

МІНІСТЕРСТВО ЕКОНОМІЧНОГО РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ
ВУГЛЕХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ (УХІН)»

Пастернак Олександр Олександрович



УДК: 66.092.89:665.94

**УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОХОЛОДЖЕННЯ КОКСОВОГО
ГАЗУ ДИСПЕРСНИМИ СМОЛО– ВОДО– КОНДЕНСАТНИМИ
СУМІШАМИ**

Спеціальність 05.17.07 – хімічна технологія палива
і паливно-мастильних матеріалів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків-2018

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Державному підприємстві «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН), Міністерства економічного розвитку і торгівлі України

НАУКОВИЙ КЕРІВНИК: кандидат технічних наук
Банніков Леонід Петрович,
Державне підприємство
«Український державний науково-
дослідний вуглехімічний інститут
(УХІН)», м. Харків,
завідуючий хімічним відділом

ОФІЦІЙНІ ОПОНЕНТИ: доктор технічних наук, професор
Барський Вадим Давидович,
професор кафедри процесів, апаратів та
загальної хімічної технології ДВНЗ
«Український державний хіміко-
технологічний університет» МОН України,
м. Дніпро;

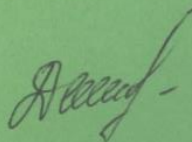
кандидат технічних наук, старший
науковий співробітник
Крутько Ірина Григорівна,
доцент кафедри хімічної технології палива
ДВНЗ «Донецький національний технічний
університет» МОН України,
м. Покровськ.

Захист відбудеться «24» Травня 2018 р. об 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.822.01 в ДП «УХІН» за адресою: 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці ДП «УХІН», за адресою: 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7.

Автореферат розісланий «23» квітня 2018 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 64.822.01 к.т.н.



Н.А. Десна

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сучасна вугільна сировинна база коксохімічних підприємств України носить міжбасейновий характер, причому частка вітчизняного вугілля за останні п'ять років скоротилася майже вдвічі за рахунок імпорту з Канади, Австралії, США та ін. країн. Зміни сировинної бази коксування, а також адаптація в Україні ряду певних європейських нормативів та стандартів зумовили суттєві зміни деяких властивостей та складу летючих продуктів коксування. Підвищення інтенсивності парової інжекції з метою дотримання жорстких екологічних вимог по скороченню емісії забруднюючих речовин при завантаженні коксових печей видозмінює теплофізичні та інші властивості коксового газу, а заходи щодо підвищення ступеня готовності коксу супроводжуються змінами виходу коксового газу і ступеню піролізованості кам'яновугільної смоли. Характерними наслідками поточної ситуації є коливання складу та обсягів охолоджуваного газу і його тепловмісту в умовах варіації обсягів виробництва, а також зниження густини і в'язкості кам'яновугільної смоли, що відмічається на більшості коксохімічних підприємств. Наведені вище обставини вплинули на характер фізико-хімічних процесів, що протікають на стадії первинного охолодження парогазових продуктів коксування.

Незважаючи на постійне вдосконалення технологічних прийомів уловлювання хімічних продуктів коксування і зростаюче розмаїття технологічного обладнання хімічного крила коксохімічного виробництва (КХВ), первинний газовий холодильник (ПГХ) з горизонтальними трубами застосовується практично у всіх вітчизняних і деяких зарубіжних технологіях. У зв'язку з переходом на експлуатацію замкнених оборотних систем водопостачання і необхідністю дотримання жорстких вимог щодо якості оборотної води, особливо актуальним є питання розробки та впровадження способів зниження гідравлічного опору ПГХ газовому потоку та зниження термічного опору поверхні теплопередачі у газовому просторі ПГХ. Однією з основних причин збільшення гідравлічного та термічного опору первинних холодильників є кристалічний нафталін і смолисті речовини, які виділяються з газу, який охолоджується, і відкладаються на внутрішніх поверхнях апаратури газового тракту. Для боротьби з цим негативним явищем шляхом розчинення відкладень в міжтрубному просторі ПГХ застосовується так звана «емульсія» (практично – механічна суміш) на основі кам'яновугільної смоли і водяного конденсату. Але на практиці мають місце вуглеводневі відкладення в міжтрубному просторі, які призводять до зростання гідравлічного та термічного опору ПГХ з боку руху коксового газу, особливо у холодних секціях.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась на підставі тематичного плану робіт ДП «УХІН» у 2015-2017 рр.: «Розробка варіантів сіркоочисних установок для реконструкції діючих вакуум-карбонатних сіркоочисток ПАТ «АКХЗ» з видачею технологічного завдання на проектування», договір з ПАТ «АКХЗ» 2015 р., (ДР № 0115U003889); «Зменшення експлуатаційних витрат на обслуговування

газових трактів та обладнання в цехах уловлювання за рахунок оптимізації процесів первинного охолодження коксового газу», договір з ПРАТ «АКХЗ» 2016 р. (ДР № 0116U006181); «Дослідження та розробка технічних рішень щодо запобігання негативного впливу процесу поділу смоли на газозбірникову та холодильникову на режим роботи відділення конденсації ЦУ-1», договір з ПРАТ «АКХЗ» 2017 р. (ДР № 0117U005042). У першій роботі дисертант був керівником етапу «Розробка способів зниження вмісту нафталіну в коксовому газі з метою підвищення якості поглинального розчину», в інших – співкерівником.

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є теоретичні та експериментальні дослідження, спрямовані на вдосконалення технологічного процесу непрямого первинного охолодження коксового газу поверхневим теплообміном без внесення конструктивних змін в існуюче обладнання.

До задач дослідження входило:

- наукове обґрунтування технологічних параметрів формування рідинно-рухливої гетерогенної фізико-хімічної системи для розчинення відкладень в міжтрубному просторі ПГХ з горизонтальними трубами;

- оцінка фізико-хімічних властивостей, насамперед реологічних характеристик, розчинної і абсорбційної спроможності кам'яновугільних смол, що виділяються на різних стадіях конденсації хімічних продуктів КХВ, а також їх сумішей, і водних емульсій на їх основі;

- дослідження і розробка процесів формування гетерогенних систем на основі води і кам'яновугільних смол, що мають оптимальні властивості з точки зору розчинення нафталіну, в тому числі із застосуванням емульгаторів.

Об'єкт дослідження – процес непрямого охолодження коксового газу з використанням смоло– водо– конденсатних сумішей.

Предмет дослідження – гетерогенна рідинно-рухлива система з конденсатів коксового газу різного ступеня дисперсності; її формування, реологічні, абсорбційні, розчинні та поверхневі властивості.

Методи дослідження. Теоретичні: прогноз в'язкості суміші рідин згідно існуючих емпіричних рівнянь; експериментальні: хроматографічний аналіз, реометричний аналіз із застосуванням ротаційного віскозиметра Brookfield DV2T, визначення поверхневого натягу на міжфазній поверхні із застосуванням стандартного сталагмометра СТ-2, вимір крайового кута змочування на базі цифрової мікрозйомки і обробка даних із застосуванням програмного забезпечення TopView, визначення характеристик емульсій згідно методикам РД 34.44.215-96, стандартні (відповідно до нормативних документів) методи аналізу властивостей кам'яновугільної смоли і надсмольної води.

Наукова новизна отриманих результатів.

Вперше показано, що для розчинення кристалічного нафталіну в умовах первинного охолодження коксового газу емульсія прямого типу має суттєві переваги у порівнянні з механічною сумішшю конденсатів смоли та води, характеризується більш високим ступенем питомого поглинання і

розчинення нафталіну в порівнянні з кам'яновугільної смолою за рахунок більш низької в'язкості поглинача.

Вперше доведено, що для утворення промивної емульсії прямого типу на основі кам'яновугільної смоли і водного конденсату коксового газу доцільно використовувати емульгатор на основі фенолів, але для підвищення його спорідненості до водного конденсату використовувати лужний розчин фенолятів натрію, одержаний, наприклад, від знефенолювання поглинальної фракції.

Вперше 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 запобігати змішуванню середовищ в інтервалі температур 50-70 °С при вмісті смоли в суміші вище 40 %.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблена і випробувана в промислових умовах ПРАТ «АКХЗ» технологічна схема промивання міжтрубного газового простору ПГХ водосмоляною емульсією прямого типу зі зниженням вмісту смолистих речовин у газі після ПГХ до 0,3 г/м³ і нафталіну до 0,4 г/м³, що сприяє зменшенню гідравлічного опору газової частини ПГХ нижче 500 Па.

Розроблений оптимальний склад емульсії та спосіб розчинення відкладень нафталіну може використовуватись для мобілізації (надання рухливості) та транспорту відкладень коксового газу, у процесах періодичного промивання обладнання та ємностей, тощо.

За результатами досліджень отримано патент України на корисну модель № UA 120022 U від 25.10.17 (заявка № u 2017 02062 від 03.03.17).

Особистий внесок здобувача. Автор спільно з керівником висунув гіпотезу про те, що різний температурний інтервал конденсації летких продуктів коксування, умови їх обробки, а також відповідна ступінь дисперсності суміші дозволять утворити промивну рідину для міжтрубного простору ПГХ з необхідним комплексом технологічних властивостей. Всі роботи, пов'язані з проведенням розрахунків, обробкою отриманих результатів, виконані безпосередньо здобувачем. Формулювання мети і методів дослідження і обговорення отриманих результатів виконувалися автором спільно з керівником роботи.

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на:

– науково-технічної конференції **Koksownictwo 2015**. «Washing emulsion for primary coke oven gas cooler» (Карпач, 2015 р.);

– міжнародній конференції **Сучасна металургія: проблеми, завдання, рішення. Наука і виробництво**. «Требования к водосмоляной эмульсии как физико-химической системе в процессе первичного газового охлаждения коксового газа» (Днепропетровск, 2015 г.);

– XXII Міжнародної науково-практичної конференції **КАЗАНТИП-ЭКО-2015. Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения**. «Повышение

ефективності використання тепла коксового газу путем оптимізації складу емульсії для промивки холодильника» (Харьков, 2015 г.);

– наукової конференції **Дні науки в ДонНТУ** «Пути совершенствования процесса первичного охлаждения коксового газа» (Красноармейск, 2015 г.);

– XI Міжнародної конференції **Стратегія якості у промисловості і освіті** «Экспериментальная проверка влияния качества смолы на процесс промывки газового пространства первичных газовых холодильников» (Днепропетровск-Варна, 2015 г.);

– VIII Міжнародному науково-практичному форумі **Донбас 2020: перспективи розвитку очима молодих вчених** «Определение поглотительной способности водосмоляной эмульсии по отношению к нафталину» (Красноармейск, 2016 г.);

– VII Міжнародної науково-технічної конференції **Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості** «Розчинність нафталину в прямій емульсії на основі кам'яновугільної смоли» (Львів, 2016 р.);

– XII Міжнародної конференції **Стратегія якості у промисловості і освіті** «Исследование эмульгируемости конденсатов с целью корректировки состава промывки первичных газовых холодильников коксового газа» (Днепропетровск-Варна, 2016 г.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 12 наукових праць у фахових журналах, 11 тез доповідей, одержано патент України на корисну модель.

Структура й об'єм дисертації. Повний обсяг дисертації становить 175 сторінок, у тому числі 29 рисунків за текстом, 45 таблиць за текстом, 3 додатка на 21 сторінках, 150 найменувань використаних літературних джерел на 22 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі наведено загальну характеристику роботи, обґрунтовано актуальність теми, сформульовані мета та основні завдання роботи, визначено об'єкт, предмет і методи досліджень, висвітлено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів дисертації, а також її апробацію.

У першому розділі здійснено критичний аналіз літератури з питань напрямів вдосконалення процесу первинного охолодження коксового газу, що в найближчій перспективі розвитку процесів уловлювання хімічних продуктів коксування залишиться важливою технологічною стадією, яка визначає якість газу на всіх наступних етапах його переробки. Зрошення ПГХ сумішшю конденсату смоли і води є загальноприйнятим технологічним прийомом, однак схеми приготування і подачі такої суміші відрізняються надзвичайною різноманітністю, причому до теперішнього часу не відпала необхідність в їх вдосконаленні. Очевидно, що це свідчить о складності та сукупності фізико-хімічних процесів, що відбуваються при промиванні газової частини апарату, а саме: теплопередачі, абсорбції нафталину, розчинення вуглеводневих відкладень комплексного складу, конденсації

парів смоли і води, сублімації нафталіну, утворення і руйнування емульсій, утворення і руйнування туману і аерозолів та ін., які протікають в певних гідродинамічних умовах.

Коливання режимів коксування і марочного складу кам'яновугільних шихт позначаються, в кінцевому рахунку, і на поверхневих властивостях смоли, а також змінюють її в'язкість, молекулярну масу і поверхневий натяг. Кількість та якісні зміни твердих дисперсних частинок, які уносяться з коксових камер, впливають на характер стабілізації водо-смоляних емульсій.

Індивідуальність поверхневих властивостей кам'яновугільних смол в кожному разі не може бути однозначно визначена сукупністю типових показників якості товарної смоли (густина, вміст золи і води, нерозчинних речовин в толуолі і хіноліні). У той же час, проектні та регламентні вимоги до якості промивної рідини, яка застосовується для зрошення ПГХ, обумовлені тільки вмістом смоли. Тому, існуючі вимоги до формування властивостей фізико-хімічної системи, що використовується в якості промивної рідини, вельми обмежені і не дозволяють забезпечити оптимальний режим промивання первинного газового холодильника. Тому є необхідність створення наукових принципів отримання емульсій на основі конденсатів коксового газу з комплексом формування технологічних властивостей промивної рідини газового простору ПГХ.

У другому розділі сформульовано та 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 вирішуються за допомогою стандартних і спеціально розроблених методик. Визначення динаміки розчинення нафталіну у досліджуваних середовищах проводили на спеціально виготовленій установці для визначення швидкості розчинення нафталіну ваговим методом. Для загальної перевірки запропонованих удосконалень технологічного процесу проведено випробування на існуючій установці ЦУ-1 ПРАТ «АКХЗ».

У третьому розділі наведено матеріали досліджень процесу розчинної та поглинальної здатності промивних рідин по відношенню, відповідно, до кристалічного та пароподібного нафталіну.

Існуюча система, що застосовується для зрошення ПГХ, сформована на основі смоли, яка вміщує воду (суцільною фазою є смола). Розчинна здатність смоли по відношенню до нафталіну розраховується згідно рівняння Шредера – Ле Шательє. Згідно з існуючими уявленнями, у разі зворотних емульсій, абсорбційна спроможність до органічних летючих компонентів буде погіршуватися в порівнянні з чистим розчинником. З цієї точки зору являє інтерес дослідження впливу на розчинну та абсорбційну здатності поглинача (смоли) при якісній зміні принципу формування емульсії, при якому суцільною фазою буде вода, а розподіленою – кам'яновугільна смола.

Формування прямих емульсій найчастіше відбувається з використанням емульгаторів, важливою властивістю котрих є розчинність в

обох фазах. Для формування прямої нев'язкої емульсії необхідно, щоб емульгатор переважно був розчинний в суцільній фазі (воді). Такі властивості можуть мати присутні у смолі і в водному конденсаті кам'яновугільні феноли, але для посилення розчинності їх у воді більш доцільне використання у вигляді солей натрію. У якості емульгатора обрали водний розчин, який був отриманий від лужної промивки поглинального масла. Дослідження динаміки розчинення нафталіну у кам'яновугільній смолі, у розчині власне фенолятів натрію і у досліджуваному зразку емульсії «смола у воді» проводили на спеціально виготовленій установці для визначення швидкості розчинення нафталіну ваговим методом.

Кам'яновугільна смола є найбільш поширеним розчинником нафталіну, а розчинні здатності водного розчину фенолятів мало ймовірні. Пряма емульсія була виготовлена по рецептурі: смола – 40 %, розчин фенолятів – 10 %, вода – 50 %. Результати представлені на рис. 1.

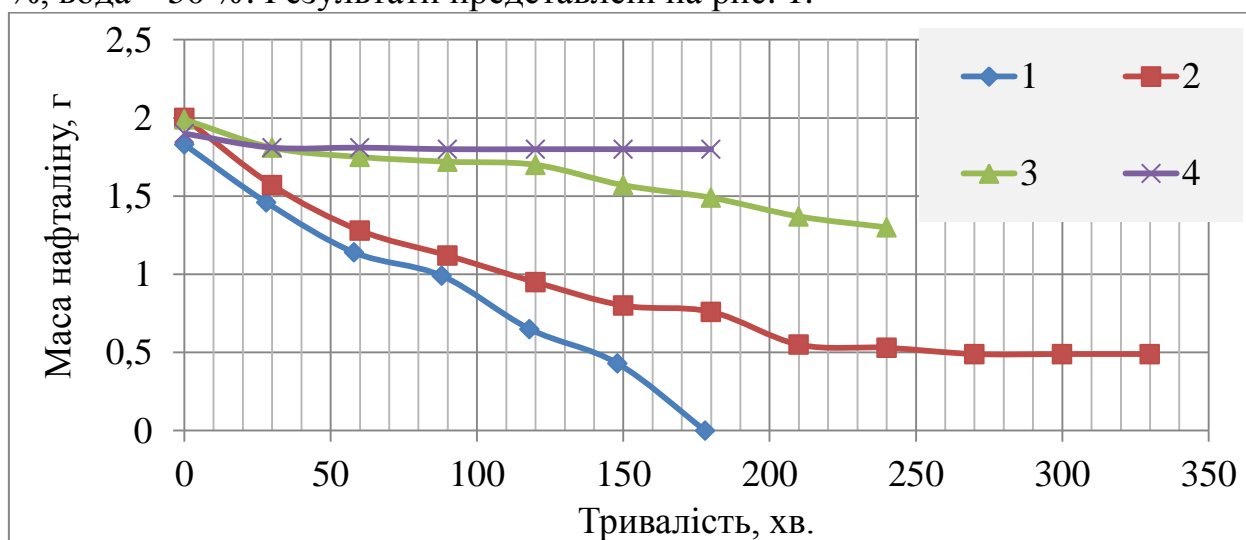


Рис. 1 Ізотерми розчинення кристалічного нафталіну в середовищі кам'яновугільної смоли, розчину фенолятів натрію і в емульсії прямого типу: 1 – смола (50 °C), 2 – емульсія (60 °C); 3 – емульсія 50 °C), 4 – феноляти натрію (60 °C)

Експериментальні дослідження показали, що розчинні властивості прямої емульсії в порівнянні з чистою смолою погіршуються, в перерахунку на всю масу рідини, але не на її органічну частину. Питома розчинна здатність власне смоли по відношенню до кристалічного нафталіну в складі прямої емульсії підвищується.

Оцінка абсорбційних властивостей емульсії проводилася за допомогою спеціально розробленої лабораторної установки. Склад прямих емульсій для визначення поглинальної здатності наведено у табл. 1, результати представлені на рис. 2.

Результати показали, що при абсорбції власне смолою швидкість поглинання нафталіну найбільш висока, так як в даному випадку має місце максимальна міжфазна поверхня масопереносу. Таким чином, смола має певну перевагу щодо абсорбційної спроможності в порівнянні з емульсією, якщо розглядати поглинальну здатність на масу всього поглинача. При

абсорбції парів нафталіну емульсією, поверхня масопереносу є поверхнею дисперсних частинок смоли.

Таблиця 1
Склад прямих емульсій

Вміст за масою, %	Емульсії		
	1	2	3
Води	60	50	40
Смоли	30	40	50
Розчину фенолятів натрію	10	10	10

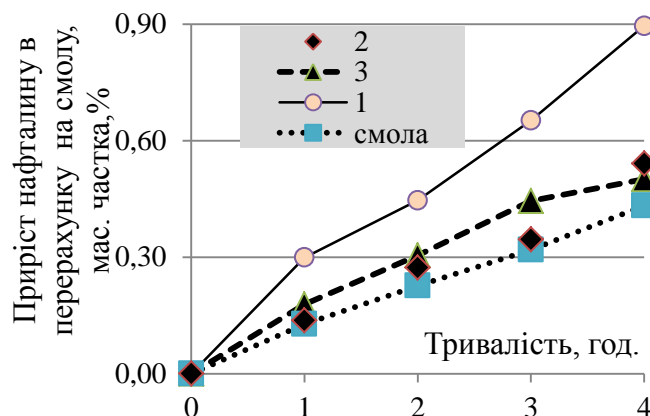


Рис. 2 Результати визначення поглинальної здатності при 57 °C (номер емульсії згідно табл. 1)

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 поліпшенням процесу дифузії, так як при поглинанні пароподібного нафталіну смолою (або емульсіями), фактором, що лімітує процес, є опір рідинної фази.

У четвертому розділі наведені результати досліджень реологічних властивостей промивної рідини при охолодженні коксового газу.

Чим менш в'язкою буде рідинна гетерогенна система, тим більш рівномірно вона буде розподілятися по зовнішній 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: використання підігрівачів смоло-конденсатної суміші перед подачею на промивку газового простору ПГХ; розрідження органічними розчинниками (смолою ПГХ, поглинальним маслом і ін.); створення на основі смоли рідинної однорідної дисперсної системи (завдання цього дослідження). З метою встановлення параметрів комплексу процесів первинного охолодження сучасного КХВ необхідно доповнити існуючі дослідження реологічними характеристиками смол, одержуваних до того ж на основі переважно імпоротної вугільної сировинної бази з урахуванням умов коксування. 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. Також необхідно оцінити придатність існуючих формул розрахунку в'язкості продуктів нафтопереробки для прогнозування в'язкості суміші кам'яновугільних смол.

Керуючись значенням промислового співвідношення смол, до газозбірникової смоли додавали від 5 до 60 % холодильникової смоли. В

результаті реометричних вимірювань, отримали величини динамічної в'язкості смол і їх сумішей.

Залежність в'язкості суміші від співвідношення газозбірникової і холодильникової смол нелінійна. 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.

Для оцінки в'язкості суміші рідин застосовують різні прогностичні формули, в даний час найбільш відомим методом прогнозування є рівняння Рефутаса, у основу котрого покладено визначення індексів змішування компонентів. Ці індекси, на відміну від результатів безпосередніх вимірювань, підкоряються правилу адитивності. Отриманий в результаті розрахунку індекс суміші рідин перетворюється в в'язкість суміші:

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

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

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 (3):

$$\mu_{1,2} = \exp\left(\exp\left(\frac{A_{1,2} - 10,975}{14,534}\right)\right) - 0,8. \quad (3).$$

На рис. 3 наведено тип експериментально отриманої кривої і розрахункова крива в'язкості (за рівнянням 3) сумішей смол газозбірникового і холодильникового циклів для температури, при якій спостерігалась максимальна відмінність від ідеальності (55 °С).

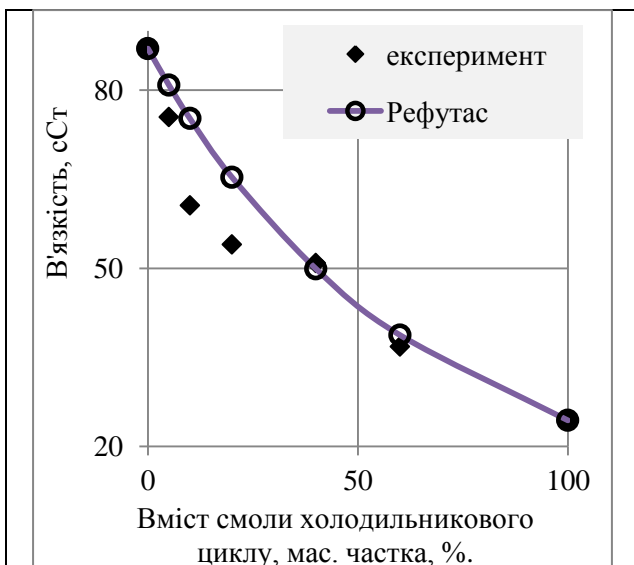


Рис. 3 Розрахункові та експериментальні значення в'язкості суміші смол

Наведені дані показують, що при додаванні 5-20 % холодильникової смоли у газозбірникову, спостерігаються значні відхилення значень в'язкості від лінійності. Такий S-подібний тип залежності характерний для систем з високо-полярними сполуками з сильними орієнтаційними зв'язками.

Виявлене аномальне зниження в'язкості при додаванні 5-20 % мас. холодильникової смоли до газозбірникової, ймовірно, відповідає величині добавки, при якій відбувається руйнування і розчинення надмолекулярної структури, що склалася. Смола з такою добавкою нафталіну 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.

Для контролю зміни в'язкості смоли при розчиненні ароматичних вуглеводнів, що утворюють відкладення при охолодженні і конденсації коксового газу необхідно виявити залежності в'язкості смоли від кількості розчинених відкладень, що дозволить прогнозувати реологічні характеристики рідкої фази в процесі промивки газової апаратури. Як добавки використовували кристалічні нафталін і антрацен. Результати вимірювань в'язкості смоли з добавками представлені в табл. 2, 3.

Таблиця 2

В'язкість кам'яновугільної смоли при додаванні нафталіну

Добавка нафталіну, г/100 г смоли	В'язкість (сПз) смоли при температурі, °С			
	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 3

В'язкість кам'яновугільної смоли при додаванні антрацену

Добавка антрацену, г/100 г смоли	В'язкість (сПз) смоли при температурі, °С			
	50	60	70	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

У міру добавки нафталіну, в'язкість смоли, виявляється, знижується, а нахил кривої залежності в'язкості від температури в інтервалі 50-60 °С 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 °С зі збільшенням кількості добавки, що є характерно для важких смол і нафти. Можна стверджувати, що причиною підвищення в'язкості смоли є присутність конденсованих багатоядерних ароматичних речовин.

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.

Зниження в'язкості смоли при розчиненні нафталіну може бути використане для підвищення плинності менш текучої газозбірничкової смоли. Зрошення газозбірничковою смолою з метою розчинення вуглеводневих відкладень з підвищеним вмістом антрацену (як індикатора вмісту поліконденсованих ароматичних вуглеводнів у смолах), погіршить загальні реологічні властивості смоли, і зробить промивку газового простору холодильника неефективною.

Цікавою є оцінка в'язкості емульсії типу «вода в кам'яновугільної смоли» з різним вмістом водної фази. В'язкість вимірювалася в інтервалі температур 40-60 °С ротаційним віскозиметром при швидкості зсуву 186 сек⁻¹. Результати представлені на рис. 4.

В'язкість зворотної емульсії зі збільшенням вмісту води зростає, при температурі 60 °С залежність близька до лінійної. Зі зниженням температури залежність в'язкості емульсії від вмісту води істотно відхиляється від лінійності, що призводить до різкого зростання в'язкості обводнених емульсій. Це негативно позначається на розподілі емульсії в об'ємі газового простору ПГХ у нижній секції, і знижує інтенсивність теплопередачі через формування значного вуглеводневого шару на зовнішній поверхні трубочатки.

Застосування прямої емульсії, тобто «смола у воді», з цієї точки зору, більш доцільно, так як в'язкість прямої емульсії в більшій мірі визначається в'язкістю суцільної фази (води). Така фізико-хімічна система перекачується з меншими енергетичними затратами, ефективніше диспергується і не знижує коефіцієнт теплопередачі при формуванні плівки на зовнішній поверхні труб.

Результати вимірювання в'язкості прямої емульсії наведені на рис. 5. Пряма емульсія на основі фенолятів натрію має настільки низьку в'язкість, що визначення виконали при 19-25 °С. Швидкість зсуву складала 181,4 с⁻¹.

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.

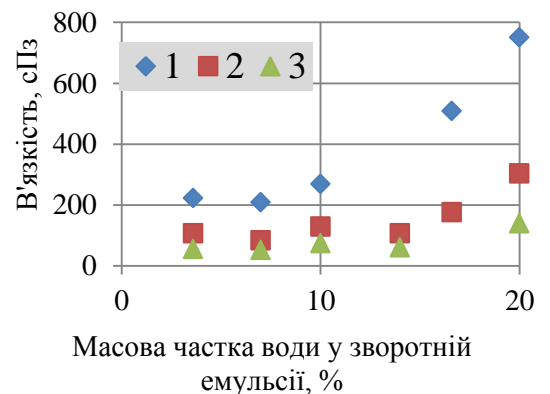


Рис. 4 Залежність в'язкості емульсії «вода в смоли» від вмісту води при температурах: 1 – 40 °С; 2 – 50 °С; 3 – 60 °С.

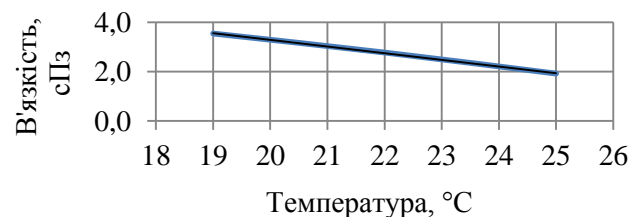


Рис. 5 Залежність в'язкості прямої емульсії від температури

П'ятий розділ присвячений принципам формування промивної рідини для промивання міжтрубного простору.

Аналіз розподілу компонентів по висоті ПГХ вказує на наявність зони охолодження від ~ 60 до 30 °С, в якій відсутня крапельна смола в момент конденсації, так як приблизно 93 % всієї легкої смоли вже сконденсувалася при $80-60$ °С. Як правило, коксовий газ містить нафталін в концентрації, що відповідає точці роси $50-55$ °С, тому розпил промивної рідини для розчинення нафталіну необхідне при температурі нижче $55-60$ °С.

Розроблені вимоги до складу промивної рідини ПГХ:

- а) рідина повинна мати потенціал до розчинення нафталіну, що виділяється, відповідно до граничної розчинності його у смолі;
- б) смола, яка використовується для приготування промивної рідини, не повинна містити твердих домішок-стабілізаторів зворотних емульсій;
- в) в'язкість промивного агента повинна бути якомога нижчою і не вище в'язкості холодильникової смоли $\sim 70-90$ сПз при 30 °С;
- г) вміст нафталіну в смолі має забезпечувати створення рушійної сили абсорбції пароподібного нафталіну;
- д) мати однорідність для забезпечення рівномірного розпилу;
- е) стійкість емульсії повинна знаходитися в інтервалі 2-5 хв;
- ж) вміст смоли в промивній рідині повинен бути мінімально можливим для забезпечення розчинення і абсорбції нафталіну, збільшення обводнення суміші підвищує теплове навантаження на ПГХ.

Аналіз здатності до емульгування смол і водних конденсатів циклів газозбірника і ПГХ показав, що без емульгатора утворюються високов'язкі емульсії зворотного типу. Для попередження утворення високов'язких сумішей (емульсій зворотного типу), необхідно не допускати перемішування середовищ в інтервалі температур $50-70$ °С при наявності смоли в суміші вище 40 %.

Якщо у якості емульгатора використовуються феноляти амонію, то вони теж здатні утворювати зворотні емульсії, тобто «вода у смолі». Відсутність утворення прямої емульсії може бути пов'язано з відносно низькою розчинністю фенолятів амонію у воді.

В результаті експериментів встановили, що фенолят амонію не утворює прямі емульсії з рідинами, які емульгуються поверхнево активними речовинами (ПАР) з числом гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ) 10-16 одиниць. Фенолят натрію, навпаки, сприяв утворенню стійкої прямої емульсії з бензолом, таким чином, він є емульгатором прямих емульсій з числом ГЛБ 15 одиниць.

Як відомо, розчин поверхнево-активної речовини змінює свої властивості в залежності від концентрації ПАР. Застосовуючи ПАР, необхідно визначити його мінімальну кількість, вище якої підвищення концентрації істотно не змінює властивості розчину. Визначення достатньої концентрації фенолятів натрію, що вводяться як емульгатор в суміш, провели двома способами: визначенням електричної провідності розчинів фенолятів

натрію і визначенням величини поверхневого натягу на межі поділу фаз «смола – водний розчин фенолятів натрію».

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.

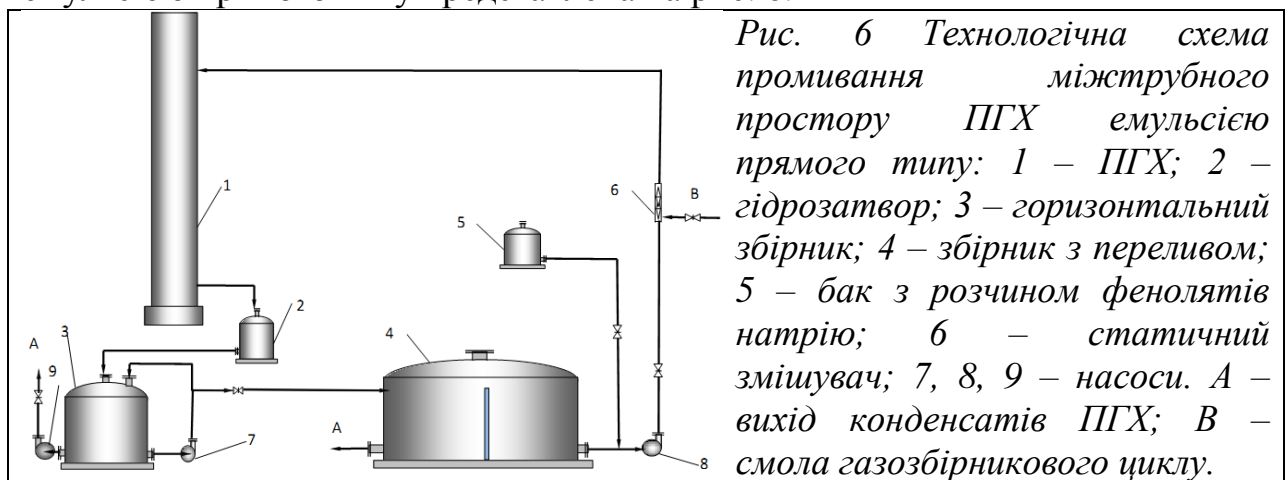
За допомогою мікрофотографій емульсії одержали характеристику дисперсної фази прямих емульсій на основі фенолятів натрію в залежності від їх вмісту (об'ємна частка смоли 10 %). Результати наведені у табл. 4.

Таблиця 4

Характеристика дисперсної фази прямих емульсій на основі фенолятів натрію

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

Технологічна схема розробленого процесу промивання міжтрубного газового простору ПГХ з горизонтальними трубами водосмоляною емульсією прямого типу представлена на рис. 6.



Результати дослідно-промислового випробування в ЦУ-1 ПРАТ «АКХЗ» показали:

- розроблений спосіб легко реалізується в умовах існуючого способу промивання ПГХ з горизонтальними трубами без істотних капітальних витрат;

- зниження вмісту смоли в розробленій рецептурі промивної рідини зменшує вміст смолистих речовин в коксовому газі після ПГХ до 0,3 г/м³; що не досягається при відомих способах промивання апарату (при діючій технології – 0,46 г/м³);

- гідравлічний опір газової частини ПГХ не перевищує 500 Па для одного апарату, для нижньої секції – 250 Па (при діючій технології – до 1000 Па);

- завдяки чистоті міжтрубного простору ПГХ температура коксового газу знизилася до 25,5 °С, що в поєднанні з постійним підживленням газозбірничковою смолою дозволило знизити вміст нафталіну в коксовому газі до 0,4 г/м³ – вдвічі в порівнянні з діючою технологією.

ВИСНОВКИ

1. 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.

2. 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.

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

Вперше 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 °С); 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».

4. 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.

5. Вперше встановлено, що домішки сполук аміаку з фенолами газозбірничкового і холодильничкового 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%.

6. 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.

7. Розроблено та випробувано в промислових умовах 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).

8. Виконані розробки використовуються в ЦУ-1 ПРАТ «АКХЗ». Фактичний економічний ефект від використання даного технологічного прийому становить 2312134 грн./рік.

Матеріали дисертації використовуються у навчальному процесі на спеціалізованих кафедрах НТУ «ХП», Національного університету «Львівська політехніка» та «ДонНТУ».

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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

Здобувачем особисто виконано аналіз можливості формування технологічних якостей смоли у цехах уловлювання КХВ.

2. Пастернак А.А. Дисперсионный анализ надсмольных вод коксохимического производства / А.А. Пастернак, Н.Ю. Андреев, В.П. Белонощенко, Л.П. Банников // Углекимический журнал. – 2013. – № 5. – С. 64-70.

Здобувачем особисто запропоновано методику визначення дисперсійного складу конденсатів коксового газу

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

Здобувачем особисто розроблені вимоги до якості промивної рідини ПГХ.

4. Пастернак А.А. Формирование, физико-химические свойства, возможности использования и интенсификация разрушения эмульсий на основе каменноугольной смолы и конденсата коксового газа / Л.П. Банников,

В.И. Шустиков, А.А. Пастернак, Н.П. Скрипченко, Г.Г. Клешня // Углекимический журнал. – 2015. – №. 3 – С. 37-43.

Здобувачем особисто розглянуто можливості використання емульсій на основі конденсатів коксового газу.

5. Пастернак А.А. Реологические свойства эмульсии для промывки межтрубного пространства первичного газового холодильника / Л.П. Банников, А.А. Пастернак, А.В. Похилко, В.И. Пилипенко // Кокс и химия. – 2015. – № 8. – С. 27-32.

Автором дисертації особисто опрацьовано результати реологічних вимірювань емульсій зворотного типу.

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

Автором дисертації виконано пошук існуючих засобів формування прямих емульсій.

7. Пастернак А.А. Получение прямых эмульсий на основе каменноугольной смолы / А.А. Пастернак, Л.П. Банников, С.В. Нестеренко, А.В. Смирнова // Углекимический журнал. – 2016. – №. 2. – С. 17-23.

Здобувачем особисто проаналізовані способи емульгування кам'яновугільних смол та їх фракцій.

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

Здобувачем у співпраці з керівником роботи опрацьовано результати реометричних визначень в'язкості смол з допомогою наявних емпіричних залежностей.

9. Пастернак А.А. Экологические и технологические аспекты в процессах прямого и непрямого охлаждения коксового газа / А.А. Пастернак, С.В. Нестеренко, Л.П. Банников, К.А. Бутко // Комунальне господарство міст. – 2016. – Сер. Технічні науки та архітектура. – Вип. 130. – С. 24-30.

Здобувачем проаналізовані переваги і недоліки прямого і непрямого охолодження з метою встановлення формування якостей промивної рідини.

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

Здобувачем особисто висловлено припущення стосовно поверхневої активності аміачних екстрактів кам'яновугільних смол, також були оброблені результати визначення поверхневого натягу.

11. Пастернак А.А. Оценка соотношения выхода конденсатов смол газосборникового и холодильникового циклов / А.А. Пастернак, Л.П. Банников, В.П. Белонощенко, Н.П. Скрипченко // Углекимический журнал. – 2016. – № 6. – С. 21-26.

Здобувачем у співпраці з керівником запропоновано визначати молекулярну масу смоли на основі аналізу системи «нафталін-смола» з метою розрахунку кількості смоли, необхідного для розчинення нафталіну на секціях ПГХ.

12. Pasternak A. Coal tar viscosity when dissolving coke oven gas deposits / A. Pasternak, L. Bannikov, A. Smirnova // Chemistry & Chemical Technology. – Vol. 11, № 1. – 2017. – P. 125-130.

Здобувачем особисто поставлена задача дослідження по визначенню змін в'язкості смоли при розчиненні відкладень, і у співпраці з керівником оброблені результати реометричних визначень в'язкості смол з допомогою наявних емпіричних залежностей.

13. Пастернак А.А. Требования к водосмоляной эмульсии как физико-химической системе в процессе первичного газового охлаждения коксового газа / А.А. Пастернак, Л.П. Банников, Н.П. Скрипченко, Г.Г. Клешня / Сучасна металургія: проблеми, завдання, рішення. Наука і виробництво. Міжнародна конференція 28-29 квітня 2015 р., Дніпропетровськ, Україна: матеріали / уклад: В.П. Іващенко, Ю.О. Ступак, Дніпропетровськ: Герда, 2015. –С. 214-217.

Здобувачем зроблена доповідь.

14. Пастернак А.А. Оптимизация процессов фракционной конденсации коксового газа при первичном охлаждении / А.А. Пастернак, Н.П. Скрипченко, Г.Г. Клешня. / Сучасна металургія: проблеми, завдання, рішення. Наука і виробництво. Міжнародна конференція 28-29 квітня 2015 р., Дніпропетровськ, Україна: матеріали / уклад: В.П. Іващенко, Ю.О. Ступак, Дніпропетровськ: Герда, 2015. – С. 211-213.

Здобувачем зроблена доповідь.

15. Пастернак А.А. Способ снижения содержания смолистых веществ в коксовом газе в процессе его первичного охлаждения / А.А. Пастернак, Л.П. Банников, Н.П. Скрипченко, Г.Г. Клешня / Наукова Україна. Збірник матеріалів Всеукраїнської студентської наукової конференції з міжнародною участю 25 травня 2015 р. – Дніпропетровськ: «SeKum Software», 2015. – С. 257-258.

Здобувачем сформульовані технологічні заходи щодо зниження вмісту смолистих домішок в газі після ПГХ.

16. Пастернак А.А. Повышение эффективности использования тепла коксового газа путем оптимизации состава эмульсии для промывки холодильника / А.А. Пастернак, Л.П. Банников, Н.П. Скрипченко, Г.Г. Клешня / КАЗАНТИП-ЭКО-2015. Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения : сборник трудов XXII Международной научно-практической конференции, 1-5 июня 2015 г. Харьков. – Х.: ГП «УкрНТИЦ «Энергосталь», 2015. – С. 165-166.

Здобувачем зроблена доповідь відносно залежності в'язкості емульсії від вмісту води.

17. Пастернак А.А. Пути совершенствования процесса первичного охлаждения коксового газа / А.А. Пастернак, Л.П. Банников, Н.П.

Скрипченко, Г.Г. Клешня // Дні науки в ДонНТУ: матеріали конференцій, м. Красноармійськ: «ДонНТУ», 2015. – С. 266-269.

Здобувачем зроблена доповідь.

18. Пастернак А.А. Экспериментальная проверка влияния качества смолы на процесс промывки газового пространства первичных газовых холодильников / А.А. Пастернак, Л.П. Банников, Н.П. Скрипченко, Г.Г. Клешня / XI Міжнародна конференція «Стратегія якості у промисловості і освіті» (1-5 червня 2015 р., Варна, Болгарія): Матеріали. У 2-х томах. Том I. Упорядники: Хохлова В.О., Ступак Ю.О. – Дніпропетровськ-Варна, 2015. – С. 93-95.

Здобувачем зроблена доповідь стосовно результатів обробки даних дослідно-промислових випробувань з промивки ПГХ.

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

Здобувачем було узагальнено результати досліджень в'язкості смол в залежності від вмісту нафталіну, які сформульовано у вигляді тез для доповіді.

20. Пастернак А.А. Определение поглотительной способности водосмоляной эмульсии по отношению к нафталину / А.А. Пастернак, Л.П. Банников, Н.П. Скрипченко, В.П. Белонощенко // Донбас 2020: перспективи розвитку очима молодих вчених: VIII Міжнародний науково-практичний форум (Красноармійськ, 31 травня – 1 червня 2016 р.) / Донецький національний технічний університет. – Красноармійськ: «ДонНТУ», 2016. – С. 149-152.

Здобувачем зроблено доповідь щодо оцінки штучно створених емульсій прямого типу, як абсорбенту нафталіну.

21. Пастернак А.А. Характеристика эмульсий на основе каменноугольной смолы для растворения отложений нафталина из коксового газа / А.А. Пастернак, Л.П. Банников, Н.П. Скрипченко // КАЗАНТИП-ЭКО-2016. Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения : сборник трудов XXIV Международной научно-практической конференции, 6-10 июня 2016 г., г. Харьков. – Х. : ГП «УкрНТИЦ «Энергосталь», 2016. – С. 201-203.

Здобувачем зроблено доповідь стосовно дисперсного складу емульсій на основі кам'яновугільної смоли.

22. Пастернак О.О. Розчинність нафталіну в прямій емульсії на основі кам'яновугільної смоли / Олександр Пастернак, Валентин Шустіков // VII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»: зб: тез доповідей. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2016. – С. 119.

Здобувачем зроблено доповідь щодо результатів визначення розчинності нафталіну у прямій емульсії.

23. Пастернак А.А. Исследование эмульгируемости конденсатов с целью

корректировки состава промывки первичных газовых холодильников коксового газа / А.А. Пастернак, А.В. Смирнова, Л.П. Банников, Н.П. Скрипченко, Г.Г. Клешня // XII Міжнародна конференція «Стратегія якості у промисловості і освіті» (30 травня – 2 червня 2016 р., Варна, Болгарія): Упорядники: Хохлова Т.С., Хохлов В.О., Кімстач Т.В. – Дніпропетровськ-Варна, 2016. – С. 217-219.

Здобувачем здійснена доповідь щодо принципів формування рідини, для промивання газового простору ПГХ на основі оптимізації складу конденсатів.

24. Пат. UA 120022 U Україна, МКИ C10B 43/08 (2006.01). Смолоконденсатна емульсія для видалення органічних відкладень транспорту коксового газу з теплообмінної поверхні / Пастернак О.О., Банников Л.П., Ковальов Є.Т., Скрипченко М.П., Нестеренко С.В. (Україна); заявитель и патентообладатель Харківський Національний Університет Міського Господарства Імені О.М. Бекетова – № и 2017 02062; заявл. 03.03.17; опубл. 25.10.17.

Здобувач виконав промислові випробування промивки ПГХ у умовах ПРАТ «АКХЗ» та обробив результати досліджень.

АНОТАЦІЯ

Пастернак О.О. Удосконалення технології охолодження коксового газу дисперсними смоло– водо– конденсатними сумішами. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.07. – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів. – ДП «Український державний науково–дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)». Харків, 2018.

Дисертація присвячена теоретичним та експериментальним дослідженням процесів первинного охолодження коксового газу, які грають головну роль у забезпеченні чистоти газу на всіх стадіях його обробки. Первинний газовий холодильник з горизонтальними трубами є найбільш сучасним та розповсюдженим апаратом, для зниження гідравлічного опору якого розроблено періодичні операції пропарювання, розігріву гарячим коксовим газом та постійне зрошення смоло-конденсатною сумішшю. З метою поліпшення підготовки коксового газу до вилучення цінних хімічних продуктів коксування, в роботі розроблені пропозиції щодо вдосконалення технології непрямого охолодження за рахунок зрошення ПГХ новою промивною рідиною – водо-смоляною емульсією прямого типу з високою рухливістю і обмеженою стійкістю. Така промивна рідина не є джерелом утворення вторинних вуглеводневих відкладень в міжтрубному просторі ПГХ, особливо в зоні холодних секцій.

Вперше науково обґрунтовано та доведено, що в традиційному способі промивки ПГХ при інтенсивному перемішуванні смоло-конденсатної суміші в інтервалі температур 50-70 °С, при вмісті смоли в суміші вище 40 %, можуть утворюватись емульсії зворотного типу («вода в смолі»), що збільшує в'язкість системи, особливо при температурі нижче 50 °С. На

підставі досліджень сформульовано основні вимоги до складу фізико-хімічної системи для збільшення ступеню охолодження коксового газу, забезпечення оптимального гідравлічного режиму апарату, запобігання утворенню вторинних відкладень і зниження вмісту в охолодженому коксовому газі нафталіну і смолянистих речовин.

Вперше доведено, що для утворення емульсій прямого типу на основі кам'яновугільної смоли і водного конденсату коксового газу необхідно додавати емульгатор – розчин фенолятів натрію від знефенолювання поглинальної фракції. Вперше встановлено, що у порівнянні з кам'яновугільною смолою, в водо-смоляній емульсії прямого типу збільшується питоме насичення смоли нафталіном.

Розроблена і випробувана в промислових умовах технологічна схема промивання міжтрубного газового простору ПГХ з горизонтальними трубами водо-смоляною емульсією прямого типу, що дозволило знизити температуру охолодження коксового газу, а також зменшити в 1,5-2,0 рази вміст в ньому смолистих речовин і нафталіну. Матеріали дисертації також використовуються в учбовому процесі на спеціалізованих кафедрах НТУ «ХП», Національного університету «Львівська політехніка» та Донецького національного технічного університету.

Ключові слова: коксовий газ, первинний газовий холодильник з горизонтальними трубами, дисперсні системи, конденсат, смола кам'яновугільна, нафталін, емульсія пряма і зворотна.

SUMMARY

O.O. Pasternak. Improvement of the technology of cooling coke gas by dispersed tar- water- condensate mixtures. – Qualifying scientific thesis on the rights of manuscripts.

Dissertation for a scientific degree of Candidate of Sciences (Engineering) on specialty 05.17.07 – chemical technology of fuels and lubricants. – State Enterprise “Ukrainian State Research Institute for Carbochemistry (UKHIN)”. Kharkiv, 2018.

The dissertation is devoted to theoretical and experimental researches of processes of coke oven gas primary cooling, which play the main role in providing the purity of gas at all stages of its processing. The primary gas cooler with horizontal pipes is the most modern and widespread apparatus. Operating stages for reducing the hydraulic pressure drop have been already developed, such as continuous washing with a tar-condensate mixture. In order to improve the pre-treatment of coke oven gas for the valuable chemical products recovery it has been developed the proposals for improving the indirect cooling technology due to primary cooler washing by the new liquid – water-tar emulsion of direct type with high mobility and limited stability. Such a washing liquid is not a source of secondary hydrocarbon deposits in the inter-tubular space of the primary cooler, especially in the zone of cold sections. For the first time, it has been scientifically proved that, in the traditional method of primary cooler washing with intensive mixing of the tar-condensate liquid in the range of temperatures 50-70 °C, with a content of tar in a mixture above 40 %, reverse-type emulsions ("water in a tar") could be formed, which increased the viscosity of the system, especially at

temperatures below 50 °C. The basic requirements for the washing liquid are formulated aimed for increasing the degree of cooling of the coke gas, providing optimum hydraulic mode of the apparatus, preventing the formation of secondary sediments and reducing the content in the cooled coke oven gas of naphthalene and tar substances. For the first time, it has been proved that for the formation of direct-type emulsions based on coal tar and aqueous condensate of coke oven gas, an emulsifier should be added, in fact, a solution of sodium phenolates from the caustic treatment of the wash oil fraction. It was first established that, in comparison with a coal tar, in a water-tar direct emulsion the specific saturation of tar with naphthalene increases. A technological scheme for washing the inter-pipe gas space of primary cooler with horizontal pipes with a water-tar emulsion of direct type was developed and tested in industrial conditions, which allowed to reduce the temperature of cooling of coke gas, and also to reduce in 1,5-2,0 times the content of tar substances and naphthalene in coke oven gas. Materials of the dissertation are also used in the educational process at the specialized departments of the NTU "KhPI", National University "Lviv's'ka Polytechnika", Donetsk National Technical University.

Keywords: coke oven gas, primary gas cooler with horizontal pipes, disperse systems, condensate, coal tar, naphthalene, direct and reverse emulsions.

АННОТАЦИЯ

Пастернак А.А. Совершенствование технологии охлаждения коксового газа дисперсными смоло– водо– конденсатными смесями. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.07. – химическая технология топлива и горюче-смазочных материалов. – ГП «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)». Харьков, 2018.

Диссертация посвящена теоретическим и экспериментальным исследованиям процессов первичного охлаждения коксового газа, которые играют главную роль в обеспечении чистоты газа на всех стадиях его обработки. С целью улучшения подготовки коксового газа для извлечения ценных химических продуктов коксования, в работе разработаны предложения по совершенствованию технологии за счет орошения первичного газового холодильника (ПГХ) новой промывной жидкостью – водо-смоляной эмульсией прямого типа с высокой подвижностью и ограниченной устойчивостью. Разработана и испытана в промышленных условиях технологическая схема промывки межтрубного газового пространства ПГХ с горизонтальными трубами водо-смоляной эмульсией прямого типа, что позволило снизить температуру охлажденного коксового газа, а также уменьшить в 1,5-2,0 раза содержания в нем смолистых веществ и нафталина. Материалы диссертации используются в учебном процессе на специализированных кафедрах.

Ключевые слова: коксовый газ, первичный газовый холодильник с горизонтальными трубами, дисперсные системы, конденсат, смола каменноугольная, нафталин, эмульсия прямая и обратная.