіями емульсій визначили діаметри ~ 500 крапель і вираховували середній діаметр краплі за формулою:

$$DN = \Sigma (N \times d) / \Sigma N, \quad (5.5),$$

де N – кількість крапель діаметром d , взятих для аналізу.

Середній діаметр частинок дисперсної фази для емульсії з добавкою фенолятів натрію 2–10% складає 21–46 мкм, що класифікує їх як середньодисперсні емульсії. Діапазон розміру крапель в досліджуваній емульсії становить 10 – 225 мкм, тобто вона містить краплі всіх трьох класів дисперсності, що відносить її до полідисперсних систем.

Таблиця 5.11 – Характеристика дисперсної фази прямих емульсій на основі фенолятів натрію в залежності від їх вмісту (об'ємна частка смоли 10%)

Кількість фенолятів натрію					
2,3 % C ₆ H ₅ ONa		7 % C ₆ H ₅ ONa		10 % C ₆ H ₅ ONa	
Розмір крапель смоли, мкм	Об'ємна частка частинок даного розміру в дисперсній фазі, %	Розмір крапель смоли, мкм	Об'ємна частка частинок даного розміру в дисперсній фазі, %	Розмір крапель смоли, мкм	Об'ємна частка частинок даного розміру в дисперсній фазі, %
210	0,6	180	1,1	225	0,1
150	3,4	80	1,1	140	0,9
120	1,1	60	1,1	120	1,3
110	2,2	50	3,2	100	1,3
100	2,8	40	9,5	80	3,3
80	3,4	30	44,2	50	3,9
70	1,7	20	40,0	40	1,3
60	0,6			30	4,2
50	30,7			20	12,5
30	26,3			10	71,2

Індекс полідисперсності (PD) можна визначити як:

$$PD = D_V/D_N \quad (5.6),$$

$$D_V = \Sigma (N \times d^4) / \Sigma (N \times d^3) \quad (5.7).$$

Цей показник склав 2,8 – 6,2 одиниці, для структурованих емульсій така величина становить менше 2 одиниць.

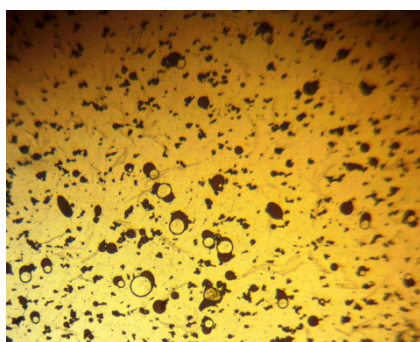
Мірою дисперсності служить питома міжфазна поверхня ($S_{уд}$), тобто відношення сумарної поверхні крапель до загального їх обсягу:

$$S_{уд} = (\pi D_N^2) / (\pi D_N^3 / 6) = 6/D_N \quad (5.8).$$

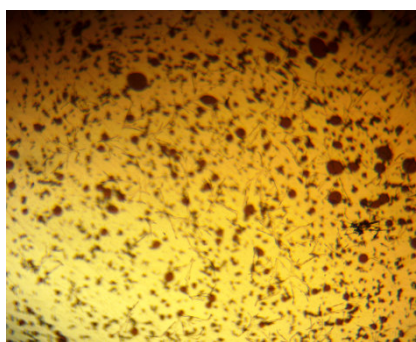
Питома міжфазна поверхня становить $0,13 - 0,29 \text{ мкм}^{-1}$. При диспергування в вираженні (5.8) зростає поверхня, а об'єм системи не змінюється.

Таблиця 5.12 – Результати обробки даних дисперсного аналізу емульсій

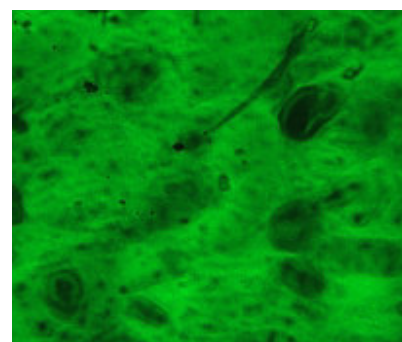
Масова частка розчину фенолятів натрію в емульсії, %	Середній діаметр краплі, D_N , мкм	Індекс полідисперсності, P_D , мкм	Питома міжфазна поверхня, $S_{уд}$, мкм^{-1}
2,3	45,7	2,8	0,13
7,0	30	4,4	0,2
10,0	20,5	6,2	0,29



2,3 % $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$



7 % $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$



10 % $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$

Рисунок 5.14 – Мікрофотографії прямих емульсій, отриманих при добавці фенолятів натрію

Результати аналізу дисперсного складу емульсій показують, що підвищення вмісту фенолятів натрію в емульсії супроводжується зменшенням діаметра крапель. З одного боку, це сприяє меншим витратам на розпорошення, збільшує питому міжфазну поверхню, з іншого – підвищує стійкість. В умовах промивання ПГХ необхідний компроміс між стійкістю і питомою міжфазною поверхнею емульсій. Остання сприяє підвищенню розчинюючої здатності і абсорбційної спроможності емульсії, однак, може бути компенсована збільшенням витрати промивної рідини. Тому переважаючим параметром повинна бути стійкість, для

забезпечення зниження вмісту смолистих в воді, що надходить на аміачну колону і запобігання додаткових технологічних стадій підготовки кам'яновугільної смоли до подальшої переробки. Оптимальна тривалість перебування емульсії в стійкому стані була нами визначена вище.

5.4 Технологічна схема процесу зрошення міжтрубного простору ПГХ

Матеріальний баланс процесу промивання ПГХ за допомогою емульсії прямого типу, сформованої з додаванням знайденого нами емульгатора, наведено в табл. 5.13; характеристика смоли, розчину фенолятів і циркулюючої водо – смоляної емульсії представлена в табл. 5.14 – 5.16

Таблиця 5.13 – Матеріальний баланс потоків на один ПГХ ($t_{\text{вх.газа}} = 82^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{вих.газу}} = 25^{\circ}\text{C}$)

Найменування	Прихід	Витрата
Коксовий газ:		
Сухий коксовий газ (20 тис. $\text{м}^3/\text{год}$), $\text{кг}/\text{год}$.	9200	9200
Нафталін, $\text{кг}/\text{год}$.	261	10 ($0,5 \text{ г}/\text{м}^3$)
Смола, $\text{кг}/\text{год}$.	500	38 ($1,9 \text{ г}/\text{м}^3$)
Вода, $\text{кг}/\text{год}$.	16656	488 ($24,4 \text{ г}/\text{м}^3$)
Конденсат коксового газу:		
Вода, $\text{кг}/\text{год}$.		16168
Смола, $\text{кг}/\text{год}$.		462
Нафталін, $\text{кг}/\text{год}$.		251
Водо – смоляна емульсія:		
вода, $\text{кг}/\text{год}$.	17819	17819
смола, $\text{кг}/\text{год}$.	2000	2000
нафталін в смолі, $\text{кг}/\text{год}$.	248	248
фенолятів натрію (в перерахунку на 100%), $\text{кг}/\text{год}$.	113	113
Разом, $\text{кг}/\text{год}$.	46797	46797

Таблиця 5.14 – Характеристика циркулюючої водо – смоляної емульсії

Найменування показника	До промивання ПГХ	Після промивання ПГХ
Масова частка в емульсії,%:		
смоли	11,1	8,0
води	88,3	91,7
фенолятів натрію (C_6H_5ONa)	0,56	0,30
Масова частка нафталіну у смолі емульсії,%	12,4	20,3

Таблиця 5.15 – Характеристика смоли у складі емульсії

Найменування показника	Чисельне значення
Витрата газозбірникової смоли, кг/год.	1285
Вміст нафталіну в газозбірниковій смолі, %	8,0
Витрата смоли ПГХ, кг/год.	715
Вміст нафталіну в смолі ПГХ, %	20,3
Витрата смоли загальної, кг/год	2000
Вміст нафталіну в смолі загальній,%	12,4

Таблиця 5.16 – Характеристика розчину фенолятів, використовуваних для формування емульсії

Найменування показника	Чисельне значення
Витрата води циклу ПГХ на приготування емульсії, кг/год.	17616
Прихід фенолятів на поповнення циркулюючої емульсії, (в перерахунку на 100%), кг/год.	51,47
Вміст фенолятів в виробничому розчині, г/дм ³	254
Прихід води з виробничими фенолятами на поповнення циркулюючої емульсії, кг/год.	203
Витрата виробничих фенолятів (густина 1145 кг/м ³), м ³ /год.	0,22

Технологічна схема розробленого процесу промивання міжтрубного газового простору ПГХ з горизонтальними трубами водосмоляною емульсією прямого типу представлена на рис. 5.15.

Коксовий газ (на схемі не показаний) з температурою 79–83°C надходить в ПГХ, де охолоджується до температури 25 – 35°C. В результаті відбувається конденсація з газу парів води і легкої смоли, а також сублімація нафталіну.

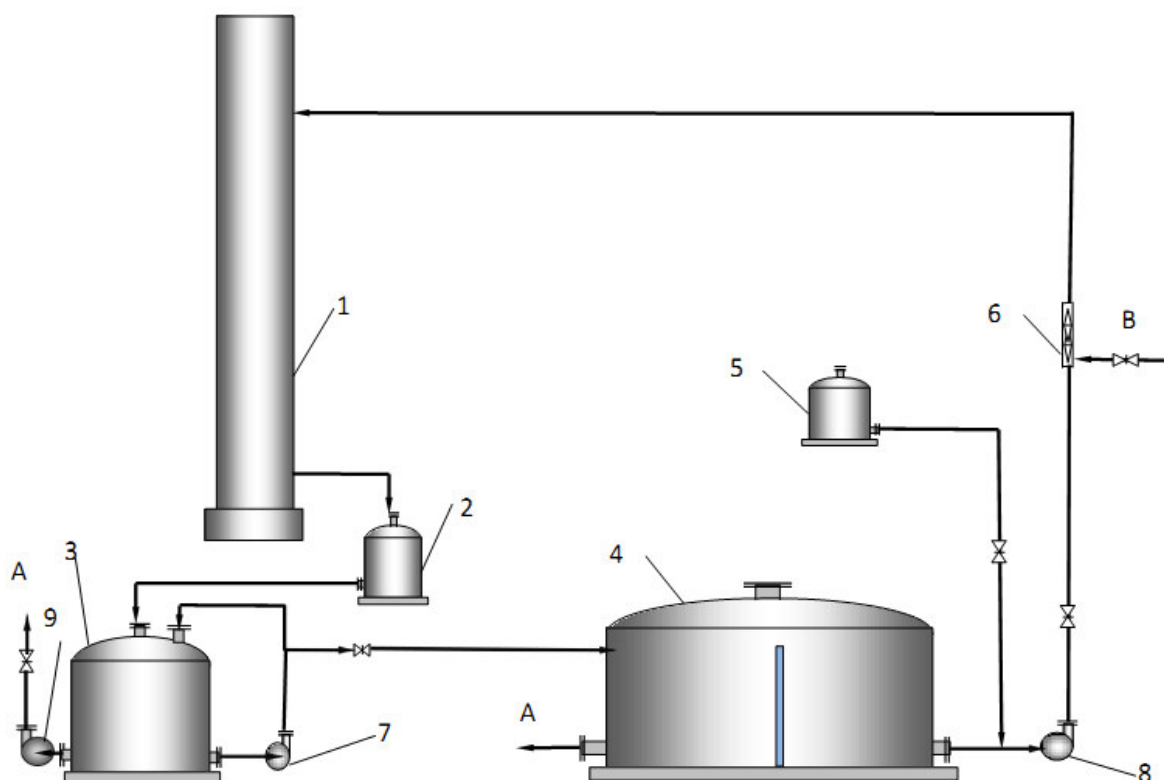


Рисунок 5.15 – Технологічна схема промивання міжтрубного простору ПГХ з горизонтальними трубами емульсією прямого типу: 1 – ПГХ; 2 – гідрозатвор; 3 – горизонтальний збірник; 4 – збірник з переливом; 5 – бак з розчином фенолятів натрію (від знефенолювання вбирної фракції кам'яновугільної смоли); 6 – статичний змішувач; 7,8,9 – насоси. А – вихід конденсатів ПГХ; В – смола газозбірникового циклу

Газовий конденсат через гідрозатвор (поз. 2) надходить в горизонтальний збірник (поз. 3), з якого насосом (поз. 9) подається на поповнення газозбірникового циклу, а також насосом (поз. 7) подається в збірник 4. З першої

секції газовий конденсат відкачується на відстоювання в збірник «мікст», де відбувається поділ згідно густини на легку смолу та воду. У другу секцію перетікає конденсат з частиною легкої смоли, дозування смоли для подальшого приготування емульсії здійснюється за рахунок регулювання виведення осілої смоли з нижньої частини першої секції збірника. На лінію всмоктування насоса для подачі конденсату на промивку (поз. 8) з напірного бака (поз. 5) самопливом або дозувальним насосом (на схемі не показаний) надходить емульгатор (розчин феноляту натрію). Даний розчин, який отримують в процесі знефенолювання масел, періодично закачується з цеху смолопереробки. Водний конденсат з емульгатором надходить в статичний змішувач (поз. 6), в який також під тиском дозуючого насоса (на схемі не показаний) подається смола газозбірникового циклу. Отримана емульсія надходить на форсунки для зрошення міжтрубного простору ПГХ в зону, що відповідає температурі 55 – 60 °С.

На зрошення ПГХ надходить водо–смоляна емульсія прямого типу, яка є легкорухливою рідиною, яка здатна розчиняти нафталін без утворення вуглеводневого шару на поверхні трубчатки ПГХ. Крім цього, наявність трубчатки дозволяє змінювати напрямок руху емульсії, що в присутності емульгатора залучає до процесу диспергування вже існуючі відкладення смоли. Таким чином, емульсія з вмістом феноляту натрію має розмиваючий ефект.

Відпрацьований розчин фенолятів натрію є переважно водорозчинним емульгатором, основна частина водного конденсату подається на поповнення газозбірникового циклу. Поступаючи в газозбірниковий цикл, феноляти натрію, будучи лужним агентом, знижують витрату соди (або NaOH) при розкладанні зв'язаних солей амонію в колоні для переробки продувних вод газозбірникового циклу.

Розроблена схема відрізняється гнучкістю управління процесом формування водосмоляної суміші. Так, при відсутності подачі фенолятів натрію схема працює в звичайному режимі. Можлива установка контуру автоматичної подачі розчину феноляту натрію в залежності від гідравлічного опору нижньої

секції ПГХ (вище 200–300 Па) включається автоматичне дозування розчину фенолятів натрію.

Висновки за розділом 5

1. Результати обстеження режимів роботи діючих ПГХ з горизонтальними трубами показали, що тільки на першій верхній секції ПГХ є умови для розчинення і змиву нафталіну, що виділяється. Підвищення гідравлічного опору апарату відбувається інтенсивно на трьох нижніх секціях, де співвідношення «конденсат смоли» / «нафталін» менше одиниці.

2. Аналіз розподілу температур і змісту конденсатів і сублімату по висоті показує наявність особливої зони охолодження в області температур $\sim 60 \div 30$ °С, в якій відсутня крапельна смола в момент конденсації. Так як при температурі 50 – 52 °С і нижче відбувається сублімація нафталіну, уприскування промивної рідини необхідне в зоні температур вище 52 °С.

3. Розроблені вимоги до складу промивної рідини ПГХ:

а. Промивна рідина повинна мати потенціал до розчинення маси нафталіну, що виділяється, відповідно до граничної розчинності нафталіну в смолі;

б. Смола, яка використовується для приготування промивної рідини, не повинна містити твердих речовин. Зниження вмісту твердих дисперсних зважених часток в промивній смолі дозволяє перешкоджати утворенню зворотних емульсій, так як таким чином видаляються стабілізатори;

в. В'язкість промивного агента повинна бути якомога нижчою і не вище в'язкості холодильникової смоли $\sim 70 - 90$ сПз при 30 °С. Вміст нафталіну в смолі має забезпечувати зниження концентрації пароподібного нафталіну за рахунок створення рушійної сили абсорбції.

г. Стійкість емульсії прямого типу повинна знаходитися в інтервалі 2 – 5 хв.

д. Вміст смоли в промивній рідині повинен бути мінімально можливим для забезпечення розчинення і абсорбції нафталіну.

4. Найбільшим наближенням до однорідності і хорошої рухливості мають механічні суміші води з вмістом холодильникової смоли до 20%, які не утворюють емульсії.

5. Для попередження утворення високов'язких сумішей (емульсій зворотного типу), необхідно не допускати перемішування середовищ в інтервалі температур 50 – 70°C при утриманні смоли в суміші вище 40%. Найкращою здатністю до емульгування володіє система «газозбірникова вода – газозбірникова смола».

6. Висунуто і експериментально підтверджено припущення, що розчин фенолятів натрію від знефенолювання поглинальної фракції, має емульгуючу властивість, за рахунок зниження міжфазного поверхневого натягу до 20 мН/м зі збільшенням вмісту C_6H_5ONa в розчині до 7 г/дм³.

7. Експериментально встановлено, що розчин фенолятів натрію від знефенолювання поглинальної фракції є емульгатором прямих емульсій («смола в воді») з числом ГЛБ 15 одиниць.

8. З ростом вмісту фенолятів натрію в емульсії з 1 до 25 г/дм³ стійкість прямих емульсій з вмістом смоли 10% по масі зростає з 0,5 до 10 хв., в тому числі за рахунок зменшення діаметра крапель.

9. Розроблена технологічна схема промивання міжтрубного газового простору ПГХ з горизонтальними трубами водо – смоляною емульсією прямого типу. Зниження вмісту смоли в розробленій рецептурі промивної рідини зменшує вміст смолистих речовин в коксовому газі після ПГХ до 0,3 г/м³ (більш ніж в 1,5 рази в порівнянні з діючою технологією); гідравлічний опір газової частини ПГХ не перевищує 500 Па (у 2 – 4 рази нижче у порівнянні з діючою технологією), температура коксового газу знижується до 25 °С, що в поєднанні з постійним підживленням газозбірниковою смолою дозволяє знизити вміст нафталіну в охолодженому коксовому газі до 0,4 г/м³ (в 2 рази по порівняно з діючою технологією).

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Основні зміни якості коксового газу при введенні до шихти підвищеного вмісту газового вугілля пов'язані з:

- підвищенням точки роси коксового газу до 85–86°C;
- зростанням ентальпії коксового газу, що надходить в первинний газовий холодильник (рис. 1.2);
- збільшенням кількості надлишкової надсмольної води через підвищення виходу пірогенетичної вологи;
- зростанням теплового навантаження на ПГХ, практично пропорційно виходу пірогенетичної вологи;
- зменшенням кількості смоли, що конденсується в первинному газовому холодильнику (ПГХ);
- збільшенням частки смоли, що конденсується у газозбірнику;
- отриманням смоли з вищим ступенем піролізованості;
- збільшенням вмісту нафталіну у кам'яновугільній смолі;
- зростанням вмісту ціаністого водню.

У таких умовах зростає теплове навантаження на первинний газовий холодильник, підвищується рівень нафталіну зі зменшенням смоли, що конденсується при охолодженні нижче 82°C. Це викликає необхідність корегування режиму промивання ПГХ для запобігання утворення відкладень та збереження теплового режиму, а також для зниження вмісту смоли та нафталіну у коксовому газі, що надходить на подальшу переробку.

Теоретично обґрунтована і експериментально доведена можливість підвищення ефективності непрямого охолодження коксового газу за рахунок застосування промивної рідини необхідної якості.

Застосовано науковий підхід до розробки рецептури та технології виготовлення промивної фізико-хімічної системи, що здатна не тільки забезпечити задовільну промивку ПГХ, а й значно підвищити його ефективність, та сформульовано вимоги до неї: в'язкість – менше 5 сПз (при 30 °C); стійкість

емульсії – 2-5 хв., відсутність вмісту в смолі стабілізаторів зворотних емульсій. В якості критерію оцінки необхідного вмісту смоли в промивній рідині обґрунтовано використання параметра «розчинююча здатність по відношенню до нафталіну».

Вперше встановлено, що водо-смоляна емульсія прямого типу характеризується більш високим ступенем питомого поглинання і розчинення нафталіну в порівнянні з кам'яновугільної смолою за рахунок більш низької в'язкості поглинача в цілому, як фізико-хімічної системи.

Вперше розроблено технологічні параметри отримання короткоживучих емульсій прямого типу на основі води і кам'яновугільної смоли з використанням в якості емульгатора лужного розчину фенолятів натрію від знефенолювання поглинальної фракції. Експериментально встановлено факт зниження поверхневого натягу на межі поділу фаз «смола – водний розчин фенолятів натрію» до 20 мН/м при вмісті C_6H_5ONa у розчині до 7 г/дм³. В'язкість такої емульсії майже на порядок нижче в'язкості смоли і може бути порівняна з в'язкістю води, і майже не залежить від вмісту дисперсної фази.

Встановлено, що домішки сполук аміаку з фенолами газозбірникового і холодильникового циклів можуть сприяти утворенню в'язких емульсій «вода в смолі» і стабілізувати їх. Для протидії цьому необхідно не допускати перемішування середовищ в інтервалі температур 50-70 °С при вмісту смоли у суміші вище 40%.

Розроблена технологія значно підвищує ефективність теплообміну між коксовим газом і охолоджуючими агентами, що дозволило знизити кінцеву температуру охолодженого газу, а також зменшити в 1,5-2,0 рази вміст в ньому смолистих речовин і нафталіну без внесення конструкційних змін до чинного основного обладнання.

Розроблено технологічну схему промивання міжтрубного газового простору ПГХ з горизонтальними трубами новою промивною рідиною: водо-смоляною емульсією прямого типу. Розроблена рецептура промивної рідини дозволяє зменшити вміст смолистих речовин в коксовому газі після ПГХ до 0,3 г/м³ (більш

ніж в 1,5 рази у порівнянні з діючою технологією); підтримувати гідравлічний опір газової частини ПГХ на рівні не вище 500 Па (у 2-4 рази нижче у порівнянні з діючою технологією), знизити температуру охолодженого коксового газу до 25 °С, що дозволяє знизити вміст нафталіну в охолодженому коксовому газі до 0,4 г/м³ (у 2 рази у порівнянні з діючою технологією).

Отримані теоретичні та експериментальні результати дозволили вирішити конкретне прикладне галузеве завдання – поліпшити підготовку коксового газу до вилучення цінних хімічних продуктів коксування шляхом вдосконалення технології його непрямого охолодження за рахунок зрошення ПГХ новою промивною рідиною – емульсією «вода – кам'яновугільна смола» прямого типу (вода – дисперсійне середовище, смола – дисперсна фаза) з високою рухливістю і з керованою обмеженою стійкістю.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Мірошніченко Д. В., Головка М. Б. Вплив елементного та петрографічного складів вугілля і шихт на вихід основних продуктів коксування: монографія. Харків : ТОВ Планета-Прінт, 2020. 115 с.
2. Мірошніченко І. В., Фатенко С. В., Мірошніченко Д. В., Шульга І. В. Розширення сировинної бази коксування та поліпшення властивостей коксу як доменного палива: монографія [Електронний ресурс]. Харків–Тернопіль : Видавництво «Крок», 2022. 254 с.
3. Шульга І. В., Мірошніченко Д. В., Пиш'єв С. В., Богоявленська О. В. Виробництво коксу. Харків-Тернопіль : «Видавництво Крок», 2020. 110 с.
4. Miroshnichenko D., Saienko, L., Demidov, D., Pyshyev, S.V. Predicting the yield of coke and its byproducts on the basis of ultimate and petrographic analysis. *Petroleum and Coal*. 2018. Vol. 60. P.402–415.
5. Dong L., Han S., Yu W., Lei Z., Kang S., Zhang K., Pan C. Effect of volatile reactions on the yield and quality of tar from pyrolysis of Shenhua bituminous coal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2019. No. 6. P. 321–330.
6. Zheng M., Li X., Wang M., Guo L. Dynamic profiles of tar products during Naomaohu coal pyrolysis revealed by large-scale reactive molecular dynamic simulation. *Fuel*. 2019. Vol. 253. P. 910–920.
7. Qin Z. New advances in coal structure model. *International Journal of Mining Science and Technology*. 2018. Vol. 28, No. 4. P. 541–559.
8. Pan S., Hui S., Liang L. Depolymerization Model for Coal Devolatilization: Bridges and Side Chains as the Reaction Centers. *Energy & Fuels*. 2015. Vol. 29, No. 4. P. 2162–2176.
9. Niksa S. FLASHCHAIN Theory for Rapid Coal Devolatilization Kinetics. 9. Decomposition Mechanism for Tars from Various Coals. *Energy & Fuels*. 2017. Vol. 31, No. 9. P. 9080–9093.
10. Niksa S. A reaction mechanism for tar decomposition at moderate temperatures with any coal type. *Fuel*. 2017. Vol. 193. P. 467–476.

11. Lin W., Feng Y., Zhang X. Numerical study of volatiles production, fluid flow and heat transfer in coke ovens. *Applied Thermal Engineering*. 2015. Vol. 81. P. 353–358.
12. Holstein A., Bassilakis R., Wójtowicz M. A., Serio M. A. Kinetics of methane and tar evolution during coal pyrolysis. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2005. Vol. 30, No. 2. P. 2177–2185.
13. ДСТУ 4370:2011 Енергозбереження. Коксохімічне виробництво. Ресурси енергетичні вторинні. Методика визначення показників виходу та використання.
14. Nomura S., Nakagawa T. The yield of coke oven gas from hard and semi-soft coking coals. *International Journal of Coal Geology*. 2016. Vol. 168. P. 179–185.
15. Кустов Б. И., Коляндра Л. Я. Коксовый газ. Харьков : Metallurgizdat, 1947. С. 234.
16. Скляр М. Г. Интенсификация коксования и качество кокса. М. : Metallurgiya, 1976. 256 с.
17. Loison R., Foch P., Boyer A. Cox. M. : Metallurgy, 1975. 520 p.
18. Карачаров Н. Н., Зайченко В. М., Тютюнников Ю. Б., Петропольская В. М., Батыева Т. С. Влияние изменения количества газовых углей в шихте и величины недогруза коксовой камеры на материальный баланс коксования. *Вопросы технологии улавливания и переработки продуктов коксования*. 1978. Вып. 7. С. 5–8.
19. Пастернак А. А., Нестеренко С. В., Банников Л. П., Бутко К. А. Экологические и технологические аспекты в процессах прямого и непрямого охлаждения коксового газа. *Комунальне господарство міст*. 2016. Вып. 130. С. 24–30.
20. Guanghai W., Yanming W. Technological method for purifying coal oven gas and recovering chemical products : pat. CN 103589462 A China. Int. cl. C 07C15/24; filed 21.11.2013. issued 19.02.2014.
21. Qin S., Chang S. Modeling, thermodynamic and techno-economic analysis of coke production process with waste heat recovery. *Energy*. 2017. Vol. 141. P. 435–450.

22. Гребенюк А. Ф., Коробчанский В. И., Власов Г. А., Кауфман С. И. Улавливание химических продуктов коксования. Д. : Східний видавничий дім, 2002. 228 с.

23. Банников Л.П. Оценка эксплуатационной гибкости основных технологических процессов переработки коксового газа. *Угলেখимический журнал*. 2018. № 1. С. 49–55.

24. Власов Г. А., Барский В. Д., Чуищев В. М., Рудницкий А. Г. О кинетике образования парогазовых продуктов при коксования угольных шихт. 2. Факторы вторичного пиролиза. *Угলেখимический журнал*. 2003. № 3-4. С. 55–61.

25. Пастернак А. А., Клешня Г. Г., Лаврова О. Ю., Ковалев Е. Т., Банников Л. П. Причины получения каменноугольной смолы различного качества в цехах улавливания ПАО «АКХЗ». *Угলেখимический журнал*. 2013. № 5. С.71–76.

25. Diemer P., Killich H. J., Knop K. Potentials for utilization of coke oven gas in integrated iron and steel works. 1ST International symposium on iron ore. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.stahlonline.de/.../Potentials_COG_Diemer_Killich_Knop_Luengen_Reinke_Schmoele.pdf.

26. Справочник коксохимика. В 6-ти томах. Том 3. Улавливание и переработка химических продуктов коксования [Под ред. Е.Т. Ковалева]. Харьков : ИД «ИНЖЭК», 2009. 450 с.

27. Grosskinsky O. Handbuch des Kokereiwesens. Pennsylvania : K. Knapp, 1958. 607 p.

28. Austermuhle F. P. Process and apparatus for cooling coke oven gas: pat. US 4239511 USA. Int. cl. C10K 1/04; filed 14.12.1978. issued 16.12.1980.

29. Грабко В. В. Охлаждение коксового газа и очистка от смолы. *Вуглехімічний журнал*. 2000. №3–4. С. 30–35.

30. Правила технической эксплуатации коксохимических предприятий (ПТЭ). Научное издание. Харьков : ГИПРОКОКС, 2017. 282 с.

31. Пастернак А. А. Скрипченко Н. П., Клешня Г. Г. Оптимизация процессов фракционной конденсации коксового газа при первичном охлаждении.

Міжнародна конференція «Сучасна металургія: проблеми, завдання, рішення. Наука і виробництво». Дніпропетровськ : Герда, 2015. С. 211–213.

32. [Електронний ресурс]. – Режим доступа: www.Zvuengineering.cz/files/en/brozury/Coke_Oven_Gas_Processing_Equipment_Brochure_revision_0.pdf.

33. Bing C. C. Naphthalene washing and purifying system for coal gas primary cooling : pat. CN 102453552 A China. Int. cl. F 28F19/00; filed 18.10.2010. issued 16.05.2010.

34. Chun T., Star W., Yingzhong W., Qing L., Guanghui Z., Junlan L. Primary cooler cleaning method and cleaning system : pat. CN 102796542 A China. Int. cl. C 10 B43/08; filed 15.08.2012. issued 28.11.2012.

35. Bolt G. Z. One kind of the beginning of the cold wash naphthalene system: pat. CN 202329401 U China. Int. cl. C 10K1/04; filed 20.09.2011. issued 11.07.2012.

36. Hongliang Q., Feng T., Xindong Z. Spray pipe for primary coolers: pat. CN 202255075 U China. Int. cl. F 28F25/06; filed 09.09.2011. issued 30.05.2012.

37. Wen-Chang C. Detection method of coal tar concentration in emulsion: pat. TW 201229515 (A) Taiwan. Int. cl. C 2187/24; filed 03.01.2011. issued 16.07.2012.

38. Schulte E. V. Process for minimization the deposition of materials in the ammonia liquor coolers in the coking of carbonaceous materials: pat. CA 1132071 A1 USA. Int. cl. C 10K1/18; filed 14.02.1979. issued 21.09.1982.

39. Yuke Z. Coke Oven Gas Primary Cooler Waste Heat Recovery and Utilization System: pat. CN 102911679 B China. Int. cl. C 10 B27/00; filed 13.11.2012. issued 08.01.2014.

40. Xiwen Z. A Kind of Three – stage Cooling Method of Coke Oven Gas for Heating and Bathing: pat. CN 101398263 A China. Int. cl. F 28 D7/00; filed 02.07.2008. issued 01.04.2009.

41. Bo C., Yandong L., Fengjun Y. Hot ammonia wash COG method beginning of cooler: pat. CN103589440 A China. Int. cl. C10K1/04; filed 16.08.2012. issued 19.02.2014.

42. Guangxian Q. Indirect two-stage primary cooling technology of coke-oven gas: pat. CN 1030784 A China. Int. cl. C10K1/04; filed 04.06.1988. issued 01.02.1989.

43. Xuanming H. A Kind of Primary Gas Cooler for Coke Oven: pat. CN 201031212 Y China. Int. cl. C 10 B27/00; filed 20.04.2007. issued 05.03.2008.

44. Jing L., Su-Li Z. New Coke Gas Cooling Technology: pat. CN 101760250 A China. Int. cl. C 10 K1/04; filed 28.12.2009. issued 30.06.2010.

45. Fang Z., Changyi Z., Wang Z., Shaoming L., Hung D. Method for eliminating naphthalene in high-temperature coke-oven gas: pat. CN 103122261 B China. Int. cl. C10 K1/04; filed 25.02.2013. issued 19.02.2014.

46. Bi Z. Gas naphthalene washing process in primary-cooling working procedure of coke oven gas purification unit: pat. CN 101619243 (A) China. Int. cl. C 10K1/10; filed 29.07.2009. issued 06.01.2010.

47. Jian Z. J., Weigang W. Condensation spraying device of primary cooler: pat. CN 201660610 U China. Int. cl. C 10K 1/4; filed 01.12.2009. issued 01.12.2010.

48. Guoliang L., Yongkui L., Love L. Z., Yuanshun W., Yuhui L. Gas primary-cooler condensed liquid self-flow discharging device: pat. CN 201442932 U China. Int. cl. C 10K1/04; filed 25.05.2009. issued 28.04.2010.

49. Zhanxian G. Device improving condensate quality of lower segment groove of transverse tube primary cooler: pat. CN 201793537 U China. Int. cl. C 10K1/06; filed 08.08.2010. issued 13.04.2011.

50. Пастернак А. А., Банников Л. П., Скрипченко Н. П., Клешня Г. Г. Требования к водосмоляной эмульсии как физико-химической системе в процессе первичного газового охлаждения коксового газа. Міжнародна конференція «Сучасна металургія: проблеми, завдання, рішення. Наука і виробництво». Дніпропетровськ : Герда, 2015. С. 214–217.

51. Пастернак А. А., Банников Л. П., Скрипченко Н. П., Клешня Г. Г. Повышение эффективности использования тепла коксового газа путем оптимизации состава эмульсии для промывки холодильника. Сборник трудов XXII Международной научно-практической конференции «Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и

ресурсосбережения». Х. : ГП «УкрНТЦ «Енергосталь», 2015. С. 165–166.

52. Fang Z., Changyi Z., Wang Z., Shaoming L., Hung D. Equipment for removing naphthalene in high-temperature coke-oven gas: pat. CN 203144358 U China. Int. cl. C 10K1/12; filed 25.02.2013. issued 21.08.2013.

53. Rossa F. Rinsing pre-coolers of coking plant involves using liquid phase produced from collecting main which has not been impinged with pre-cooler condensate: pat. DE 10139172 C1 Germany. Int. cl. C 10K1/04; filed 15.08.2001. issued 06.02.2003.

54. Rossa F., Schroeder H., Giertz H. J., Hein M. A method for the treatment of coke oven crude gas: pat. DE 10007503 A1 Germany. Int. cl. C 10K1/00; filed 18.02.2000. issued 06.08.2001.

55. Jun Y. Coke oven gas negative pressure naphthalene washing method and equipment: pat. CN103146439 (A) China. Int. cl. C 10K1/12; filed 18.12.2012. issued 12.06.2013.

56. Feng T. Device for cleaning naphthalene blockage of coking gas primary cooler and final cooling tower: pat. CN 101792677 (A) China. Int. cl. C 10B43/08; filed 07.11.2009. issued 04.08.2010.

57. Feng T., Li M. Coking coal gas primary cooler and final cooling tower naphthalene plugging clearing device: pat. CN 201545809 (U) China. Int. cl. C 10B43/08; filed 07.11.2009. issued 11.08.2010.

58. Пастернак А. А., Скрипченко Н. П., Клешня Г. Г., Банников Л. П. Пути совершенствования процесса первичного охлаждения коксового газа. Матеріали конференцій «Дні науки в ДонНТУ». Красноармійськ : «ДонНТУ», 2015. С. 266–269.

59. Wei A., Xiongwen Z., Changqing Y. Primary cooling process for coal gas: pat. CN 101608137 A China. Int. cl. C 10K1/02; filed 20.06.2008. issued 23.12.2009.

60. Guanghua W., Yanming W. Technological method for purifying coal oven gas and recovering chemical products: pat. CN 103589462 A China. Int. cl. C 07C15/24; filed 21.11.2013. issued 19.02.2014.

61. Figiel Z. Sposob obnizenia i stabilizacji amoniaku lotnego i zwiazanego w wodzie odbieralnikiem: pat. PL 217690 B1 Polska. Int. cl. C 02F 1/58; filed 12.04.2011. issued 29.08.2014.

62. Yunliang R. Equipment and process for producing light tar by controlling the QI value of tar: pat. CN 102504851 A China. Int. cl. C 10 K1/04; filed 03.11.2012. issued 20.06.2012.

63. Yonglin W., Jianhua Y., Fenglei X., Yongzhong C., Xingxiang W., Yucai D., Xiaoning Z., Zhenqing B. Method for dealing with deposited matter in coke oven gas pipe behind air blower: pat. CN 1958179 A China. Int. cl. B 08B9/027; filed 30.12.2005. issued 09.05.2007.

64. Song S. L. Naphthalene washing process in coke oven gas purification: pat. CN 102260541 A China. Int. cl. C 10 K1/04; filed 27.06.2011. issued 30.11.2011.

65. Ma Z. Process for coke oven gas purification: pat. CN 101570701 (A) China. Int. cl. C 10 K1/00; filed 04.05.2008. issued 04.11.2009.

66. Masaaki I. Method for cooling coke oven gas: pat. JPH 0673386 (A) Japan. Int. cl. C 10K1/06; filed 26.08.1992. issued 15.03.1994.

67. Смірнова А., Банніков Л., Пастернак О. Реологічні властивості кам'яновугільної смоли при розчиненні нафталіну. Збірка праць XII Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. м. Харків : Ексклюзив, 2016. С. 57.

68. Пастернак А. А., Банников Л. П., Скрипченко Н. П. Характеристика эмульсий на основе каменноугольной смолы для растворения отложений нафталина из коксового газа. Сборник трудов XXIV Международной научно-практической конференции «КАЗАНТИП–ЭКО–2016. Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения» X. : ГП «УкрНТЦ «Энергосталь», 2016. С.201–203.

69. Horak A., Raudensky M., Pohanka M., Bellerova H., Reichardt T. Research on cooling efficiencies of water, emulsion and oil. *Engineering Mechanics*. 2011. Vol. 18., No. 2. P. 81–89.

70. Hyung L. S. Cooling system of cokes oven gas using water spray: pat. KR1 00742960 (B1) Korea. Int. cl. C 10B39/04; filed 19.07.2007. issued 01.09.2006.

71. Банников Л. П., Шустиков В. И., Пастернак А. А., Скрипченко Н. П., Клешня Г. Г. Формирование, физико-химические свойства, возможности использования и интенсификация разрушения эмульсий на основе каменноугольной смолы и конденсата коксового газа. *Вуглехімічний журнал*. 2015. №. 3. С. 37–43.

72. Пастернак А. А., Скрипченко Н. П., Белонощенко В. В. Пути повышения эффективности первичного охлаждения коксового газа на ПАО "АКХЗ". *Вуглехімічний журнал*. 2015. №1. С.26–30.

73. Hugaboom D. A., Powers S. E. Recovery of Coal Tar and Creosote from Porous Media: The Influence of Wettability. *Ground Water Monitoring & Remediation*. 2002. № 22. P. 83– 90.

74. Maloka I. E., Hashim E. T., Ali A. A Correlation for Temperature Effect on Coal Tar Pitches and Refined Tars Viscosity. *Petroleum Science and Technology*. 2004. Vol. 22, No. 11–12. P. 1427–1433.

75. Shi Q., Zhang Z. X., Cao X. C., Gu K. Y. Measuring and analyzing on viscosity-temperature characteristic of high temperature coal tar. *Journal of China Coal Society*. Vol. 39, No. 11. 2014. P.2335–2339.

76. Cui D., Xu C., Chung K., Shi Q. Potential of Using Coal Tar as a Quenching Agent for Coal Gasification. *Energy Fuels*. 2015. Vol. 29, No. 11. P. 6964–6969.

77. Yu P. L., Fang M. X., Tang W., Luo Z. Y. Viscosity reduction of coal tar from fluidized bed pyrolysis. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2013. Vol. 41, No. 01. P. 26–32.

78. Pasternak A., Bannikov L., Smirnova A. Viscosity evaluation of the mixture of coal tars from collection main and primary cooler on the base of rheometer measurement and empirical formulas. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. Vol. 82, No. 4/1. P. 17–23.

79. Barranco F. T., Dawson H. E. Influence of aqueous pH on the interfacial properties of coal tar. *Environmental science technology*. 1999. No. 33. P. 1598–1603.

80. Пастернак А. А., Банников Л. П., Скрипченко Н. П., Бутко К. А. Определение поверхностной активности аммиачных экстрактов, полученных из смол газосборникового и холодильникового циклов. *Вуглехімічний журнал*. 2016. No. 5. С. 22–28.

81. Пастернак А. А., Андреев Н. Ю., Белонощенко В. П., Банников Л. П. Дисперсионный анализ надсмольных вод коксохимического производства. *Вуглехімічний журнал*. 2013. No. 5. С. 64–70.

82. Пастернак А. А., Клешня Г. Г., Лаврова О. Ю., Ковалев Е. Т., Банников Л. П. Причины получения каменноугольной смолы различного качества в цехах улавливания ПАО «АКХЗ». *Вуглехімічний журнал*. 2013. No. 5. С. 71–76.

83. Пастернак А. А., Смирнова А. В., Банников Л. П., Скрипченко Н. П., Клешня Г. Г. Исследование эмульгируемости конденсатов с целью корректировки состава промывки первичных газовых холодильников коксового газа. Матеріали XII Міжнародної конференції «Стратегія якості у промисловості і освіті». Дніпропетровськ–Варна, 2016. С. 217–219.

84. Bobra M. A. A study of water-in-oil emulsification. Environment Canada Manuscript Report EE-132. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.bsee.gov/Technology.../Oil.../120Az.

85. Nalco Japan KK. Stabilizer for W/O emulsion fuel and W/O emulsion fuel using the same: pat. JP 2011219675 (A) Japan. Int. cl. C 10L1/32; filed 04.12.2010. issued 04.11.2011.

86. Hill P. D. Method for fluidizing tars: pat. US 6245216 B1 USA. Int. cl. C10G 17/00; filed 20.02.1997. issued 12.06.2001.

87. Tramer A., Kosewska M., Wrobelska K., Winnicka G. Wpływ dodatku emulsji smolowo-wodnej na zmianę właściwości kokсотворczych węgla oraz jakość uzyskiwanych karbonizatow. *Karbo*. 2006. No. 4. P. 184–195.

88. Marx H. N. Composition and process for the protective treatment of wood: pat. 6348089 B1 USA. Int. cl. B27K 3/44; filed 06.10.2000. issued 19.02.2002.

89. Watkins J. B. Preservative composition: pat. 5098472 USA. Int. cl. C09D 5/14; filed 13.09.1990. issued 24.03.1992.

90. Fisher A. Emulsion suitable for wood preservation and process of wood preservation and product thereof: pat. 1836530 USA. Int. cl. C09D 5/14; filed 21.04.1928. issued 15.12.1931.

91. Пастернак А. А., Банников Л. П., Нестеренко С. В., Смирнова А. В. Получение прямых эмульсий на основе каменноугольной смолы. *Вуглехімічний журнал*. 2016. No. 2. С. 17–23.

92. Пастернак А. А., Банников Л. П., Скрипченко Н. П., Белонощенко В. П. Определение поглотительной способности водосмоляной эмульсии по отношению к нафталину. VIII Міжнародний науково-практичний форум «Донбас 2020: перспективи розвитку очима молодих вчених». Красноармійськ : «ДонНТУ», 2016. С. 149–152.

93. Пастернак О. О., Шустіков В. І. Розчинність нафталіну в прямий емульсії на основі кам'яновугільної смоли. Збірник тез доповідей VII Міжнародна науково-технічна конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2016. С. 119.

94. Пастернак А. А., Банников Л. П., Скрипченко Н. П., Клешня Г. Г. Способ снижения содержания смолистых веществ в коксовом газе в процессе его первичного охлаждения. Збірник матеріалів Всеукраїнської студентської наукової конференції «Наукова Україна». Дніпропетровськ : «SeKum Software», 2015. С. 257–258.

95. Пастернак А. А., Банников Л. П., Скрипченко Н. П., Нестеренко С. В., Смирнова А. В. Технологические принципы формирования прямых эмульсий с участием производных каменноугольной смолы. *Вуглехімічний журнал*. 2016. No. 1. С. 7–12.

96. Яцков М. В., Буденкова Н. М., Мисіна О. І. Фізична та колоїдна хімія. Рівне : НУВГП, 2016. 164 с.

97. Некрасов О. П., Веретенченко О. П. Поверхневі явища і дисперсні системи. Харків : НТУ «ХПІ», 2018. 112 с.

98. Мчедлов–Петросян М. О., Лебідь В. І., Глазкова В. М., Лебідь О. В. Колоїдна хімія : підручник. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012. 500 с.

99. Kong L. Characterization of mineral oil, coal tar and soil properties and investigation of mechanisms that affect coal tar entrapment in and removal from porous media [Electronic resource]. Mode of access: <https://smartech.gatech.edu/handle/1853/5093>.

100. Тесленко М. Г. Измерение угла смачивания по изображению. *Збірник наукових праць «Науковий вісник будівництва»*. 2015. No. 1. P. 79.

101. Zhmud B. Viscosity blending equations. *Lube Magazine*. 2014. Vol. 6, No. 121. P. 24–29.

102. Сергеев П. В., Билецкий В. С. Компьютерное моделирование технологических процессов переработки полезных ископаемых. Мариуполь : Восточный издательский дом, 2016. 119 с.

103. Михайлов Н. Ф., Зайченко В. М., Гончарова З. С. Изучение равновесия «жидкость–пар» в системе «нафталин–газосборниковая смола». *Вопросы технологии улавливания и переработки продуктов коксования*. 1976. № 5. С. 14–18.

104. Painmanakul P., Laoraddecha S., Prajaksoot P., Chawaloeshonsiya N., Khaodhiar S. Study of hydrophobic VOCs absorption mechanism in bubble column: bubble hydrodynamic parameters and mass transfer coefficients. *Separation science and technology*. 2006. Vol.48, No.13. P. 1963–1976.

105. Hariz R., Rio Sanz J. L., Mercier C., Valentin R., Dietrich N., Mouloungui Z., Herbrard G. Absorption of toluene by vegetable oil-water emulsion in scrubbing tower: experiments and modeling. *Chemical engineering science*. 2017. Vol. 157, No. 10. P. 264–271.

106. Linek V., Benes P. A study of the mechanism of gas absorption into oil-water emulsions. *Chemical Engineering Science*. 1976. Vol. 31. P. 1037–1046.

107. Cesario M.T., De Wit H. L., Tramer J., Beertink H. H. Dispersed organic solvent to enhance the overall gas/water mass transfer coefficient of apolar compounds in the biological waste-gas treatment. *Modeling and evaluation Biotechnological Progress*. 1997. Vol.13. P.399–407.

108. Friberg S. E., Zhang Z., Ganzuo L., Alkens P. A. Stability factor and vapor pressures in model fragrance emulsion system. *Journal of Cosmetic Science*. 1999. Vol. 50, No. 7-8. P. 203–219.

109. Брон Я. А., Сатановский С. Трубчатые агрегаты для перегонки каменноугольной смолы. Харьков : ГНТИЛЧЦМ, 1961. 232 с.

110. Wood L. J., Downer M. Viscosity/temperature equation for coal tar pitches and refined tars. *Journal of Applied Chemistry*. 1965. Vol. 15, No. 9. P. 431–438.

111. Pyshyev S., Grytsenko Yu., Bilushchak H., Pyshyeva R., Danyliv N. Production of Indene – coumarone Resins as Bitumen Modifiers. *Petroleum and Coal*. 2015. Vol 57, No. 4. P. 303–314.

112. Barnes H., Hutton J., Walter K. An Introduction to Rheology. Amsterdam : Elsevier, 1989. 200 p.

113. Cameron A., Mc. Ettles C. M. Basic lubrication theory. London : Ellis Horwood Ltd, 1981. 256 p.

114. Shaw M. T. Introduction to Polymer Rheology. New Jersey : Wiley, 2012. 416 p.

115. Pasternak A., Bannikov L., Smirnova A. Coal tar viscosity when dissolving coke oven gas deposits. *Chemistry & Chemical Technology*. 2016. No. 11. P. 125–130.

116. Viswanath D. S., Ghosh T. K., Prasad D. H., Dutt N. V., Rani K. Y. Viscosity of Liquids. Theory, Estimation and Data. Dordrecht : Springer, 2007. 660 p.

117. Кожухар В. Я., Усатюк І. І., Брем В. В., Єпутатов Ю. М. Фізична хімія. Одеса : ОП, 2021. 302 с.

118. . Wright K. Coke oven gas treatment: tar, liquor, ammonia. The coke oven managers' year-book. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.researchgate.net/file>.

119. F. Hui. Chemical additive for coke oven gas transportation system and preparation method thereof: pat. CN 104130806 A China. Int. cl. C 10K1/16; filed 01.08.2014. issued 05.11.2014.

120. Stafford M. L. Process for dissolving coke oven deposits comprising atomizing a composition containing N – methyl – 2 – pyrrolidone into the gas lines: pat. US 5225002 A USA. Int. cl. C 23 G5/036; filed 01.05.1992. issued 06.07.1993.

121. Ковалев Е. Т. Научные основы и технология переработки высококипящих фракций каменноугольной смолы с получением полициклических углеводородов. Харьков : Контраст, 2001. 216 с.

122. Benzene Emissions from Coke By – product Recovery Plants, Background Information for Proposed Standards: Environmental Impact Statement [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://books.google.com.ua/books>.

123. Зменшення експлуатаційних витрат на обслуговування газових трактів та обладнання в цехах уловлювання за рахунок оптимізації процесів первинного охолодження коксового газу: Отчет по НИР / Укр. гос. научн. иссл. ин – т «УХИН». – № ГР 0116U006181. – Харьков, 2016. – 52 с.

124. Розробка варіантів сіркоочисних установок для реконструкції діючих вакуум – карбонатних сіркоочисток пат «АКХЗ» з видачею технологічного завдання на проектування: Отчет по НИР / Укр. гос. научн. иссл. ин – т «УХИН». – № ГР 0115U003889. – Харьков, 2015. – 96 с.

Наукове видання

БАННІКОВ Леонід Петрович
МІРОШНИЧЕНКО Денис Вікторович
БОРИСЕНКО Олександр Людвинович

**ПЕРВИННЕ ОХОЛОДЖЕННЯ КОКСОВОГО ГАЗУ В УМОВАХ
РОЗШИРЕННЯ СИРОВИННОЇ БАЗИ**

Відповідальний за випуск Банніков Л. П.

В авторській редакції

Видавничий центр НТУ «ХПІ». 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017 р.

Електронне видання