

Ю.В. ПУЛЬНИКОВА, ДонНТУ,

І.Г. КРУТЬКО, канд. техн. наук, ДонНТУ, Донецьк

ХАРАКТЕРИСТИКА КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИХ ВОДНИХ ЕМУЛЬСІЙ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПРОЛІЗУ ВУГІЛЬНОЇ ШИХТИ

Встановлено фракційний склад смолистих речовин в аміачних водах процесу коксування вугілля. Показано, смолиста дисперсна фаза складається переважно з ароматичних вуглеводнів, які суттєво впливають на стійкість кам'яновугільних емульсій.

Tar materials fractional composition was identified in ammonium waters of coal coking process. It is shown that tarry disperse phase consists mainly of aromatic hydrocarbons that have a significant influence on stability of water coal emulsions.

Під час коксування вугілля виділяється велика кількість водяної пари. При охолодженні коксового газу до 30 °С більша частина цієї пари (95 – 120 кг/год) конденсується з утворенням надсмольної води та конденсату первинних газових холодильників (ПГХ).

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

Хімічний склад дисперсійного середовища (водної фази) характеризується вмістом аміаку загального і леткого, кислот, основ – приблизний солевміст складає 35 – 45 г/л. Дисперсна (смолиста) фаза містить смоли, легкі масла, нафталін (вміст смол та масел – 300 – 2200 мг/л) [2]. Аміачна вода – це конденсат ПГХ, що пройшов стадію очищення шляхом відстоювання, але й вона містить значну кількість смол та масел.

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

Для очищення стічних вод від диспергованих смол та масел використовують методи: відстоювання, центрифугування, флотажію та ін.

Вибір методу очищення аміачних вод від смол та масел (далі – смолистих речовин) визначається розмірами часток, тобто дисперсністю водосмоляної емульсії. Для повного уявлення про дисперсність провели дисперсійний аналіз, що здійснюється седиментаційним методом. Седиментаційний аналіз аміачних вод оснований на залежності розмірів часток від швидкості їх осідання під дією сили тяжіння.

За допомогою седиментаційного аналізу визначили фракційний склад домішок смолистих речовин (табл. 1 та табл. 2).

Таблиця 1

Фракційний склад смол в конденсаті ПГХ

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

Таблиця 2

Фракційний склад смол в аміачній воді

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

Найбільш забрудненим є конденсат ПГХ (вміст важкої смолки – часток діаметром > 20 мкм – складає 73 – 93,5 %).

Такі частки доволі легко осідають у відстійниках. Вміст часток, які утворюють емульсії та які важко осадити (легка смолка, що за наявності ПАР пі-

діймається на поверхню, та фракція 0 – 20 мкм) складають відповідно 1,6 – 17,1 % та 4,9 – 9,9 % (99 – 148 мг/л).

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

З точки зору руйнування емульсій, нас найбільш цікавить фракція 0 – 20 мкм. Тому з метою визначення домінуючих часток в цій фракції був виконаний її дисперсійний аналіз (табл. 3 та табл. 4).

Таблиця 3

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

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

Таблиця 4

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

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

За даними були побудовані інтегральні та диференційні криві розподілу за розмірами часток, з яких виходить, що в конденсаті ПГХ домінують частки розміром 2 – 4 мкм та 6 – 8 мкм; в аміачній воді – 2 – 5 мкм та 7 – 9 мкм.

Таким чином, конденсат ПГХ та аміачна вода є дуже заемульгованими.

Досліджувані емульсії є полідисперсними стабільними системами, тобто складаються з часток різних розмірів. Аміачні води мають високу дисперсність, а вона відіграє чи не найважливішу роль у швидкості розділення емульсій. Наявність великої кількості малих часток означає низьку швидкість їх осідання. Для збільшення ефективності осідання необхідно мати частки розміром > 20 мкм.

Визначення компонентного складу смолистої фази аміачних вод також має велике значення. Від складу дисперсної смолистої фази залежать властивості емульсії (перш за все, стійкість та можливість руйнування). А очищення стічних вод неможливе без видалення смолистої дисперсної фази.

Кількість смолистих речовин в аміачних водах визначали екстракційним методом [4, 5]. Сутність полягає в екстракції смолистих речовин з води розчином CCl_4 та вимірюванні оптичної щільності отриманого екстракту.

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

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

Якщо порівняти склад смолистої фази надсмольної води та конденсату ПГХ, то компонентний склад їх однаковий. Відмінність у кількості компонентів. В конденсаті ПГХ більше бензолу та гомологів (42,8 % проти 38,7 %). В надсмольній воді – нафталіну та гомологів (32,2 % проти 14,8 %).

Визначення смолистих речовин в надсмольній воді екстракційним методом показало, що він занижує результат. Їх кількість в 2 – 3 рази менше кількості, визначеної за допомогою хроматографічного методу.

Дисперсійне середовище – аміачна вода – має поверхневий натяг при $20\text{ }^\circ\text{C}$ – 66 ерг/см^2 , при $80\text{ }^\circ\text{C}$ – 59 ерг/см^2 . Ароматичні вуглеводні мають низький поверхневий натяг: бензол та його гомологи ($20\text{ }^\circ\text{C}$) – $28 - 30\text{ ерг/см}^2$, при $80\text{ }^\circ\text{C}$ – $20 - 22\text{ ерг/см}^2$; нафталін при $80\text{ }^\circ\text{C}$ – 32 ерг/см^2 [4]. Чим менше поверхневий натяг, тим ближче система до термодинамічно стійкої.

Агрегативна стійкість водних кам'яновугільних емульсій забезпечується кількома факторами одночасно. Висока стійкість таких емульсій спостерігається при сукупності дії термодинамічних та кінетичних факторів, коли наряду зі зниженням міжфазного натягу проявляються структурно-механічні властивості прошарків між частинками.

Висновки. Таким чином, розглянення аміачних вод як кам'яновугільних водних емульсій та вивчення їх характеристик є вихідним пунктом для підбору матеріалів та апаратури для укрупнення часток смол та масел з метою їх легшого осадження у відстійниках.

Перелік літератури: **1.** Гребенюк А.Ф. Улавливание химических продуктов коксования / [А.Ф. Гребенюк, В.И. Коробчанский, Г.А. Власо., С.И. Кауфман]. – Донецк: Восточный издательский дом, 2002. – 228 с. **2.** Крутько И.Г. Очистка аммиачных вод от примесей диспергированных смол и масел [И.Г. Крутько, Е.Р. Кузнецов, А.В. Киричук и др.] // Кокс и химия. – 1999. – № 12. – С. 32 – 34. **3.** Небольсина Л.А. Состояние и перспективы очистки сточных вод коксохимических предприятий от эмульгированных масел / [Л.А. Небольсина, О.Г. Передерий, Г.Д. Харлампович, Е.К. Дербышева] // Кокс и химия – 1985. – № 10. – С. 28 – 30. **4.** Лавров И.С. Практикум по коллоидной химии / И.С. Лавров. – М.: Высшая школа, 1983. – 216 с. **5.** Столяров Б.В. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии / Б.В. Столяров, И.М. Савинов, А.Г. Виттенберг. – Л.: Химия, 1979. – 286 с.

Надійшла до редколегії 22.03.10