

УглеХимический журнал

2

Научно-технический журнал	Содержание	стр.
Выходит шесть номеров в год		
Основан в сентябре 1993 г.		
У Ч Р Е Д И Т Е Л И:		
Украинская научно-промышленная ассоциация УКРКОКС		
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ «УКРАИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УГЛЕХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (УХИН)»		
Государственное предприятие "Государственный институт по проектированию предприятий коксохимической промышленности" (ГП "Гипрококс")		
Журнал входит в перечень изданий для публикации трудов соискателей ученых степеней.		
При перепечатке материалов ссылка на журнал обязательна.		
За содержание рекламных материалов редакция журнала ответственности не несет.		
Цена договорная.		
	<i>Балаева Я.С., Мирошниченко Д.В., Шульга И.В.</i> Разработка стандартного образца с фиксированным значением максимальной влагоемкости.....	3
	<i>Васильев Ю.С., Фидчунов А.Л., Фидчунов Л.Н., Шульга И.В.</i> Об угаре кокса и производительности УСТК.....	8
	<i>Малый Е.И.</i> Модификация свойств коксующегося угля продуктами пиролиза углей с высоким выходом летучих веществ.....	12
	<i>Пастернак А.А., Банников Л.П., Нестеренко С.В., Смирнова А.В.</i> Получение прямых эмульсий на основе каменноугольной смолы.....	17
	<i>Борисенко А.Л., Близнюкова М.И., Белонощенко В.П., Якубин Н.Ю., Трошин В.М., Бехтер А.А.</i> Разработка способов удаления взвешенных веществ из воды после биохимической очистки ПАО «ЗАПОРОЖКОКС».....	24
	<i>Шмалько В.М.</i> Аллотропные модификации углерода. термины и определения. Сообщение 2.....	32

Journal of Coal Chemistry

2

Bimonthly scientific and
technical journal

Founded in 1993

FOUNDERS:

Ukrainian Scientific
Industrial
Association
UKRKOKS

STATE ENTERPRISE
«UKRAINIAN
STATE
RESEARCH
INSTITUTE
FOR CARBOCHEMISTRY
(UKHIN)»

State enterprise "State
Institute for Designing
Enterprises of Coke Oven and
By-product Plants"
(SE "Giprokoks")

This journal is included in
the list approved by for
publication of works by
candidates for a scientific
degree.

Mention of the source when
reprinting papers is obligatory.
The Editorial Board is not
responsible for the content of
advertising materials.

The price is subject to agree-
ment.

Contents

page.

- Balaeva Y.S., Miroshnichenko D.V., Shulga I.V.* The development of a standard sample with a fixed value of the maximum moisture-holding capacity..... 3
- Vasilyev Yu.S., Fidchunov A.L., Fidchunov L.N., Shulga I.V.* The coke burning coss and the productivity of coke DRY quenching..... 8
- Malyi E.I.* Modification of the properties of coking coal by products pyrolysis of coals with high volatile content Report 1. Experimental..... 12
- Pasternak A.A., Bannikov L.P., Nesterenko S.V., Smirnova A.V.* The formation of direct emulsions on the base of coal tar..... 17
- Borisenko. A.L., Bliznyukova M.I., Belonoschenko V.P., Yakubin N.Y., Troshin V.M., Bekhter A.A.* The methods for removing of suspended solids from the water after the biochemical wastewater cleaning at the PJSC "ZAPORIZHCOKE" 24
- Shmalko V.M.* Carbon allotropic modifications. terms and definitions. Report 2..... 32

© SE «UKHIN», Journal of Coal Chemistry, 2016
ISSN 1681-309X

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА С ФИКСИРОВАННЫМ ЗНАЧЕНИЕМ МАКСИМАЛЬНОЙ ВЛАГОЕМКОСТИ**Я.С. Балаева¹, Д.В. Мирошниченко², И.В. Шульга³***Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина*¹ Балаева Я.С., аспирант, научный сотрудник угольного отдела, e-mail: ys.balaeva@gmail.com² Мирошниченко Д.В., канд. техн. наук, с.н.с., зам. зав. угольным отделом, e-mail: dvmir79@gmail.com³ Шульга И.В., канд. техн. наук, доц., зав. коксовым отделом, e-mail: ko@ukhin.org.ua

В результате проведения комплексного исследования качества различных углеродсодержащих материалов для изготовления стандартного образца был выбран коксовый королек, полученный при определении пластометрических показателей углей, характеризующийся постоянством и стабильностью свойств и по величине максимальной влагоемкости близкий к середине интервала ее фактических значений для каменных углей.

Разработан, изготовлен и внедрен в лабораторную практику ГП «УХИН» стандартный образец предприятия, который является однородным материалом со стабильными характеристиками.

Ключевые слова: уголь, максимальная влагоемкость, коксовый королек, стандартный образец.

В настоящее время определение максимальной влагоемкости углей проводится согласно ГОСТ 8858 – 93 (ИСО 1018-75) «Угли бурые, каменные и антрацит. Метод определения максимальной влагоемкости» [1]. Сущность метода основана на насыщении пробы угля водой, снятии поверхностной влаги, приведении в равновесное состояние с атмосферой кондиционирования при относительной влажности 96 % и температуре 30 °С и высушивании до постоянной массы при температуре 105-110 °С. Для контроля правильности работы установки и точности выполнения методики необходимо разработать стандартный образец с фиксированным значением максимальной влагоемкости. В качестве такового необходимо выбрать материал, который бы на протяжении определенного промежутка времени не менял свои свойства, – в частности, не был бы подвержен окислению [2].

В качестве возможных материалов для изготовления стандартных образцов были выбраны следующие углеродсодержащие вещества: активированный уголь марки ОУ-А согласно ГОСТ 4453–74 [3]; коксовый королек, полученный при определении пластометрических показателей углей [4]; кокс, полученный методом ящичного коксования в заводских условиях с конечной температурой нагрева ~ 1050 °С; кокс, полученный в заводских условиях с конечной температурой ~ 1050 °С [5]; проба антрацита. В табл. 1 приведены результаты технического анализа и определения максимальной влагоемкости исследованных углеродсодержащих материалов.

Таблица 1

Технический анализ и максимальная влагоемкость углеродсодержащих материалов

№ п/п	Материал	Технический анализ, %				Максимальная влагоемкость, %
		W ^a	A ^d	S _t ^d	V ^{daf}	W _{max}
1	Активированный уголь ОУ-А	13,2	5,2	0,09	12,0	30,1
2	Коксовый королек после пластометрии	0,7	11,6	0,81	7,8	4,3
3	Ящичный кокс	0,2	11,1	0,54	0,6	0,4
4	Промышленный кокс	0,3	11,1	0,83	0,5	0,4
5	Антрацит	3,3	8,4	1,74	4,5	5,7

Анализируя данные, приведенные в табл. 1, можно констатировать, что свойства исследованных углерод-содержащих веществ колеблются в широком диапазоне.

На основании приведенных данных, в качестве материала для изготовления стандартного образца можно отдать предпочтение коксовому королюку, получаемому на пластометрическом аппарате. Вследствие того, что фактические значения максимальной влагоемкости

различных углей колеблются в интервале от 1 до 10 %, пробы № 1 (30,1 %), 3 и 4 (0,4 %) были исключены. Кроме того, был исключен антрацит как способный окисляться при хранении.

Элементный состав и значения теплоты сгорания органической массы материала [6, 7], выбранного для изготовления стандартного образца, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Элементный состав и теплота сгорания органической массы

Элементный состав, %				Теплота сгорания, МДж/кг	
C^{daf}	H^{daf}	S_t^d	$N^{daf} + O_d^{daf}$	Q_s^{daf}	Q_s^{af}
91,81	3,72	0,81	3,66	34,68	33,04

Исходя из данных, приведенных в табл. 2, можно отметить, что результаты элементного и технического (табл. 1) анализов согласуются с полученными величинами теплоты сгорания.

Стандартный образец предприятия с аттестованным значением показателя максимальной влагоемкости разрабатывался согласно СОУ-Н МПП 77.080-011:2004 «Разработка и утверждение стандартных образцов предприятий состава материалов черной металлургии» [7]. Согласно данному нормативному документу, основным требованием к стандартному образцу предприятия является обеспечение постоянства определяемых значений показателей его качества (в данном случае, максимальной влагоемкости).

После подготовки необходимого количества исходного материала для изготовления стандартного образца были отобраны пробы для исследования характеристик его однородности и стабильности.

Однородность контрольного образца оценивалась методом, основанным на многократных измерениях заданного параметра согласно ПРИЛОЖЕНИЯ Б [7]. С этой целью из всей массы материала случайным образом отбиралось 20 проб для определения максимальной влагоемкости. Определение выполнялось сериями по 5 проб при одинаковых условиях в каждой из серий. Результаты оценки однородности контрольной пробы представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты исследования однородности стандартного образца

Номер определения (i)	Максимальная влагоемкость, %, в каждой серии (K)			
	1	2	3	4
1	4,3	4,3	4,2	4,3
2	4,2	4,3	4,2	4,3
3	4,1	4,2	4,3	4,0
4	4,0	4,2	4,0	4,2
5	4,1	4,1	4,1	4,1
R_K	0,3	0,2	0,3	0,3
\bar{R}	0,275			
\bar{C}	4,175			
$C_{max} - \bar{C}$	0,125	0,125	0,125	0,125
$\bar{C} - C_{min}$	0,175	0,075	0,175	0,175

R_K – размах результатов, т.е. разница между максимальным и минимальным значением в K-той серии составляет:

$$R_K = C_{maxK} - C_{minK} \quad (1),$$

где C_{max} и C_{min} – соответственно наибольший и наименьший результаты определений; \bar{R} – средний размах пяти определений в сериях:

$$\bar{R} = 1/4 \sum_{k=1}^4 R_k, \quad (2)$$

$$\bar{C} = 1/20 \sum_{k=1}^4 \sum_{i=1}^5 C_{Ki}, \quad (3)$$

где \bar{C} – общее среднее арифметическое результатов четырех серий определений.

Для проверки однородности материала используют данные, приведенные в табл. 3.

Если выполняются условия, изложенные в ПРИЛОЖЕНИИ Б [7], то материал стандартного образца считается достаточно однородным:

$$R_K \leq 1,4d_2 \text{ или } 1,2 d_3 \quad (K = 1, 2, \dots, 4), \quad (4)$$

$$\bar{R} \leq 1,4 d_2 \text{ или } \leq 1,2 d_3, \quad (5)$$

$$C_{max} - \bar{C} \leq 0,7 d_2 \text{ или } \leq 0,6 d_3 \quad (6)$$

$$\bar{C} - C_{min} \leq 0,7 d_2 \text{ или } \leq 0,6 d_3 \quad (7),$$

где d_2 и d_3 – соответственно сходимост и воспроизводимост результатов согласно [1] – составляют 0,5 и 1,2 %.

Проанализировав данные согласно условиям однородности материала, можно утверждать, что углеродсодержащий материал для изготовления стандартного образца является однородным.

Исследование стабильности показателей качества стандартных образцов основывается на проведении анализа в пробах, хранящихся в герметичных и обычных условиях, согласно ПРИЛОЖЕНИЯ Е [8]. Определение выполнялось с использованием шифрованных навесок сериями по пять пар проб в каждой. Всего выполнено четыре серии определений. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты исследования стабильности максимальной влагоемкости стандартного образца

Номер партии проб в серии (i)	Максимальная влагоемкость, %, в каждой серии (K)											
	1			2			3			4		
	C _{A1i}	C _{O1i}	E _{1i}	C _{A2i}	C _{O2i}	E _{2i}	C _{A3i}	C _{O3i}	E _{3i}	C _{A4i}	C _{O4i}	E _{4i}
1	4,3	4,3	0	4,3	4,3	0	4,2	4,2	0	4,3	4,3	0
2	4,2	4,2	0	4,3	4,3	0	4,2	4,2	0	4,3	4,7	0,4
3	4,1	4,1	0	4,2	4,2	0	4,3	4,3	0	4,0	4,0	0
4	4,0	4,2	0,1	4,2	4,2	0	4,0	4,0	0	4,2	4,2	0
5	4,1	4,1	0	4,1	4,1	0	4,1	4,1	0	4,1	4,1	0
R _K	0,3	0,2	-	0,2	0,2	-	0,3	0,3	-	0,3	0,7	-
\bar{C}	4,1	4,18	-	4,22	4,22	-	4,16	4,16	-	4,18	4,26	-
$\bar{C}_{Акmax} - \bar{C}_{Акmin}$	0,12											
$\bar{C}_{Окmax} - \bar{C}_{Окmin}$	0,10											

C_{AKi} – результат i-того определения в K-той серии в материале стандартного образца, хранящегося в герметичных условиях;

C_{OKi} – результат i-того определения в K-той серии в материале стандартного образца, хранящегося в обычных условиях;

E_{Ki} – разность результатов в i-той паре в K-той серии в материале стандартного образца, хранящегося в разных условиях;

R_K – размах результатов, т.е. разность между максимальным и минимальным значением в K-той серии в материале стандартного образца хранящегося в разных условиях:

$$R_{AK} = C_{maxAK} - C_{minAK} \quad (8)$$

$$R_{OK} = C_{maxOK} - C_{minOK} \quad (9)$$

\bar{C}_{AK} (\bar{C}_{OK}) – средние арифметические значения результатов определений в каждом виде материала стандартного образца в K-той серии:

$$\bar{C}_{AK} = 1/5 \sum_{i=1}^5 C_{AKi} \quad (10),$$

$$\bar{C}_{OK} = 1/5 \sum_{i=1}^5 C_{OKi} \quad (11).$$

$\bar{C}_{Акmax} - \bar{C}_{Акmin}$ – разбег между минимальными и максимальными значениями максимальной влагоемкости стандартного образца хранящегося в герметичных условиях;

$\bar{C}_{Окmax} - \bar{C}_{Окmin}$ – разбег между максимальными и минимальными значениями максимальной влагоемкос-

ти стандартного образца хранящегося в обычных условиях.

Результаты исследования стабильности показателей максимальной влагоемкости стандартного образца, представленные в табл. 4, показывают, что выполняются условия, которые изложены в ПРИЛОЖЕНИИ Е [8]:

$$R_K \leq 1,4 \cdot d_2 \quad (K = 1, 2, \dots, 4) \quad (12),$$

$$R_{OK} \leq 1,4 \cdot d_2 \quad (K = 1, 2, \dots, 4) \quad (13),$$

$$\bar{C}_{Акmax} - \bar{C}_{Акmin} \leq 1,58 d_2 \quad (14),$$

$$\bar{C}_{Окmax} - \bar{C}_{Окmin} \leq 1,58 d_2 \quad (15).$$

Так как результаты определений всех серий признаны удовлетворительными, вычисляют значение E_{Ki} , среднее значение \bar{E} :

$$\bar{E} = 1/20 \sum_{k=1}^4 \sum_{i=1}^5 E_{Ki} \bar{E} = 0,02 (\%) \quad (16),$$

и среднее квадратичное отклонение $S_{\bar{E}}$:

$$S_{\bar{E}} = \sqrt{\frac{1}{19 \cdot 20} \sum_{i=1}^4 \sum_{i=1}^5 (E_{Ki} - \bar{E})^2} = 0,02 (\%) \quad (17).$$

Таким образом, среднее квадратичное отклонение составляет 0,02 %.

Максимальная влагоемкость материала стандартного образца считается стабильной, если выполняется условие:

$$\bar{E}/S_{\bar{E}} \leq 1 \quad (18),$$

$$0,02/0,02 = 1 \quad (19).$$

Учитывая полученный результат, можно утверждать, что стандартный образец имеет стабильные аттестуемые характеристики. Установление значения аттестуемой характеристики – максимальной влагоемкости стандартного образца – производилось согласно ПРИЛОЖЕНИЯ Е [8] двумя квалифицированными сотрудниками с использованием шифрованных навесок. Каждый аналитик проводил две серии параллельных определений, по пять пар проб в каждой серии.

Результаты установления значений стандартной пробы представлены в табл. 5.

C_{Ki} – результат i -того определения в K -той серии в материале стандартного образца;

E_{Ki} – разница результатов в i -той паре в K -той серии в материале стандартного образца, хранящегося в разных условиях;

R_K – размах результатов, т.е. разница между максимальным и минимальным значением в K -той серии в материале стандартного образца:

$$R_K = C_{maxK} - C_{minK} \quad (20),$$

Таблица 5

Результаты установления значения максимальной влагоемкости стандартного образца

Номер партии проб в серии (i)	Максимальная влагоемкость, % в каждой серии (K)											
	1			2			3			4		
	C_{11i}	C_{12i}	E_{1i}	C_{21i}	C_{22i}	E_{2i}	C_{31i}	C_{32i}	E_{3i}	C_{41i}	C_{42i}	E_{4i}
1	4,3	4,3	0	4,3	4,3	0	4,2	4,2	0	4,3	4,3	0
2	4,2	4,2	0	4,3	4,3	0	4,2	4,2	0	4,3	4,7	0,4
3	4,1	4,1	0	4,2	4,2	0	4,3	4,3	0	4,0	4,0	0
4	4,0	4,2	0,1	4,2	4,2	0	4,0	4,0	0	4,2	4,2	0
5	4,1	4,1	0	4,1	4,1	0	4,1	4,1	0	4,1	4,1	0
R_K	0,3	0,2	-	0,2	0,2	-	0,3	0,3	-	0,3	0,7	-
\bar{C}	4,14	4,18	-	4,22	4,22	-	4,16	4,16	-	4,18	4,26	-
\bar{C}_K	4,16			4,22			4,16			4,22		
$\bar{C}_{Kmax} - \bar{C}_{Kmin}$	0,06											
C_0	4,19											

\bar{C}_K – средние арифметические значения результатов определений в K -той серии:

$$\bar{C}_K = 1/5 \sum_{i=1}^5 C_{Ki} \quad (21).$$

$\bar{C}_{Kmax} - \bar{C}_{Kmin}$ – разбег между максимальными и минимальными значениями максимальной влагоемкости стандартного образца.

Результаты определения максимальной влагоемкости стандартного образца, представленные в табл. 5,

являются удовлетворительными, если выполняются условия, изложенные в ПРИЛОЖЕНИИ Е [8]:

$$R_K \leq 1,4 \cdot d_2 \quad (K = 1, 2, \dots, 4) \quad (22),$$

$$\bar{C}_{kmax} - \bar{C}_{kmin} \leq 1,58 \cdot d_2 \quad (23).$$

Так как результаты определений всех серий признаются удовлетворительными, вычисляют значение E_{Ki} , среднее значение \bar{E} :

$$\bar{E} = 1/20 \sum_{K=1}^4 \sum_{i=1}^5 E_{Ki} \quad (24),$$

$$\bar{E} = 0,02 \quad (\%) \quad (25),$$

и среднее квадратичное отклонение $S_{\bar{E}}$:

$$S_{\bar{E}} = \sqrt{\frac{1}{19 \cdot 20} \sum_{i=1}^4 \sum_{i=1}^5 (E_{Ki} - \bar{E})^2} \quad (26).$$

Таким образом, среднее квадратичное отклонение составляет 0,02 %.

$$E_{\alpha} = S_{\bar{E}} \cdot t_{\alpha} \quad (27),$$

$$t_{\alpha} = 2,086 \quad (28),$$

$$E_{\alpha} = 0,02 \cdot 2,086 = 0,04 \quad (\%) \quad (29),$$

где $S_{\bar{E}}$ – оценка среднего квадратического отклонения результатов измерения; E_{α} – доверительная граница случайной погрешности результата измерения; t_{α} – коэффициент распределения Стьюдента при доверительной вероятности $P=0,95$.

Аттестованное значение максимальной влагоемкости стандартного образца рассчитывали по формуле:

$$C_{ко} = C_0 \pm E_{\alpha} \quad (30),$$

$$C_{ко} = (4,19 \pm 0,04) \quad (\%) \quad (31),$$

где $C_{ко}$ – окончательный результат измерения.

Таким образом, на основании статистической обработки полученных экспериментальных данных разработан стандартный образец предприятия (СОП), который является однородным материалом со стабильными характеристиками; аттестуемое значение максимальной влагоемкости составляет $(4,19 \pm 0,04) \%$.

Выводы

1. В результате проведения комплексного исследования качества различных углеродсодержащих материалов для изготовления стандартного образца был вы-

бран коксовый королек, полученный при определении пластометрических показателей, характеризующийся постоянством и стабильностью свойств, и по величине максимальной влагоемкости близкий к середине интервала ее фактических значений для каменных углей.

2. Разработан, изготовлен и внедрен в лабораторную практику ГП «УХИН» стандартный образец предприятия (СОП), который является однородным материалом со стабильными характеристиками. Аттестуемое значение максимальной влагоемкости составляет $(4,19 \pm 0,04) \%$.

Библиографический список

1. ГОСТ 8858–93 (ИСО 1018–75) Угли бурые, каменные и антрацит. Методы определения максимальной влагоемкости. Госстандарт России. – М.: Издательство стандартов, 1995. – 19 с.

2. Справочник коксохимика. Т. I. Угли для коксования. Обогащение углей. Подготовка углей к коксованию [под общ. ред. Борисова Л. Н., Шаповалова Ю.Г.] – Харьков: ИД ИНЖЭК, 2010. – 536 с.

3. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия: ГОСТ 4453. – Межгосударственный стандарт [Действующий от 1976-01-01]. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1976. – 21 с.

4. Угли каменные. Метод определения пластометрических показателей: ГОСТ 1186-87 (СТ СЭВ 5775-86). – Межгосударственный стандарт [Действующий от 1988-01-01]. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1988. – 17 с.

5. Кокс доменный ООО «Метинвест Холдинг: ТУ У 19.1–00190443–065:2015). Национальный стандарт [Действующий от 2016-01-01]. – Харьков: ДП «Харьковстандартметрология», 2016. – 26 с.

6. Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания методом сжигания в калориметрической бомбе и вычисление низшей теплоты сгорания: ДСТУ (ИСО 1928:2006) [Действующий от 2008-07-01]. – К.: ДЕРЖСПОЖИВСТАНДАРТ, 2008. – 40 с.

7. Мирошниченко Д.В. Элементный состав каменных углей и антрацитов как основа моделирования их свойств / Д.В. Мирошниченко, М.Л. Улановский // Кокс и химия. – 2003. – № 4. – С. 3-7.

8. Разработка и утверждение стандартных образцов предприятий состава материалов черной металлургии: СОУ-Н МПП 77.080–011:2004. Национальный стандарт Украины [Действующий от 2005-07-01]. – К.: Госстандарт Украины, 2005. – 28 с.

Рукопись поступила в редакцию 09.02.2016

THE DEVELOPMENT OF A STANDARD SAMPLE WITH A FIXED VALUE OF THE MAXIMUM MOISTURE-HOLDING CAPACITY

© Balaeva Y.S., Miroshnichenko D.V., PhD in technical sciences, Shulga I.V., PhD in technical sciences (SE «UKHIN»)

As a result of realization of complex research of quality of different carbon materials for developing of standard model the semicoke was chosen, which has been obtained at determination of plastometric indexes of coals, that characterized by constancy and stability of properties and by the value of moisture-holding capacity index near to the middle of interval of her actual values for bituminous coals.

It has been developed, made and inculcated in laboratory practice of SE «UKHIN» the standard sample of enterprise, which is homogeneous material with stable characteristics.

Keywords: coal, moisture-holding capacity, semicoke, standard sample.

УДК 662.741.355

ОБ УГАРЕ КОКСА И ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ УСТК

© Ю.С. Васильев¹, А.Л. Фидчунов², Л.Н. Фидчунов³, И.В. Шульга⁴

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

¹ Васильев Юрий Семенович, доктор техн. наук, проф., главный научн. сотр., e-mail: y.vasilev33@gmail.com

² Фидчунов Алексей Леонидович, канд. техн. наук, ст. научн. сотр. коксового отдела, e-mail: fich.aleks@gmail.com

³ Фидчунов Леонид Николаевич, канд. техн. наук, с.н.с., ведущий научн. сотр. коксового отдела, e-mail: fich.aleks@gmail.com

⁴ Шульга Игорь Владимирович, заведующий коксовым отделом, канд. техн. наук, доц., заведующий коксовым отделом, e-mail: ko@ukhin.com.ua

Оценено влияние конструктивных особенностей установки сухого тушения кокса (УСТК) на величину угара кокса и производительность УСТК. Показана невозможность обеспечения проектной производительности 70 т/ч на действующих УСТК. Основными ограничениями, препятствующими увеличению производительности УСТК, являются большой объем форкамеры и недостаточные производительность дымососа и котла

Ключевые слова: установка сухого тушения кокса, угар кокса, производительность УСТК.

Тушение кокса на одном из коксохимических производств Украины (завод № 1) осуществляется на УСТК, состоящей из трех камер тушения с проектной производительностью по 70 т/ч валового кокса при его охлаждении от 1050 до 250 °С. Производительность УСТК при проектном периоде коксования 24 ч и при двухчасовой продолжительности циклических остановок составляет 126,35 т/ч. При двух работающих камерах тушения необходима производительность камеры ~ 63,2 т/ч. Однако практика эксплуатации показала, что максимальная производительность, которую удается достичь, не превышает 62 т/ч. Выяснению причин такого положения и посвящается данная статья.

Процесс тушения кокса в УСТК идет с потерей его массы – угаром – и добавлением тепла от угара к физическому теплу кокса, передаваемому теплоносителю. При этом для тепловых расчетов УСТК величина угара принимается от 0,1 [1] до 0,6 % [2] от массы потушенного кокса, то есть существенно меньше экспериментально полученных значений, доходящих до 3 % и более [3, 4]. Это обуславливает необходимость корректировки проектного значения производительности УСТК.

Для оценки влияния на производительность УСТК угара кокса нами использовались данные расчета теплового баланса, приведенного в монографии Р.И. Давидзона [2].

Физическое тепло теплоносителя $Q_{\text{п}}$ (ккал/кг), расходуемое на производство пара, определяется уравнением:

$$Q_{\text{п}} = V_{\text{т}} \cdot (C_{\text{тн}} \cdot t_{\text{тн}} - C_{\text{тк}} \cdot t_{\text{тк}}) + Q_{\text{к}} \cdot 10^{-2} \cdot y \quad (1),$$

где $V_{\text{т}}$ – удельный расход теплоносителя на тушение кокса, $\text{м}^3/\text{кг}$;

$C_{\text{тн}}$, $C_{\text{тк}}$ – соответственно, начальная и конечная теплоемкость теплоносителя при температуре, соответственно $t_{\text{тн}}$ и $t_{\text{тк}}$, $\text{ккал}/\text{м}^3 \cdot \text{град}$;

$t_{\text{тн}}$ и $t_{\text{тк}}$ – соответственно, температура теплоносителя на входе в котел и выходе из него, $^{\circ}\text{C}$;

$Q_{\text{к}}$ – теплотворная способность кокса, $\text{ккал}/\text{кг}$;

10^{-2} – коэффициент перевода % в доли единицы;

y – угар кокса, %.

При $V_{\text{т}} = 1,45$ [5], $Q_{\text{к}} = 7300$ $\text{ккал}/\text{кг}$ и значениях $C_{\text{тн}}$, $C_{\text{тк}}$, $t_{\text{тн}}$ и $t_{\text{тк}}$ из [2], выражение (1) принимает вид:

$$Q_{\text{п}} = 295,2 + 73y \quad (2).$$

При $t_{\text{тн}} = \text{const}$ и $t_{\text{тк}} = \text{const}$ выражения (1) и (2) дают следующую формулу, устанавливающую связь между угаром кокса и удельным расходом теплоносителя:

$$V_{\text{т}} = (295,2 + 73y) / 203,58, \text{ м}^3/\text{кг} \quad (3),$$

а связь между производительностью УСТК и угаром кокса описывается уравнением:

$$\Pi = V_{\text{д}} / V_{\text{т}}, \quad (4),$$

где $V_{\text{д}}$ – производительность дымососа, $\text{м}^3/\text{ч}$;

Π – производительность УСТК по коксу, т/ч.

Производительность основного дымососа УСТК этого предприятия составляет $195000 \text{ м}^3/\text{ч}$ теплоносителя с температурой 443 К . Для температуры теплоносителя, соответствующей нормальным условиям (273 К), производительность дымососа составляет $195000 \cdot 273 / 443 = 120170 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Совместное решение относительно $V_{\text{т}}$ (при $V_{\text{т}} = 120170 \text{ м}^3/\text{ч}$) уравнений (3) и (4) дает значение величины угара кокса ($0,74 \%$), при котором УСТК может обеспечить проектную производительность 70 т/ч валового кокса. При этом из формул (1) и (3) следует, что дальнейшее увеличение (сверх $0,74 \%$) угара на каждые $0,1 \%$ приводит либо к уменьшению производительности УСТК ~ на $2,4 \%$, либо к увеличению температуры теплоносителя перед котлом на 15°C .

Проведенное ГП «УХИН» на заводе № 1 определение потери массы (угара) кокса осуществлялось по методике, основанной на балансе углерода (С) и водорода (Н) в сбросе на свечах избыточного теплоносителя и вентиляционных выбросов.

Для определения потери массы кокса (угара) использовалась формула:

$$Y = 100V_{\text{с}} (C + H) / 0,9 \Pi \quad (5),$$

где Y – потеря массы (угар) кокса в УСТК, %;

$V_{\text{с}}$ – суммарный сброс избыточного теплоносителя на свечах избыточного теплоносителя и вентиляционных выбросов, $\text{м}^3/\text{ч}$;

$C + H$ – суммарное содержание углерода и водорода в 1 м^3 сбрасываемого теплоносителя, кг ;

100 – коэффициент перевода долей единицы в проценты;

$0,9$ – содержание в коксе горючих компонентов, доли единицы;

Π – производительность УСТК по коксу, т/ч.

Величины сброса на свечах избыточного теплоносителя и вентиляционных выбросов рассчитывались по методике определения скорости и расхода газовых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнений [6]. Определение величины сброса избыточного теплоносителя на свечу вентиляционных выбросов выполнялось по формуле:

$$V_{\text{п}} = V_{\text{в}} / K_{\text{р}} \quad (6),$$

где $V_{\text{в}}$ – сброс на свечу вентиляционных выбросов, $\text{м}^3/\text{ч}$;

$K_{\text{р}}$ – коэффициент разбавления, показывающий количество объемов воздуха, приходящееся на один объем теплоносителя, в сбросе через разгрузочное устройство.

Величина $K_{\text{р}}$ рассчитывалась по балансу кислорода в сбрасываемом на свечу газе и газе-теплоносителе по формуле:

$$K_{\text{р}} = \frac{21 - O_{2\text{И}}}{21 - O_{2\text{В}}} \quad (7),$$

где 21 – концентрация кислорода в воздухе, %;

$O_{2\text{И}}$ – концентрация кислорода в газе-теплоносителе;

$O_{2\text{В}}$ – концентрация кислорода в сбросе на свечу вентиляционных выбросов, %.

Были получены неожиданно большие (более $1,5 \%$) значения величины потери массы (угара) кокса при производительности УСТК ~ $60-62 \text{ т/ч}$. Неожиданно большие потому, что аналогичное обследование, проведенное ГП «УХИН» на другом отечественном коксохимическом заводе (завод № 2), показало: потеря массы кокса на старых, изношенных УСТК с увеличенной до $0,8-1,0 \%$ концентрацией кислорода в теплоносителе (против $0,1-0,2 \%$ в УСТК завода № 1) составляет от $1,1$ до $1,4 \%$. При таких значениях величины угара кокса максимальная производительность УСТК, определенная в результате решения уравнений (3) и (4) не может превышать $60,4 \text{ т/ч}$.

Сравнение конструкций УСТК заводов № 1 и № 2 свидетельствует об увеличенной до пяти печей вместимости форкамеры УСТК завода № 1 по сравнению с УСТК завода № 2, емкость форкамеры которых составляет три печи. Такая разница в объемах форкамеры обуславливает практически вдвое большую продолжительность пребывания кокса в форкамере УСТК завода № 1, то есть практически вдвое большую продолжитель-

льность процесса остаточного газовойделения из кокса. При производительности УСТК завода № 1, равной 2,5 печи в час, пятикамерная емкость форкамеры обеспечивает двухчасовую продолжительность процесса остаточного газовойделения против ~ 1 ч на УСТК завода № 2 с емкостью форкамеры около 3 печей.

По данным [7] двухчасовая продолжительность выдержки кокса в форкамере обеспечивает потерю ~ 1 % его массы в виде газа следующего состава (% по объему): H_2 – 81,4; CO – 7,6; CH_4 – 0,6 и N_2 – 10,4. При плотности такого газа $0,302 \text{ кг/м}^3$, остаточное газовойделение, равное 1 % от массы кокса (10 кг на тонну кокса), соответствует $10/0,302 = 33,1 \text{ м}^3$ газа на тонну потушенного кокса.

Второй, на наш взгляд, причиной потери массы кокса в УСТК, является дожиг этого газа в кольцевом канале, приводящий к насыщению теплоносителя парами воды, активно взаимодействующими с углеродом кокса в камере тушения по механизму:



Количество образующихся в кольцевом канале УСТК водяных паров составляет (в соответствии с реакцией $H_2 + 0,5 O_2 = H_2O$):

$$33,1 \cdot 62 \cdot 81,4 \cdot 10^{-2} = 1670,5 \text{ м}^3/\text{ч},$$

где 33,1 – удельная величина остаточного газовойделения в форкамере, $\text{м}^3/\text{т}$;

62 – производительность УСТК по валовому коксу, $\text{т}/\text{ч}$;

81,4 – концентрация водорода в газе форкамеры, %;
 10^{-2} – коэффициент перевода % в доли единицы.

Поскольку часть водяных паров выводится из УСТК со сбрасываемым теплоносителем, оставшееся количество этих паров, поступающих в камеру тушения, определялось с учетом доли сбрасываемого теплоносителя в общем его количестве следующим образом:

$$1670,5 \cdot \frac{103310}{103310 + 8000} = 1550,4 \text{ м}^3/\text{ч},$$

где 8000 – экспериментально определенный суммарный сброс теплоносителя на свечи избыточного теплоносителя и вентиляционных выбросов, $\text{м}^3/\text{ч}$;

103310 – производительность дымососа, $\text{м}^3/\text{ч}$; определенная следующим образом:

$$103310 = 195000 \cdot \frac{273}{443} \cdot \frac{\sqrt{630}}{\sqrt{850}},$$

где 195000 – производительность дымососа при напоре 850 мм вод.ст. и температуре теплоносителя 443 К, $\text{м}^3/\text{ч}$;

630 и 850 – соответственно рабочий и максимальный напор дымососа, мм вод.ст.

Количество кокса, прореагировавшего с водяными парами в камере тушения, составляет:

$$\frac{0,5 \cdot 1550,4 \cdot 12}{22,4 \cdot 0,95 \cdot 0,9} = 485,7 \text{ кг},$$

где 0,5 – коэффициент конверсии углерода кокса при взаимодействии с водяным паром [8];

22,4 – объем моля водорода, м^3 ;

12 – массовая доля углерода, кг;

0,95 – доля углерода в коксе;

0,9 – доля горючих компонентов в коксе.

Потеря массы кокса за счет конверсии с водяным паром составляет

$$485,7 \cdot 100 / 62000 = 0,78 \%,$$

что в сумме с потерей массы за счет остаточного газовойделения дает общую величину потери массы ~ 1,8 %.

Достаточно хорошая сходимость экспериментально определенной потери массы кокса (более 1,5 %) с результатами проведенных расчетов, свидетельствует о том, что основной причиной большой потери массы кокса в УСТК завода № 1 является большой объем форкамеры, обуславливающий большую потерю кокса за счет остаточного газовойделения.

Дожиг в кольцевом канале газов остаточного газовойделения не позволяет обеспечить проектную производительность камеры УСТК в 70 $\text{т}/\text{ч}$ потушенного кокса из-за ограниченной производительности экономайзера в 35 $\text{т}/\text{ч}$ острого пара. Для выработки этого количества пара экономайзер должен пропустить $105000 \text{ м}^3/\text{ч}$ теплоносителя с температурой не выше 800 °С и теплосодержанием

$$105000 \cdot 0,3483 \cdot 800 = 29257,2 \cdot 10^3 \text{ ккал}/\text{ч},$$

где 0,3483 – теплоемкость теплоносителя при 800 °С [2], $\text{ккал}/\text{м}^3$.

Дожиг в кольцевом канале газов остаточного газовойделения увеличивает теплосодержание теплоносителя. Количество этих газов составляет

$$62 \cdot 33,1 = 2052,2 \text{ м}^3/\text{ч},$$

где 62 – производительность УСТК по потушенному коксу, $\text{т}/\text{ч}$;

33,1 – удельное остаточное газовойделение из кокса в форкамере, $\text{м}^3/\text{т}$.

Теплотворная способность газа остаточного газовойделения равна

$$Q_n = 2052,2 \cdot 10^{-2} (81,4 \cdot 2400 + 7,6 \cdot 2800 + 0,6 \cdot 7980) = 4544,2 \cdot 10^3 \text{ ккал}/\text{ч},$$

где 81,4; 7,6 и 0,6 – содержание в газе соответственно водорода, оксида углерода и метана, %;

2400, 2800 и 7980 – низшая теплотворная способность соответственно водорода, оксида углерода и метана [9], $\text{ккал}/\text{м}^3$;

10^{-2} – коэффициент перевода % в доли единицы.

Сжигание этого газа в кольцевом канале увеличивает теплосодержание теплоносителя, поступающего в экономайзер, до

$$29257,2 \cdot 10^3 + 4544,2 \cdot 10^3 = 33801,4 \cdot 10^3 \text{ ккал}/\text{ч}.$$

Количество теплоносителя с температурой 800 °С, соответствующее теплосодержанию в $33801,4 \cdot 10^3 \text{ ккал}/\text{ч}$, составляет:

$$105000 \cdot 33801,4 \cdot 10^3 / 29257,2 \cdot 10^3 = 121310 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Полученные данные по требуемому и возможному поступлению теплоносителя в экономайзер позволяют рассчитать максимальную производительность УСТК:

$$П = 70 \cdot 105000 / 121310 = 60,6 \text{ т/ч},$$

где 70 – проектная производительность камеры УСТК по потушенному коксу, т/ч.

Снижения потери массы кокса и увеличения производительности УСТК можно достичь путем уменьшения времени изотермической выдержки кокса за счет уменьшения его количества в форкамере. При этом снизятся потеря массы кокса за счет остаточного газовойделения и его угар от взаимодействия с водяным паром.

Снижение потери массы кокса и увеличение производительности может быть обеспечено при работе УСТК с действующей свечей форкамеры. При таких условиях будет иметь место постоянный сброс части газов остаточного газовойделения на свечу. Поступающее в кольцевой канал оставшееся количество газов форкамеры образует меньшее количество водяных паров и обеспечит меньшую величину угара кокса.

Для обеспечения проектной производительности по коксу 70 т/ч производительность дымососа должна составлять не менее 225000 м³/ч теплоносителя, а котла – не меньше 40 т/ч.

Выводы

1. Конструктивные особенности УСТК завода № 1 обеспечивают производительность УСТК, не превышающую 86 % от проектной – 60,6 т/ч. Основными ограничениями, препятствующими увеличению производительности до проектных 70 т/ч, являются большой объем форкамеры и недостаточные производительность дымососа и котла.

2. Причиной завышенной проектной производительности УСТК является заниженная (0,6 %) оценка потери массы (угара) кокса, которая по расчетным данным составляет ~ 1,8 %, что достаточно

хорошо согласуется с результатами экспериментальных исследований, превышающих 1,5 %.

Библиографический список

1. Теплицкий М.Г. Сухое тушение кокса / М.Г. Теплицкий, И.З. Гордон, Н.А. Кудрявая [и др.]. – М: Металлургия, 1971. – 264 с.
2. Давидзон Р.И. Мастер установки сухого тушения кокса / Р.И. Давидзон – М: Металлургия, 1980. – 124 с.
3. Степанов Ю.В. Потери в материальном балансе промышленного процесса коксования / Ю.В. Степанов, Н.А. Беркутов, В.И. Сухоруков // Кокс и химия. – 2001. – № 6. – С. 17-23.
4. Старовойт А.Г. О физико-химических процессах в зоне циркуляции камеры УСТК / А.Г. Старовойт, В.Ф. Гончаров [и др.] // Кокс и химия. – 1988. – № 7. – С. 21-24.
5. Правила технической эксплуатации коксохимических предприятий. – Харьков: Гипрококс, 2001. – 309 с.
6. ГОСТ 17.24.06-90 «Методы определения скорости и расхода газовых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнений».
7. Стахеев С.Г. Выход и состав газа при изотермической выдержке и охлаждении кокса в УСТК / С.Г. Стахеев, В.И. Сухоруков, С.П. Родькин // Кокс и Химия. – 1992. – № 10. – С. 17-21.
8. Тютюнников Ю.Б. Технологические схемы, расчеты и моделирование промышленных процессов газификации угля / Ю.Б. Тютюнников, М.С. Шептовицкий, И.В. Шульга. – Харьков: ХГЭУ, 1996. – 66 с.
9. ТУ У 322-00190443-101-99 «Газ коксовый очищенный».

Рукопись поступила в редакцию 20.01.2016

THE COKE BURNING COSS AND THE PRODUCTIVITY OF COKE DRY QUENCHING

© Vasilyev Yu.S., Doctor of Technical Sciences, Fidchunov A.L., PhD in technical sciences, Fidchunov L.N., PhD in technical sciences, Shulga I.V., PhD in technical sciences (SE “UKHIN”)

The effect been estimated of the design features of the equipment of coke dry quenching (CDQ) on the value of coke burning coss and productivity of CDQ. The impossibility has been shown of providing the design capacity of 70 t/h on existing CDQ. The main limits preventing the increase in CDQ productivity are a large volume of prechamber and insufficient productivity of smoke exhauster and boiler.

Keywords: the dry coke quenching, equipment, coke burn, CDQ productivity.

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ КОКСУЮЩЕГОСЯ УГЛЯ ПРОДУКТАМИ ПИРОЛИЗА УГЛЕЙ С ВЫСОКИМ ВЫХОДОМ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

© Е.И. Малый¹

Национальная металлургическая академия Украины, 49000, г. Днепропетровск, просп. Гагарина, 4, Украина

¹ Малый Евгений Иванович, канд. техн. наук, доцент кафедры Металлургического топлива и огнеупоров, e-mail: nmetau_mtv@i.ua

В работе приведены результаты экспериментальных исследований модификации коксующегося угля летучими продуктами пиролиза угля с высоким содержанием летучих веществ. Установлено влияние высокомолекулярных углеводов на свойства кокса и выход химических продуктов коксования.

Ключевые слова: коксующийся газовый уголь, выход летучих веществ, пиролиз, модификация.

Существует мнение, что в процессе коксования летучие продукты с ароматической составляющей в молекуле могут образовывать вторичные высокомолекулярные углеводородные продукты, которые, при прочих равных условиях, способствуют протеканию цепных свободно-радикальных процессов. Так, например, при наличии подвижных атомов водорода в макромолекулах возможны реакции передачи цепи [1]. Здесь температура процесса является важнейшим параметром, по степени влияния на глубину пиролиза органических углеродсодержащих веществ. В табл. 1 приведены возможные температурные области процесса пиролиза малометаморфизованного слабоспекающегося угля с высоким выходом летучих веществ [2].

Таблица 1

Возможные температурные области процесса пиролиза малометаморфизованного угля с высоким выходом летучих веществ

Степень пиролиза	Температура, °С	Физические и химические превращения	Образуемый продукт	Возможные области применения
Пиролиз не происходит	< 350	испарение	пирогенетическая влага и окклюди- рованные газы	первая стадия процесса
Низкая	400-750	первичная деструк- ция	первичные продук- ты деструкции: газ, смола, жидкость	производство бездымного топлива
Средняя	750-900	вторичные реакции	среднетемператур- ные продукты: газ, смола, жидкость и водород	производство бездымного топлива и металлургического кокса
Высокая	900-1100		высокотемператур- ные продукты: газ, смола, жидкость и водород	производство бездымного топлива и металлургического кокса

Данные таблицы показывают, что граничная температура начала процесса первичных реакций деструкции молекул угольного вещества составляет ~350 °С. Это подтверждается нашими данными, которые были получены в процессе проведения дериватографического анализа (рис. 1). Термографические кривые характеризуют термохимические превращения, которые происходят в процессе деструкции ОМУ при нагреве от 0 до 800 °С.

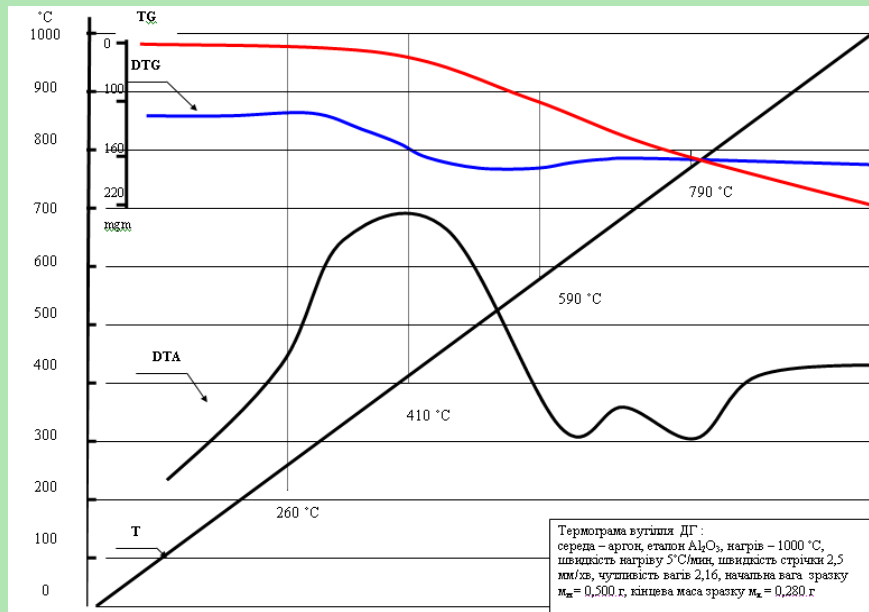
Если полученные данные отнести к существующей теории [3, 4], тогда термохимические превращения ОМУ в процессе нагрева определяются следующими стадиями:

I – Стадия начала нагрева угля и его нахождения в предпластическом состоянии. При этом само угольное зерно остается без внешних существенных изменений;

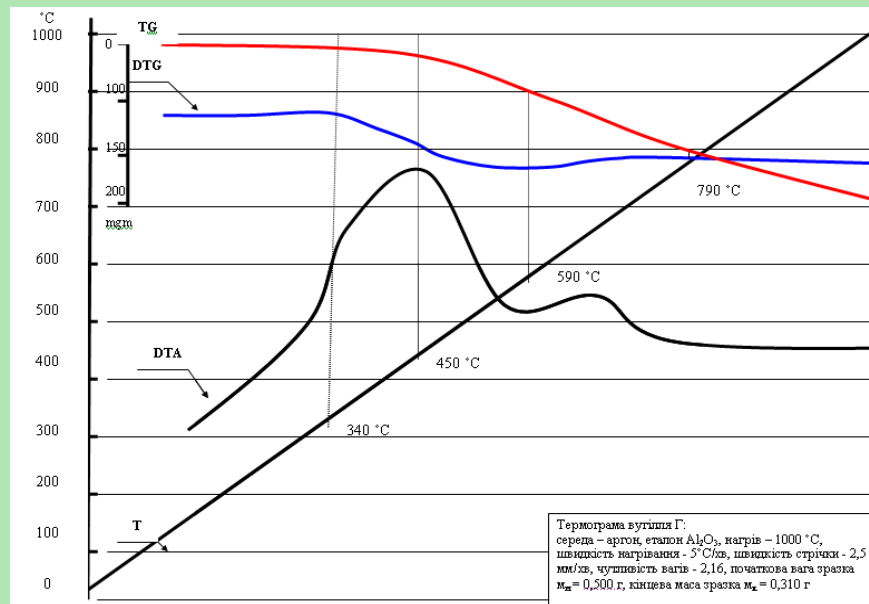
II – Стадия температурного перехода угля в пластическое состояние. За счет образования жидкоподвижной массы происходит взаимодействие угольных частиц в приграничных зонах и развиваются межмолекулярные связи, которые в даль-

нейшем могут сопровождаться возникновением ассоциированных кластеров;

III – Стадия образования полукокса и кокса. В процессе роста и сращивания кластеров формируется новая система, которая представляет собой полукоксы и при более высоких температурах нагрева группируется в твердое вещество с элементами графитоподобных структур – кокс.



а)



б)

Рис. 1 Термографические кривые углей марок ДГ (а) и Г (б)

Термограммы угля ДГ и Г дают хорошую возможность охарактеризовать каждую стадию их температурных превращений.

Уголь марки ДГ начинает деструкцию при температуре 260 °С, переходит в пластическое состояние при температуре ~300 °С и имеет период затвердения около 410 °С. Кривая тепловых эффектов (ДТА) дает возможность установить момент деструкции ОМУ, которая происходит при температуре 260 °С. Кривые скорости убыли массы (ДТG) и убыли массы (TG) характеризуют бурное образование летучих веществ с максимумом при температуре 410 °С.

После этой точки выход летучих веществ замедляется и при температуре 590 °С становится незначительным. Период характеризует процесс образования углеродистого остатка, который заканчивается при температуре 790 °С. Общий выход углеродистого остатка находится на уровне 56 %.



Рис. 2 Схема фазовых превращений и процесс термической деструкции ОМУ каменного угля: Т0-Тн – твердая фаза; Г1-Гн – газовая фаза; Ж1-Ж3 – жидкая фаза

Термограмма газового угля характеризуется большей термохимической стойкостью к деструкции. Последняя начинается при температуре 340 °С и оканчивается около 450 °С. Период нахождения угля в пластическом состоянии соответственно находится в интервале температур 340-450 °С. Другие процессы, которые происходят в ОМУ газового концентрата, практически схожи с термохимическими превращениями ОМУ марки ДГ. Общий выход углеродистого остатка составляет 60 %.

Полученные данные не противоречат общей теории процесса термической деструкции ОМУ с высоким содержанием летучих веществ. В качестве примера приведем механизм термических превращений углей предложенный М.Г.Скляром и М.В.Лурье (рис. 2) [5].

Гипотетическая схема показывает, что основные процессы термической деструкции ОМУ происходят в температурном

интервале 350-475 °С. При температуре 500-1000 °С образуется новая углеродистая структура.

Исходя из вышеизложенного можно предположить, что летучие продукты пиролиза угольного концентрата марки ДГ оказывают воздействие на поверхность коксующегося угля марки Г и могут принимать участие в дальнейших процессах фазовых превращений ОМУ. На рис. 3 приведена гипотетическая схема подобного взаимодействия, построенная на основе схемы М.Г.Скляра и М.В.Лурье (см. рис. 2, [5]) в соответствии с температурами, которые характеризуют процессы образования летучих веществ из угля марки ДГ, и с полученными нами термограммами (см. рис. 1).

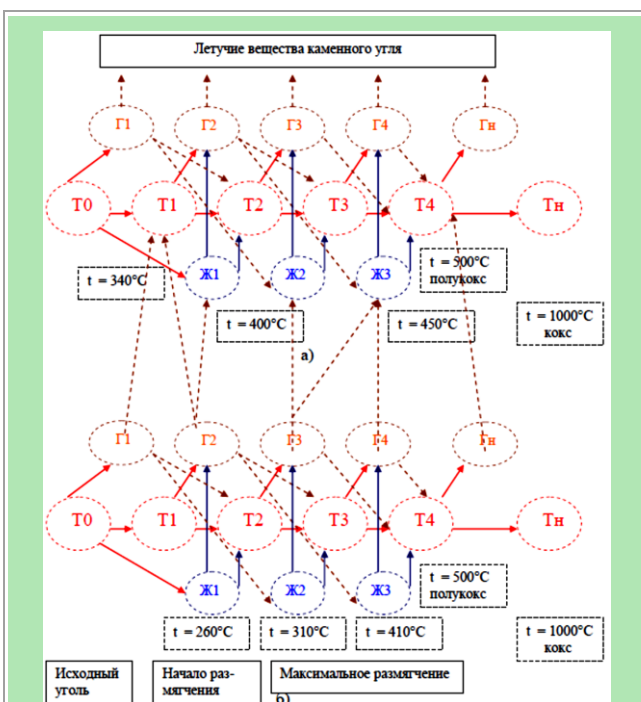


Рис. 3 Схема влияния летучих продуктов пиролиза слабоспекающегося угля ДГ (б) на фазовые превращения процесса термической деструкции коксующегося угля марки Г (а): Т0-Тн – твердая фаза; Г1-Гн – газовая фаза; Ж1-Ж3 – жидкая фаза

Рис. 3 демонстрирует возможность термообработки летучими продуктами пиролиза угля ДГ исходного газового угля еще до перехода последнего в предпластическое состояние. Последующее повышение температуры (260-410 °С) сопровождается активным образованием летучих веществ из пластической массы концентрата марки ДГ.

Для проверки высказанных предположений была выполнена предварительная обработка концентрата газового угля (с учетом температурных интервалов перехода газового угля в предпластическое и пластическое состояние) продуктами пиролиза угля ДГ. Процесс вели в шахтной печи со специаль-

но оборудованной ретортой [6]. В нижнюю часть реторты загружали 500 г длиннопламенного угля, а сверху, в соответствии с фиксированной температурной зоной предпластического состояния 320-340 °С, опускали вставку, которая содержала пробу исследуемого образца газового угля в количестве 100 г. После загрузки необходимого количества углей реторту закрывали крышкой с патрубком для отвода парогазовых продуктов. Процесс модификации вели до температуры низа реторты 800-850 °С. При этом температура в зоне модификации оставалась постоянной до конца процесса, который длился в течение двух часов. Модифицированный уголь охлаждался в эксикаторе.

Для того, чтобы убедиться, идет ли процесс модификации, или изменения свойств газового угля являются следствием только термического воздействия, пробу газового угля подвергли обработке по выше описанной методике, но без модификатора.

Используя метод определения выхода химических продуктов коксования [7], исследовали базовый, модифицированный и термически подготовленный газовый уголь. В табл. 2 приведен материальный баланс процесса коксования газового концентрата: базового, модифицированного и термически подготовленного без модификатора.

Таблица 2

Материальный баланс процесса коксования газового концентрата: базового (1), модифицированного (2) и термически подготовленного без модификатора (3)

Наименование	Выход продуктов					
	1		2		3	
	г	%	г	%	г	%
Исходные материалы						
Сухой уголь	18,5	91,9	19,0	95	19,0	95
Гигроскопическая влага	1,5	8,1	1,0	5	1,0	5
Итого	20	100	20	100	20	100
Продукты						
– кокс	14,33	71,65	15,00	75,00	14,45	72,25
– смола	0,85	4,26	0,70	3,52	0,87	4,35
– аммиак	0,07	0,34	0,07	0,35	0,07	0,35
– вода общая	0,86	4,28	0,94	4,70	0,90	4,50
– сероводород	0,15	0,76	0,17	0,87	0,17	0,85
– углекислый газ	0,07	0,32	0,08	0,36	0,08	0,40
– непередельные углеводороды	0,18	0,91	0,19	0,96	0,19	0,95
– сырой бензол	0,16	0,81	0,15	0,75	0,16	0,80
– коксовый газ	3,33	16,67	2,70	13,49	3,11	15,55
Итого	20	100	20	100	20	100

Сравнивая полученные результаты, можно сказать, что после модификации газового угля наблюдается прирост выхода углеродистого остатка и снижение выхода основных химических продуктов коксования, – таких, как сырой бензол, каменноугольная смола и коксовый газ. Что касается термической обработки без модификатора, то этот вариант дает эффект, промежуточный между вар. 1 и вар. 2, причем более приближенный к первому. Это показывает, что в процессе модификации сказывается положительное влияние образующихся летучих углеводородов из малометаморфизованного длиннопламенного угля. По-видимому, последние склонны под воздействием температуры и других факторов к образованию более сложных углеводородных структур. Они оказывают значительное влияние в процессе формирования начальных кластерных составляющих углеродистого тела кокса, которые в дальнейшем в

той или иной степени определяют его характерные физико-механические и физико-химические свойства.

С целью более детального анализа взаимодействия углей в лаборатории ГП «УХИН» проводили коксования базового газового угля (вариант 1) и послонной загрузки (вариант 2), которая состояла из 70 % Г (верх) и 30 % ДГ (низ), разделенных в реторте таким же образом, как и в предыдущем эксперименте. Процесс вели в пятикилограммовой печи до температуры 1050-1100 °С.

Результаты испытаний (табл. 3) дают возможность косвенно установить, что углеводороды летучих продуктов пиролиза угля марки ДГ участвуют в процессе модификации. Это приводит к активизации процессов взаимодействия всех компонентов пластической массы угля марки Г, в дальнейшем обуславливая изменение формирования структуры углеродистого тела кокса.

Таким образом, на основании выполненных исследований механизм взаимодействия углей в процессе термического пиролиза можно представить следующим образом. Ароматические углеводороды летучих продуктов угля марки ДГ до перехода угля марки Г в пластическое состояние взаимодействуют с его зернами и за счет адгезионных сил располагаются на поверхности последних. Образующиеся паргазовые продукты угля марки Г вынуждены

проходить через образовавшийся адгезионный слой, адсорбируясь его компонентами и вступая с ними в физико-химическое взаимодействие по различным механизмам. Образовавшиеся в результате надмолекулярные продукты в дальнейшем взаимодействуют с ОМУ. При этом вероятно возрастает выход пластической массы и, как следствие, повышается спекаемость.

Таблица 3

Характеристика коксов, полученных в лаборатории ГП «УХИН»

Вариант	Технический анализ, %			Выход и прочность кокса, %					Абразивная твердость по Гинзбургу, мг	Структурная прочность по Грязнову, %	Реакционная способность по ГОСТ 10089, см ³ /г×с	Действительная плотность, г/см ³	Кажущаяся плотность, г/см ³	Пористость, %	
	A ^d	St ^d	V ^{daf}	V _к	K ₅₀	П ₄₀	П ₂₅	И ₁₀							
1	0,52	0,41	1,1	65,46	80,8	44,8	63,9	24,6	46,6	77,4	1,49	1,709	0,738	56,8	
2	Г	0,52	0,52	1,2	64,48	90,0	56,0	72,9	16,4	58,3	79,3	1,33	1,727	0,787	54,4
	ДГ	0,80	0,80	1,3	63,70	82,1	48,6	62,9	30,9	46,5	55,4	1,63	1,669	0,870	47,9

Проведенные исследования взаимодействия углей низкой стадии метаморфизма при термическом пиролизе представляют практический интерес с точки зрения поиска новых путей получения кокса – особенно для недоменного процесса.

Библиографический список

1. Старовойт А.Г. Влияние различных способов термической подготовки углей и угольных шихт на качество кокса. Сообщение 1. Экспериментальная часть / А.Г.Старовойт, Е.И.Малый, М.С.Чемеринский // Углехимический журнал. – 2012. – № 1-2. – С. 9-14.
2. Radenovich A. Pyrolysis of coal / A.Radenovich // *Chem. Ind.* – 2006. – № 55 (7-8). – P. 311-319.
3. Глуценко И.М. Прогноз качества кокса / И.М.Глуценко. – М.: Металлургия, 1976. – 200 с.

4. Грязнов Н.С. Пиролиз углей в процессе коксования / Н.С.Грязнов. – М.: Металлургия, 1983. – 185 с.

5. Скляр М.Г. Пути изучения механизма термических превращений углей / М.Г.Скляр, М.В.Лурье / В сб. Теория и практика подготовки и коксования углей. – М.: Металлургия, 1976. – С. 44-54.

6. Старовойт М.А. Исследование взаимодействия углей низкой степени метаморфизма при термическом воздействии / М.А.Старовойт, Е.И.Малый // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2010. – № 7. – С. 35-39.

7. Скляр М.Г. Химия твердых горючих ископаемых: лабораторный практикум / М.Г.Скляр, Ю.Б.Тютюнников. – К.: Вища Школа, 1985. – 247 с.

8. Скляр М.Г. Физико-химические основы спекания углей / М.Г.Скляр. – М.: Металлургия, 1984. – 201 с.

Рукопись поступила в редакцию 31.11.2015

MODIFICATION OF THE PROPERTIES OF COKING COAL BY PRODUCTS PYROLYSIS OF COALS WITH HIGH VOLATILE CONTENT Report 1. Experimental study

© Malyi E.I., PhD in technical sciences (NMetAU)

The results of experimental studies of the modification of coking coal by volatile pyrolysis products of coal with high volatile substances has been shown. It has been observed the influence of high molecular weight hydrocarbons on the properties of coke and on the output of chemical coking products.

Keywords: gas coal, volatile substances, pyrolysis, modification..

ПОЛУЧЕНИЕ ПРЯМЫХ ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

А.А. Пастернак¹

ПАО «Авдеевский КХЗ», 860066, г. Авдеевка, проезд Индустриальный, 1, Украина

Л.П. Банников², С.В. Нестеренко³, А.В. Смирнова⁴

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

¹ Пастернак Александр Александрович, главный инженер, e-mail: Aleksandr.Pasternak@akhz.com.ua² Банников Леонид Петрович, канд. техн. наук, зав. хим. отделом, e-mail: ukhinbannikov@gmail.com³ Нестеренко Сергей Викторович, канд. техн. наук, ведущ. научный сотрудник, e-mail: nester.hnamg@mail.ru⁴ Смирнова Анна Владимировна, научный сотрудник, e-mail: pokhylko.anna.v@gmail.com

Прямые эмульсии, в отличие от обратных, имеют свои особенности: низкая вязкость, способность разбавляться водой в широких интервалах и др. Целенаправленное формирование прямых эмульсий позволяет получать ряд продуктов на основе каменноугольной смолы. Выполнен анализ составов и способов формирования прямых эмульсий, приготовленных с участием продуктов и полупродуктов коксохимического производства. Установлены пределы соотношения органической и водной фаз, типы эмульгаторов, температура нагрева компонентов, порядок смешивания компонентов.

Ключевые слова: прямая эмульсия, каменноугольная смола, эмульгатор, гомогенизация.

Коксохимическое производство имеет высокий потенциал расширения ассортимента продукции химического крыла, который может быть реализован при наличии соответствующего спроса и при условии соблюдения существующих санитарных и экологических требований к продукту и технологическому процессу его получения. В данном направлении могут быть использованы самые различные технологии, как ранее разработанные, так и требующие новых подходов. Прямые эмульсии типа «масло в воде» могут найти широкое распространение в качестве технологических сред, полупродуктов и продуктов.

Имеются разработки по использованию прямых эмульсий в процессах абсорбции, которые могут быть применены в отдельных случаях для извлечения из газового потока органических веществ [1]. По нашему мнению, прямая эмульсия может удовлетворить требованиям к абсорбентам, которые способны растворять абсорбат меньшим объемом растворителя. Так, в фармацевтике прямые эмульсии часто применяют при необходимости «замаскировать» или ослабить неприятный запах или вкус (рыбьего жира, касторового масла и др.).

В технологических процессах коксохимического производства чаще всего приходится сталкиваться с эмульсиями «вода в смоле» (обратные эмульсии), которые самопроизвольно образуются в процессах конденсации смолы и водяных паров и целенаправленно разрушаются при отстаивании под воздействием температуры, деэмульгаторов и центробежного поля.

Низкоконцентрированная прямая эмульсия как система исследовалась в процессах очистки сточных вод [2, 3]. Отмечается ее высокая устойчивость. Этому способствует малый размер частиц (2-15 мкм), который авторы объясняют спецификой ароматических углеводородов, а также образование сольватных оболочек из молекул воды вокруг дисперсных частиц, препятствующее сливанию последних.

Прямые эмульсии в период производства широкого ассортимента коксохимической продукции использовались для получения дорожных вяжущих материалов и препаратов для сельского хозяйства, при производстве пропиточных масел для древесины и гидроизолирующих строительных материалов [4].

Целью настоящего исследования является обобщение опыта производства прямых эмульсий с использованием преимущественно продуктов и полупродуктов коксохимического производства, а также формулирование принципов получения прямых эмульсий с учетом свойств исходного сырья.

Защита штабелей угля от пыления и самовозгорания

При воздействии ветра во время транспортирования в открытых железнодорожных полувагонах теряется значительная часть угля. Например, при такой транспортировке по территории США потери от пыления угля составляют 2-5 % по массе [5]. Кроме того, при хранении в штабелях имеет место химическое взаимодействие кислорода воздуха с макромолекулами угля, приводящее к нагреванию, тлению и самовозгоранию, а также к взрывам. В последние годы в качестве изолирующего покрытия поверхности штабеля на складах топлива применяются нефтебитумные и нефтебитумно-глинистые пасты, защищающие штабеля от проникновения влаги и воздуха [6]. Также запатентованы решения о применении в данных целях эмульсий на водной основе каменноугольного пека [5, 7] и каменноугольной смолы [8].

Прямая эмульсия на водной основе с использованием тяжелых нефтяных остатков и гудрона образуется при помощи катионоактивного эмульгатора АМДОР-ЭМ (ТУ 0257-007-35475563-98) по следующей рецептуре: нефтесодержащее сырье – 57 %, вода – 40 %, эмульгатор – 2 %; показатель pH водной фазы составляет 2,29 ед., температура нефтяных остатков – 142-147 °С, воды – 45-48 °С. Углеводородное связующее, разогретое до температуры свободного течения, усредняется с предварительно разогретой до температуры 45-47 °С смесью воды, подкисленной соляной кислотой, с эмульгатором (продолжительность перемешивания 5 мин, pH смеси – 2,0-2,4) [6].

Для приготовления водной эмульсии каменноугольного пека (температура перехода в текучее состояние – 88-127 °С) используется анионный эмульгатор и добавление щелочи. Последняя в т.ч. нейтрализует естественную кислотность пека, что может привести к образованию нового компонента-эмульгатора. Иногда такая эмульсия стабилизируется добавкой бентонитовой глины, например по следующей рецептуре: водная фаза и органическая фаза в равных долях; состав водной фазы, % по массе: вода 93,7-95,1; древесная смола – 3,0; – бентонитовая глина 1,4-1,6; талловое масло – 0,10; каустическая сода – 0,4-1,6. Процесс приготовления осуществляется при помощи коллоидной мельницы: каменноугольный пек при температуре не выше 300 F (149 °С) поступает сначала в смеситель (соотношение фаз пек : водная фаза – 1:1) а затем в коллоидную мельницу (5000 об/мин), работающую примерно наполовину от полной производительности, что приводит к существенному увеличению стабильности эмульсии [7].

В качестве эмульгатора пека (каменноугольного, таллового или нефтяного) в воде используется также анионный эмульгатор на основе жирных кислот, частично нейтрализованных щелочью. Например, состав эмульсии для таллового пека, % по массе: воды – 59, раствора щелочи – 3, таллового пека – 36, талловой смолы – 11; соотношение водная фаза : органическая фаза составляет (60-50) : (40-50). Вначале подготавливается щелочная водная фаза, затем она смешивается с расплавленным пеком, после чего к смеси добавляется талловая смола (основа эмульгатора) [5].

Прямая эмульсия с применением каменноугольной смолы может быть приготовлена также с помощью катионного эмульгатора (длинноцепочного алифатического четвертичного диамина). Состав эмульсии, % по массе: вода – 50 %, смола – 50 %, эмульгатор – 1,7 %. Приготовление эмульсии осуществляют в гомогенизаторе, куда подают отдельно воду с растворенным катионным эмульгатором и отдельно смолу [8].

Таким образом, приготовление прямых эмульсий для защиты штабелей угля может производиться на основе каменноугольной смолы и пека, находящихся в текучем подвижном состоянии при соотношении фаз углеводороды : вода близком к 1:1. В качестве эмульгаторов могут использоваться все типы реагентов: гидрофильные твердые эмульгаторы, такие как высокодисперсные глины; катионные, анионные эмульгаторы на основе жирных кислот, талловых масел и смол. Нейтрализация кислых компонентов пека щелочью должна также сопутствовать образованию эмульгатора.

Прямые эмульсии для пропитки древесины

Для предотвращения древесины от гниения уже больше 150 лет за рубежом применяют фракцию каменноугольной смолы, называемую креозотом, которая состоит из ароматических углеводородов и выкипает в интервале 200-400 °С. Каменноугольный креозот имеет удельный вес 1106 кг/м³; отгон до 270 °С составляет 5,4 %, до 355 °С – 63 % [9].

В отечественной практике для пропитки шпал и др. деревянных изделий (гл. обр. подземных частей столбов, свай и т.п.) применяют антраценовое масло плотностью не менее 1080 кг/м³ с содержанием воды не выше 1,5 %.

Импregnирование древесины маслами имеет определенный недостаток: после процесса пропитки, особенно в жаркую погоду, пропиточное масло выступает на поверхности древесины в виде капель. Это вызывает неудобства при транспортировании и использовании древесины, выделения имеют неприятный запах, раздражают кожу и слизистую оболочку глаз. Для устранения этого недостатка разработана технология получения пигмент-стабилизированной эмульсии, в которой частицы пигмента блокируют диффузию масла [10].

Рецептура эмульсии креозота в воде предусматривает содержание последней вплоть до 95 %, а также включает различные ПАВ и добавки (например фосфорную кислоту для коррекции pH среды). Пример одного из патентованных составов, массовые доли: вода – 200; креозот – 600; амфотерное ПАВ – 6; пигмент – 20; H₃PO₄ – 2. Эмульсия получена при 65 °С с применением аппарата-гомогенизатора с высокой скоростью сдвига, pH среды (6,18 при 22 °С) скорректирована фосфорной кислотой, эмульсия стабильна и гомогенна, размер дисперсной фазы 5-20 мкм [10].

Эмульсия креозота для пропитки древесины может быть двух типов: «масло в воде» и «вода в масле», при этом содержание в ней воды может составлять от 5 до 95 %. Анализ упоминаемых в литературе рецептов показывает, что разработанные составы как правило содержат воду в количестве 70 % для прямой эмульсии и 30 % для обратной, причем состав и

количество добавок одинаковы. Например, состав композиции для пропитки древесины может включать, % по массе: креозот; вода 5-95; загуститель – до 2,5; мыло на основе древесных смол – 0,25-10; ПАВ – 0,1-5; антиосадительная добавка или синтетический пигмент для модификации резины – 0,25-2; лигносульфонат – 0,25-5 [11]. Эмульсия производится в гомогенизаторе при ультравысоком значении скорости сдвига. Было замечено, что эмульсия имеет буферные свойства: разрушается при добавлении 10 % уксусной кислоты, но при увеличении pH восстанавливает химические и дисперсные свойства. Обычная щелочная эмульсия, напротив, при подкислении разрушается и не может быть ре-эмульгирована в первоначальное состояние.

Для пропитки древесины также применяются эмульсии с катионным эмульгатором, например: вода – 10-90 %; каменноугольное масло – 5-90 %; четвертично-аммониевое ПАВ – 2-20%. Порядок смешивания компонентов эмульсии следующий: сначала нагретое до 50 °С масло смешивают с катионным эмульгатором до полной гомогенности смеси. Затем добавляется стабилизатор эмульсии, например, производное гликолей в количестве 0-20 %, а также 0-20 % солнобилизатора. Смесь перемешивается для достижения гомогенности, после охлаждения добавляется вода. Полученная эмульсия обладает молочным цветом, прозрачностью и применяется для пропитки древесины без подогрева [12].

Эмульгированный креозот может быть стабилизирован в воде с использованием глины, при этом в водную среду добавляют соль. Коллоидную глину при добавлении воды (соотношение приблизительно 1 : 5 по массе) гомогенизируют в пасту. К этой пасте постепенно добавляется приблизительно равное по объему количество креозотового масла, а по достижении однородности смеси – такой же объем 5 %-ного раствора хлористого цинка. Перемешивание продолжается, пока смесь не станет полностью однородной [13].

Таким образом, фракция каменноугольной смолы (креозот), как и каменноугольная смола, может быть эмульгирована и стабилизирована гидрофильными твердыми частицами.

Прямые эмульсии для дорожного строительства

За рубежом смесевые продукты на основе нефти и каменноугольных смол широко применяются в дорожном строительстве. Так, по ASTM D-490 классифицировано 12 марок каменноугольных смол, используемых для дорожного строительства: RT1-RT12 с возрастающей плотностью с увеличением номера марки от 1,08 до 1,16 г/см³. Марка самой плотной и самой вязкой смолы RT-12 много лет использовалась для смешивания с асфальтом. В отличие от нефтепродуктов, молекулярная структура ароматических компонентов смолы придает ей стойкость к ультрафиолетовому излучению, химическим реагентам, маслам, смазкам на основе нефтепродуктов. Также каменноугольная смола является водонепроницаемым дорожным материалом с хорошими вяжущими свойствами. Для удобства пользования в дорожном строительстве каменноугольная смола диспергируется в воде с помощью глин, эмульгаторов и химических реагентов.

В начальный период развития дорожного строительства каменноугольные эмульсии включали высокое содержание эмульгаторов на основе мыл жирных кислот, производных лигнина, глин, и были относительно нестабильны при длительном хранении. Затем в состав компаундов начали вводить диспергированную активную глину. Ее частицы играют роль бронирующего слоя и покрывают глобулы битума в водной фазе защитной пленкой, стабилизируя эмульсии; также глина может быть эмульгатором при условии содержания в своем составе не менее 40 % монмориллонита (бентониты).

Для производства эмульсий с широким интервалом вязкости и улучшенной стабильности разработан ряд композиций на основе карбоксильного полимера и нейтрализующего агента для поддержания pH от 5 до 8 ед. в количестве 0,06-1,5 % [14]. Полимер-эмульгатор должен быть водонабухаемым; наибольшее набухание карбоксилсодержащего полимера проявляется в диапазоне pH 5-8 ед. При этом наиболее предпочтительным методом диспергирования смолы в дисперсионную среду является медленное добавление смолы в водную фазу, скорость подачи смолы должна быть не выше скорости диспергации.

При эмульгировании более вязких смол (RT9-RT12) необходимо их температуру поддерживать в диапазоне 55-130 °С, а температуру воды – 55-70 °С. Когда эмульсия приготовлена, следует резко охлаждать смесь без последующего перемешивания. Менее вязкие смолы (RT1-RT8) и водная фаза могут приготавливаться при обычной температуре. Пример композиции эмульсии: 300 весовых частей воды; 4,5 части 10 %-ного раствора NaOH; 0,75 частей додецил амина и 1,5 части водонабухаемого полимера, отношение фаз смолы : вода составляет 1 : 1.

Порядок приготовления такой эмульсии следующий: водную фазу слегка перемешивают при 90 °С до загустения. Каменноугольную смолу марки RT12 нагревают до 130 °С и медленно добавляют в водный гель. Перемешивание останавливают сразу после прекращения внесения смолы, плохая стабильность эмульсии наблюдается в случае высокой скорости вращения мешалки и в случае перемешивания после окончания подачи компонентов [14].

В качестве эмульгирующего агента каменноугольной смолы в воде применяется лигнин, содержащий загуститель, например, щелочную соль карбоксиметилцеллюлозы – для обеспечения диспергируемости и снижения размеров капель. Загустители подразделяют на реагенты средней вязкости – 400-600 сПз (предпочтительный вариант), низкой (25-50 сПз) и высокой (до 2000 сПз). Пример приготовления подобной эмульсии: в 19,6 массовых частей воды диспергируется 0,4 части щелочной соли карбоксиметилцеллюлозы и 3 части лигнина. Полученная смесь усредняется с 1,08 части воды и 0,12 части каустика до получения пасты. К пасте при температуре 27-49 °С при перемешивании добавляется 50 частей смолы, нагретой до 88-99 °С. После эмульсификации происходит разбавление водой при температуре 38-49 °С с перемешиванием, количество воды составляет 25,8 частей.

При использовании коллоидной мельницы смола подается вместе с водой [15].

Если эмульсия включает добавки различного целевого назначения, то в зависимости от природы последних разработаны специальные приемы по их диспергированию. Так, водонерастворимый амин придает эмульсии каменноугольной смолы водоотталкивающие свойства. Каменноугольная смола марки RT12 нагревается до 127 °С в сосуде с мешалкой, куда добавляется смесь аминов жирных кислот таллового масла (0,6 % от массы смолы). Отдельно приготавливается глиняная суспензия: 30,7 массовых частей глины и 69 частей воды. Суспензия глины нагревается до 95 °С на водяной бане, а смесь каменноугольной смолы и амина при температуре 127 °С медленно добавляется в горячую суспензию при механическом перемешивании с частотой 2000 об/мин в течение 5 мин. Массовое соотношение между смолой и суспензией составляет 1 : 2. При перемешивании вода испаряется, поэтому порция горячей воды подается на пополнение. В результате образуется эмульсия с содержанием смолы и твердых наполнителей 53 % по массе, вязкость которой при 25 °С составляет 25000 сПз [16].

Широкое распространение получили способы эмульгирования нефтяного битума, принципы приготовления прямых эмульсий на его основе могут быть приняты во внимание при диспергировании каменноугольных смол в воде.

Для улучшения стабильности и ряда других свойств эмульсий битума в воде, полученных при эмульсификации мылами жирных кислот, разработаны различные добавки: стабилизаторы, антифризы, диспергаторы и антикоагулянты капель эмульсии и пр. Такие добавки могут включать фенолы, спирты, сахара и углеводы.

Для приготовления эмульсии битума в воде, в частности, применяют добавки диспергирующего агента (мыло) и загустителя (метилцеллюлоза). Метилцеллюлоза может быть добавлена в количестве, менее 1 % от массы всей эмульсии. Известно, что ступение происходит при добавке метилцеллюлозы в битумные эмульсии за счет увеличения вязкости водной фазы увеличивается. Однако, при одновременном использовании омыленной смолы качестве диспергирующего агента, эмульсия характеризуется особенно высокими значениями вязкости. Это может происходить из-за осаждения метилцеллюлозы омыленными смолами. Эмульсия асфальта, характеризующаяся повышенной вязкостью и высокой стабильностью имеет следующий состав, % по массе: – асфальт 10-70; вода – 30-90; омыленная смола сосны – 0,2-2,0; метилцеллюлоза 0,01-0,10 [17].

Интересен принцип эмульгирования битумов, который применяется для получения эмульсий с уменьшенным размером капель. Для данной цели в процессе эмульсификации объемное фазовое отношение постоянно поддерживается в области максимума вязкости (при заданной температуре). Например, для нефтяных битумов такое значение вязкости составляет ≤ 50000 сПз (25 °С) или 3000-10000 сПз (82-88 °С). Органическая и водная фазы могут подаваться на перемешивание одновременно либо раздельно и

с увеличивающейся дозировкой [18]. При непрерывном дозировании фаз в перемешивающее устройство для повышения вязкости эмульсии увеличивают расход органической фазы. Как только вязкость эмульсии начинает уменьшаться, фиксируют расход органической фазы, а затем снижают его до величины максимальной вязкости.

Скорректировать точку максимальной вязкости в какой-то степени можно увеличением вязкости водной фазы (добавкой производных целлюлозы, протеиновых соединений, природных смол); вязкость органической фазы снижается повышением температуры или добавкой растворителя.

Наименьшее количество эмульгатора составляет не менее 0,5 % от массы эмульсии; его дозировка зависит в том числе и от его природы. Если при этом вязкость смеси максимальна, то средний размер частиц эмульсии превысит 2 мкм. При содержании эмульгатора не ниже 3 % средний размер капель эмульсии не превышает 1 мкм. В рецептурах эмульсий с применением мыл жирных кислот или органических сульфонатов количество эмульгатора может быть увеличено до 20 %. Природа эмульгатора должна обеспечивать соответствующий баланс между гидрофильной и гидрофобной группой. Если такой баланс подобран плохо, то в точке, соответствующей максимальной вязкости эмульсии, очень тяжело подобрать требуемые расходы водной и органической фаз. Напротив, при правильно выбранном балансе гидрофильной и гидрофобной групп в молекуле эмульгатора, в точке максимальной вязкости эмульсии соотношение фаз может колебаться в широких пределах. Пример состава эмульсии, % по массе: нефтяная смола – 42,9; растворитель – 21,4; очищенное талловое масло – 3,2; каустическая сода – 0,3; вода – 32,2.

Порядок приготовления эмульсии такого состава следующий: щелочь растворяется в воде и добавляется в талловое масло при перемешивании, тепло реакции разогревает смесь до 71-82 °С, через 30 мин реакция полностью заканчивается с получением нейтрального содового мыла таллового масла. Нефтяная смола нагревается до 204 °С и в нее медленно при перемешивании подается растворитель нефтяного типа (пределы кипения 149-204 °С). Полученная смесь имеет температуру примерно 149 °С, которая и должна поддерживаться при последующем эмульгировании. Смесь нефтяной смолы с растворителем медленно подается в мыло таллового масла при интенсивном перемешивании, перемешивающее устройство должно обеспечивать высокий крутящий момент при низкой скорости и охватывать весь реакционный объем. Первоначально вязкость смеси возрастет при добавлении смолы, но после внесения 25-33 % последней от общего объема вязкость начинает снижаться, показывая тенденцию к образованию эмульсии типа «вода в масле». После того, как смола диспергирована в эмульсии и процесс эмульсификации завершен, может быть добавлена дополнительная вода для соблюдения требований заказчика. Эффективность такого разбавления повышается с использованием ПАВ [18].

Производство гидроизолирующих материалов для строительства

Эмульсия каменноугольной смолы в воде применяется для создания водозащитной пленки на плоских кровлях с малым наклоном. В большинстве случаев подобная эмульсия формируется за счет таких эмульгирующих агентов, как органические мыла, частицы глины, сополимеры акрило-нитрил-бутадиена, ПВХ, карбонат кальция. В качестве рецепта в литературе приводится, например, состав эмульсии «смола в воде», % по массе: каменноугольная смола – 20-60; вода – 30-60; порошок сополимера акрило-нитрил-бутадиена – 3-15; глина – 10-30. Данная эмульсия может быть приготовлена постадийно следующим образом:

- получение смеси каменноугольной смолы, плотностью не ниже 1160 кг/м^3 , и порошка сополимера акрило-нитрил-бутадиена с последующим нагревом смеси до температуры не ниже 160°C ;
- приготовление второй смеси (воды и глины) и нагрев ее до температуры около 45°C ;
- добавление первой смеси во вторую при перемешивании с получением эмульсии [19].

Придание текучести кислым смолкам

Эмульгирование высоковязких смол (отработанных кислых смол, нефтяных остатков и пр.) и осадков с получением прямых эмульсий позволяет придать им текучесть, возможность хранения и перекачки. При этом смолы приобретают свойства эмульсии «масло в воде», которая может разбавляться водой в широких пределах и иметь относительно низкую вязкость. Для этого готовится водная эмульсия из смолки вязкостью не ниже $3\text{-}30 \text{ Па}\cdot\text{с}$, воды и ПАВ, с числом гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) $\geq 10\text{-}12$. Иногда в водную фазу вводят загуститель: водно-растворимый полимер (ВРП) с молекулярной массой не менее $10000\text{-}100000$. Для создания эмульсии необходимо, чтобы вязкость смеси (вода + ПАВ + ВРП) составляла не менее $0,1$ вязкости смолы, а в наиболее предпочтительном варианте – не менее вязкости смолы.

Пример композиции эмульсии, % по массе: органическая часть – 16; неорганические соединения – 34; вода – 50. Эмульсия содержит следующие эмульгаторы: водорастворимый полимер – 1,5 %; неионногенный ПАВ (ГЛБ – 12,5) – 2 %; анион-активный ПАВ (ГЛБ – 16) – 2 %.

Приготовление эмульсии проводится следующим образом. ВРП добавляется в воду при интенсивном перемешивании, затем в смесь добавляют ПАВ при умеренном перемешивании во избежание вспенивания. Время перемешивания составляет один час. Полученная смесь помещается в миксер с лопастью мешалкой (число оборотов – 500 мин^{-1}), такое же массовое количество смолки добавляется семью порциями при перемешивании. Средний размер частиц эмульсии составляет $4,0 \text{ мкм}$, эмульсия стабильна в течении 48 ч и растворяется в 60 %-ной серной кислоте. Подвижная эмульсия имеет следующий состав, % по массе: органические соединения – 20,5; неорганические соединения – 7,0; вода+кислота – 72,5 [20].

Препараты для сельского хозяйства на основе масел

Каменноугольные масла ранее широко использовались в производстве ядохимикатов; вследствие их плохой растворимости в воде наиболее распространенной формой применения являются прямые эмульсии.

Концентрированная эмульсия антраценового масла (КЭАМ) представляет собой вязкотекучую жидкость светлого цвета. Содержит 50-60 % антраценового масла, 4-5 % сульфитного щелока и 36-39 % воды. Препарат КЭАМ разбавляется водой любой степени жесткости и в любых соотношениях. КЭАМ получают путем диспергирования антраценового масла в водном растворе сульфитного щелока в гомогенизаторах типа коллоидной мельницы. В препарате КЭАМ антраценовое масло находится в виде раздробленных капель диаметром $< 1,5 \text{ мкм}$, слиянию которых препятствует расположенный на их поверхности тонкий слой лигносульфоновых кислот. Оценка стабильности: 10 %-ная водная эмульсия не должна выделять масла при отстаивании в течение 24 ч. Допускается уплотнение и разжижение эмульсии, но после легкого встряхивания она должна оставаться однородной. Для опрыскивания применяют эмульсии с концентрацией 6-8 или 8-10 % от массы КЭАМ.

Для приготовления эмульсии 25 %-ный раствор сульфитного щелока подогревают до $40\text{-}50^\circ\text{C}$ и подают в эмульсатор, представляющий собой аппарат объемом $1,15 \text{ м}^3$ с мешалкой ($180\text{-}200 \text{ об./мин}$), снабженный паровой рубашкой. Затем при перемешивании добавляют антраценовое масло, предварительно подогретое до $50\text{-}60^\circ\text{C}$. Масло следует добавлять медленно, со скоростью не выше $30 \text{ дм}^3/\text{мин}$. Готовую смесь разбавляют водой и перемешивают 15-20 мин. Затем грубодисперсную КЭАМ, содержащую внутреннюю фазу в крупностью 1-30 мкм, превращают в мелкодисперсную, с размером частиц менее $1,5 \text{ мкм}$, путем обработки в коллоидной мельнице [21].

Препарат «Креолин» является олеозолем, в состав которого входят легкосреднее масло (обесфеноленное или фенолсодержащее) – 55-60 %; канифольное мыло – 20-25 % и вода – 15-25 %. При разбавлении Креолина водой образуется эмульсия типа «масло в воде», которая и используется в сельском хозяйстве. Присутствие нафталина выше определенного порога вызывает разрушение эмульсии, а наличие кислот понижает ее стойкость вплоть до разрушения при содержании кислот более 15 %. Натриевые соли кислот при их содержании до 4-6 % повышают стойкость эмульсии, азотистые основания не влияют на стойкость эмульсии [22].

Препарат «Лизол» представляет собой раствор крезола (50 % по массе) в калийном мыле (50 % по массе); это красно-бурая жидкость, сильно вспенивающаяся при взбалтывании. Растворы в виде 3-10 % водных растворов применяют для дезинфекции [23].

Анализ принципов формирования прямых эмульсий с участием каменноугольных смол и масел

Рассмотренные выше эмульсии, как правило, имеют соотношение фаз, близкое к 1:1. В качестве эмульгаторов применяются твердые дисперсные порошки, катионоактивные, анионоактивные, амфотерные ПАВ. Количество эмульгатора, вносимое для приготовления эмульсий, в большинстве случаев определяет стоимость процесса. Подбор рецептуры и способов смешивания направлен, помимо прочего, на минимизацию содержания эмульгатора, которое, однако, будет выше критической концентрации мицеллообразования для данного ПАВ. Прямые эмульсии каменноугольных продуктов могут стабилизироваться твердыми гидрофильными дисперсными частицами (глиной, пигментами), размер которых должен быть на порядок меньше диаметра капель эмульсии. К числу гидрофильных твердых эмульгаторов относятся такие вещества, как кремниевая кислота, свежесажженный мел, различные высокодисперсные глины, гидроокись алюминия и пр. Такие эмульсии менее устойчивы, поэтому помимо твердых дисперсных частиц вносят различные эмульгаторы, соли электролитов и химические добавки. Для удешевления процесса получения прямых эмульсий применяют полупродукты или отходы различных производств. Такие менее эффективные эмульгаторы в рецептурах присутствуют в довольно высоких количествах. Использование покупных реагентов-эмульгаторов сопровождается увеличением количества их наименований в рецептурах, что связано с подбором их минимальных концентраций, а эффективность их действия усиливается синергизмом. Как правило, наименьшее количество эмульгатора может быть не менее 0,4 % от массы эмульсии. Если требуется повышение стабильности получаемой эмульсии, количество эмульгатора может быть увеличено. Число ГЛБ для эмульгаторов составляет $\geq 10-12$.

Анализ схем приготовления эмульсий показывает, что при смешивании вязких и высоковязких органических компонентов температуру подогрева увеличивают для снижения вязкости. Водная фаза также подогревается для предотвращения резкого охлаждения смеси при перемешивании. При этом водную фазу стремятся загустить и повысить ее вязкость добавкой водорастворимых полимеров. Вязкость водной фазы с добавками должна быть выше 0,1 вязкости смолы.

Высокая скорость перемешивания может привести к снижению стабильности получаемых эмульсий, такой же эффект дает перемешивание после окончания подачи эмульсий. Это, вероятно, связано с протеканием двух конкурирующих процессов – дробления дисперсной фазы (органической) и коалесценцией образующихся капель. Расход органической и водной фаз при одновременной их подаче может быть отрегулирован по максимуму вязкости получаемой эмульсии.

Для формирования эмульсий часто применяется следующая схема: в водную фазу с растворенным

эмульгатором подают органическую фазу. Образование прямых эмульсий часто протекает через получение «первичной эмульсии», которая затем разбавляется водой до требуемой концентрации.

Библиографический список

1. Sang-Wook Park. Effect of rheological properties on chemical absorption of carbon dioxide with MEA / Sang-Wook Park, Tae-Young Kim, Byoung-Sik Choi, Jae-Wook Lee // Korea-Australia Rheology Journal. – 2004. – № 1. – Vol. 15. – P. 35-45.
2. Кудряшова Р.И. Исследование процесса очистки сточных вод на биохимической установке НТМК / Р.И.Кудряшова, Л.А.Небольсина, З.Л.Щипанова, В.И.Гадалина, А.Н.Сатегин, Г.И.Григорова // Кокс и химия. – 1983. – № 12. – С. 45-47.
3. Небольсина Л.А. Состояние и перспективы очистки сточных вод коксохимических предприятий от эмульгированных масел. Обзор / Л.А.Небольсина, О.Г.Передерий, Г.Д.Харламович, Е.К.Дербышева // Кокс и химия. – 1985. – № 10. – С. 28-30.
4. Павлович О.Н. Состав, свойства и перспективы переработки каменноугольной смолы / О.Н.Павлович – Екатеринбург: ГОУ-ВПО УГТУ-УПИ, 2006. – 41 с.
5. Пат. 8557138 В2 США, МКИ С 09 К 3/22. Pitch emulsions / Lisa M. Arthur (США); заявитель и патентообладатель Georgia-Pacific Chemicals LLC. – № 13/057,159; заявл. 31.07.09; опубл. 15.10.13 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.google.com.ua/patents/US8557138.
6. Петленко С.В. Оценка условий экологически безопасного транспортирования и хранения углей в итабелях / С.В.Петленко, В.Е.Кошкар, М.А.Кошкар, А.Я.Еремин // Технические науки в России и за рубежом (II): материалы междунар. заоч. науч. конф. (г. Москва, ноябрь 2012 г., VI). – Москва: Буки-Веди, 2012. – С. 117-123.
7. Пат. 2514901 США. Bituminous emulsions for treatment of coal and methods of preparing the same / Charles R. Rosencranse (США); заявитель и патентообладатель Joe F. Klaner Jr. – № 60634; заявл. 17.11.48; опубл. 11.07.50 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.google.com.ua/patents/US2514901.
8. Пат. 4264333 США, МКИ С 10L 5/32. Coal coating method / Alexander J. Shaw (Канада); заявитель и патентообладатель Kaiser Resources, LTD. – № 51614; заявл. 25.06.79; опубл. 28.04.79 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.google.com.ua/patents/US4264333.
9. Пат. 3973971 США, МКИ C07C 37/36. Method for preparing an improved creosote wood preservative from a coal tar creosote / Nicholas P. Grego (США); заявитель и патентообладатель Koppers Company. – № 547859; заявл. 07.02.75; опубл. 10.08.76 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.google.com.ua/patents/US3973971.
10. Пат. 6503306 В1 США, МКИ В27К 3/34. Composition for impregnating porous materials, preparation and use thereof / John Bernard Watkins (Australia); заявитель и патентообла-

датель Monash University Act 1958. – № 09/646585; заявл. 22.03.99; опубл. 07.01.03 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.google.com.ua/patents/US6503306.

11. Пат. 5098472 США, МКИ C09D 5/14. Preservative composition / **John B. Watkins (Australia)**; заявитель и патентообладатель Commonwealth Scientific & Industrial Research Organization, Koppers Australia Pty. Limited. – № 585279; заявл. 13.09.90; опубл. 24.03.92 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.google.com.ua/patents/US5098472.

12. Пат. 6348089 В1 США, МКИ В27К 3/44. Composition and process for the protective treatment of wood / **Hans-Norbert Marx (Германия)**; заявитель и патентообладатель Lonza AG, Impragnier Wulknitz GmbH. – № 09/680862; заявл. 06.10.00; опубл. 19.02.02 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.google.com.ua/patents/US6348089.

13. Пат. 1836530 США. Emulsion suitable for wood preservation and process of wood preservation and product thereof / **Alfred Fisher (США)**; заявитель и патентообладатель William G. Atwood. – № 271981; заявл. 21.04.28; опубл. 15.12.31 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.google.com.ua/patents/US1836530.

14. Пат. 2972588 США. Stable tar in water dispersions and method for preparing same / **Louis Cohen (США)**; заявитель и патентообладатель The B.F. Goodrich Company. – № 797880; заявл. 09.03.59; опубл. 21.02.61 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.google.com.ua/patents/US2972588.

15. Пат. 2670332 США. Oil in water coal tar emulsion and process of making it / **Paul E. McCoy (США)**; заявитель и патентообладатель American Bitumuls & Asphalt Company. – № 242988; заявл. 21.08.51; опубл. 23.02.54 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.google.com.ua/patents/US2670332.

16. Пат. 3497371 США, МКИ C08H 13/00. Water insoluble amine containing bitumen emulsion / **Irving B. Chang (США)**; заявитель и патентообладатель Allied Chemical Corporation.

– № 468912; заявл. 01.07.65; опубл. 24.02.70 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.google.com.ua/patents/US4457371.

17. Пат. 2374766 США. Bitumen emulsion / **Ewart E. Mayfield (США)**; заявитель и патентообладатель Hercules Powder Company. – № 385134; заявл. 25.03.41; опубл. 01.05.45 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.google.com.ua/patents/US2374766.

18. Пат. 3036015 США. Bitumen in water emulsions / **Eugene E. Woodward (США)**; заявитель и патентообладатель Kerr McGee Oil Industries Incorporated. – № 541026; заявл. 17.10.55; опубл. 22.05.62 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.google.com.ua/patents/US3036015.

19. Пат. 6979705 В2 США, МКИ C 09D 195/00. Water based coal tar emulsions / **Donald L. McDowell (США)**; заявитель и патентообладатель W.P. Hickman Systems Inc. – № 10/796,258; заявл. 09.03.04; опубл. 27.12.05, / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.google.com.ua/patents/US6979705.

20. Пат. 6245216 В1 США, МКИ C10G 17/00. Method for fluidizing tars / **Philip Dean Hill (США)**; заявитель и патентообладатель Rhodia Inc. – № 08/802742; заявл. 20.02.97; опубл. 12.06.01 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.google.com.ua/patents/US6245216.

21. Берим Н.З. Практикум по химической защите растений / **Н.З.Берим, Р.Е.Соколовская**. – Л.: Колос, 1965 – 192 с.

22. Пац Б.М. Эмульгирование каменноугольных масел / **Б.М.Пац** // Кокс и химия. – 1964. – №3. – С.19-22.

23. Шерешевский А.И. Химические товары. Справочник. Ч.1. / **А.И.Шерешевский, Т.П.Унаниян, Г.Я.Бахаровский** / [под общ. ред. И.Г.Молоткова]. – М.: Госхимиздат, 1961. – 647 с.

Рукопись поступила в редакцию 19.01.2016

THE FORMATION OF DIRECT EMULSIONS ON THE BASE OF COAL TAR

© Pasternak A.A. (PJSC “AVDIIVKA COKE”), Bannikov L.P., PhD in technical sciences, Nesterenko S.V., PhD in technical sciences, Smirnova A.V. (SE “UKHIN”)

Direct emulsions as opposed to reverse ones, have specific characteristics, such as low viscosity, ability to be diluted with water in broad ranges and others. Aimed formation of direct emulsions allows obtaining a series of products based on coal tar. The analysis of the compositions and methods of preparation of direct emulsions prepared with the participation of products and intermediate product was made. The limits of the ratio of the organic and aqueous phases, types of emulsifiers, temperature of heating components, the order of mixing the components were established.

Keywords: direct emulsion, coal tar, emulsifier, homogenization.

РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ УДАЛЕНИЯ ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДЫ ПОСЛЕ БИОХИМОЧИСТКИ ПАО «ЗАПОРОЖКОКС»© А.Л. Борисенко¹, М.И. Близнюкова², В.П. Белонощенко³*Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7. Украина*Н.Ю. Якубин⁴, В.М. Трошин⁵, А.А. Бехтер⁶*ПАО «ЗАПОРОЖКОКС», 69600, г. Запорожье, ул. Диагональная, 4, Украина*¹ Борисенко Александр Людвигович, канд. техн. наук, с.н.с., заместитель директора по научной работе, e-mail: post@ukhin.org.ua² Близнюкова Марина Ивановна, инженер-технолог отдела АИСМуЭ, e-mail: zx@ukhin.org.ua³ Белонощенко Виктор Павлович, инженер-технолог химического отдела, e-mail: xo@ukhin.org.ua⁴ Якубин Николай Юрьевич, начальник лаборатории ЗОС, e-mail: Nikolay.Yakubin@zaporozhcoke.com⁵ Трошин Вадим Михайлович, начальник ЦСПП, e-mail: Vadim.Troshin@zaporozhcoke.com⁶ Бехтер Александр Анатольевич, ведущий инженер ПТО, e-mail: Aleksandr.Behter@zaporozhcoke.com

Рассмотрены возможные методы удаления взвешенных веществ из сточных вод. Даны рекомендации по снижению содержания взвешенных веществ в воде после БХО ПАО «ЗАПОРОЖКОКС».

Ключевые слова: взвешенные вещества, биохимическая очистка сточных вод, удаление взвешенных веществ, доочистка сточных вод.

Согласно приказу Министерства защиты окружающей природной среды Украины № 507 от 29.09.2009 г. п.4.8 (в редакции приказа Министерства экологии и природных ресурсов Украины от 30.05.2014 г. №184) содержание взвешенных веществ в воде для тушения кокса не должно превышать 50,0 мг/дм³.

На ПАО «ЗАПОРОЖКОКС» фенольные сточные воды перед подачей на тушение кокса подвергаются биохимической очистке (БХО) для снижения концентрации фенолов и роданидов. Как известно, после БХО воды содержат взвешенные вещества, представленные, в основном, активным илом, не осевшим во вторичном отстойнике. Кроме того, вода цикла башни тушения насыщается коксовой пылью, попадающей в нее из тушильного вагона, вследствие чего содержание взвешенных веществ значительно превышает требуемый норматив. В связи с этим возникла необходимость снижения содержания взвешенных веществ воды после БХО, поступающей на тушение кокса. Причем, чтобы выполнить вышеуказанное требование, необходимо проводить достаточно глубокую доочистку.

Ниже рассмотрены возможные методы удаления взвешенных веществ из сточных вод.

Распространенным методом осветления воды является отстаивание. Для этого используют такие сооружения, как: песколовки, первичные и вторичные отстойники, нефтеловушки, илоуплотнители и др. На характер осаждения частиц влияют их размеры, форма, плотность, степень шероховатости поверхности, режим движения воды и ее вязкость, условия обтекания и сопротивления среды и др.

Для удаления из воды тяжелых минеральных примесей (частицы размером от 0,15 до 0,30 мм, – в основном, песок) предназначены песколовки. Для удаления оседающих или всплывающих грубодисперсных веществ органического происхождения используются отстойники. Повысить эффективности осаждения можно путем введения в воду коагулянтов и флокулянтов.

Следующим (в большинстве случаев, окончательным) этапом очистки воды от взвешенных веществ является процесс фильтрования. Для задержания мелких нерастворенных частиц, а также для глубокой очистки применяют сетчатые фильтры и фильтры с зернистой загрузкой.

Рассмотрим процесс фильтрования с использованием фильтров с зернистой загрузкой.

Сущность этого метода заключается в пропускании жидкости, содержащей мелкодиспергированные примеси, через фильтрующий материал, проницаемый для жидкости и непроницаемый для твердых частиц. Кроме них на

фильтрационных установках извлекают смолы и масла, нефтепродукты и др. Движущей силой процесса является разность давлений до и после фильтрующей перегородки. В качестве фильтрующего материала в механических фильтрах применяются: кварцевый песок, дробленый антрацит, гидроантрацит, керамзитовый гравий, природные цеолиты, горелые породы, стеклощебень, полимерные материалы (пенополистирол, пенополиуретан).

Фильтры можно классифицировать по таким основным признакам:

- линейная скорость фильтрования: медленные (от 0,1 до 0,3 м/ч), скорые (от 5 до 12 м/ч) и сверхскоростные (от 36 до 100 м/ч);
- давление, под которым они работают: открытые (безнапорные), закрытые (напорные, вакуумные);
- направление фильтрующего потока: однопоточные (обычные скорые фильтры), двухпоточные (фильтры АКХ, DDF), многопоточные;
- крупность фильтрующего материала: мелкозернистые, среднезернистые, крупнозернистые;
- число фильтрующих слоев: однослойные, двухслойные, многослойные.

По характеру механизма задержания взвешенных частиц различают два вида фильтрования:

- фильтрование через пленку (осадок) загрязнений, образующуюся на поверхности фильтрующего слоя;
- фильтрование без образования пленки загрязнений.

В первом случае задержанные частицы образуют слой загрязнений, который также играет роль фильтрующего материала. Такой процесс характерен для медленных фильтров, которые работают при малых скоростях фильтрования.

Во втором случае фильтрование (объемное) происходит в толще слоя загрузки, где частицы загрязнений удерживаются на зернах фильтрующего материала силами прилипания, величина которых зависит от свойств фильтрующего материала, скорости потока, температуры воды, свойств примесей. Такой процесс характерен для скорых фильтров.

Для скорых фильтров используют открытые (самотечные) или закрытые (напорные) резервуары с восходящим или нисходящим потоком. Их применяют как при реагентных, так и при безреагентных методах обработки воды.

Напорные скорые фильтры представляют собой стальные вертикальные или горизонтальные резервуары, загруженные кварцевым песком (как правило слоем около 1 м) и работающие под давлением около 0,6 МПа.

Перспективным направлением в технике является разработка фильтров с плавающей загрузкой, в которых используются гранулы вспененного из пенополистирола с очень низкой плотностью. Вспененные гранулы обладают достаточной механической прочностью, стойки к действию кислот и щелочей. Они позволяют работать с более загрязненной водой и с большей скоростью фильтрования, упростить регенерацию загрузки и отказаться от использования дополнительных насосов и емкостей для промывной воды.

У крупной загрузки удельная поверхность меньше, чем у мелкой, поэтому у нее слабее поверхностная энергия, способная удерживать загрязнения. При накоплении осадка гидравлическое сопротивление фильтрующего слоя увеличивается, и потери напора растут. Скорость фильтрования (м/ч), характеризующая интенсивность процесса, при этом падает, а фильтр следует отключать на регенерацию.

Регенерация осуществляется подачей промывной воды через фильтрующую загрузку снизу вверх со скоростью, превосходящей скорость фильтрования (в 7-10 раз), что вызывает взрыхление фильтрующей загрузки и приводит к ее отмывке. В целях экономии промывной воды часто отмывку загрузки от загрязнений осуществляют с воздухом.

Время, в течение которого определенная загрузка способна осветлять воду до заданных показателей, называется временем защитного действия фильтрующей загрузки. Количество загрязняющих примесей, задержанных фильтром за рабочий период, выраженное в килограммах и отнесенное к 1 м³ загрузки, называется грязеемкостью фильтра. На процесс осветления оказывает большое влияние заряд взвешенных частиц. Если они заряжены одноименно с зарядом поверхности зерен фильтрующего слоя, то частицы будут плохо задерживаться фильтром.

Интенсивность фильтрационного процесса на зернистых загрузках можно повысить путем:

- фильтрования в направлении убывающей крупности зерен загрузки, а также ее укрупнение с одновременным увеличением высоты слоя с целью снижения интенсивности притока потерь напора за счет рассредоточения загрязнений в возможно большем его объеме;

- применения различных способов предварительной обработки воды с целью увеличения плотности и прочности задерживаемых фильтром загрязнений, более равномерного их распределения в толще фильтрующего слоя;

- применения для загрузки фильтров зернистых материалов с высокой межзерновой пористостью и развитой удельной поверхностью.

Основные требования к загрузке механического фильтра определяются гидравлическими характеристиками фильтровального материала (плотностью частиц, их размерами, формой, фракционным составом). Слой мелких частиц имеет большую удельную поверхность и малые размеры поровых каналов, поэтому хорошо удаляет загрязнения. В то же время он оказывает большое сопротивление при фильтрации и быстро забивается взвесями. Поскольку скорость псевдооживления мелких частиц незначительна, то оказывается невозможным удалить загрязнения из загрузки. Слой из крупных частиц имеет низкую эффективность, но большую грязеемкость. В то же время, чем тяжелее и крупнее загрузка, тем большая скорость и расход воды требуется для промывки.

Кроме этого, загрузка должна быть прочной, не измельчающейся при фильтровании и взрыхлении, не выделяющей загрязнений, химически стойкой, а также дешевой.

Фильтрующие загрузки располагаются на поддерживающих слоях гравия, щебня или пористого материала с тем, чтобы мелкий фильтрующий материал не вымывался из слоя и не уносился вместе с потоком воды.

На практике зернистый фильтрующий слой выполняют из отсортированного материала, чаще всего речного кварцевого песка крупностью от 0,5 до 2,0 мм. Фильтрующие загрузки характеризуются эффективной величиной зерен и коэффициентом неоднородности загрузки, что достигается по результатам ситового анализа. Эффективная величина зерен соответствует калибру сита, через которое проходит 10 % данного песка [1].

ГП «УХИН» на протяжении многих лет проводились исследования по доочистке сточных вод после БХУ от взвешенных веществ методом фильтрования с использованием различных зернистых фильтрующих материалов: песка, рядовой угольной шихты, отдельных марок углей, коксовой мелочи и др.

Установлено также [2, 3], что процесс отстаивания воды после БХО с использованием коагулянтов и флокулянтов для дополнительной очистки от взвешенных веществ не эффективен. Требуется последующая фильтрация.

В работе [2] представлены результаты по удалению взвешенных веществ из биохимически очищенных сточных вод до остаточного содержания 20-30 мг/дм³ с целью использова-

ния воды в системах оборотного водоснабжения. Исследования проводились на опытной установке, которая была смонтирована на Авдеевском КХЗ, состоящей из двух фильтров, представляющих собой цилиндрические емкости, заполненные пенополистирольными гранулами. Фильтр первой ступени имел загрузку диаметром гранул 2-3 мм, второй – 1-2 мм. Высота фильтрующего слоя в каждом фильтре составляла 2 м. Для предупреждения выноса пенополистирола фильтры снабжены металлической сеткой, установленной в нижней и верхней частях. Результаты проведенных экспериментов показали, что фильтрование очищенной сточной воды (с исходным содержанием взвешенных веществ 128 мг/дм³) на фильтрах с пенополистирольной загрузкой позволяет обеспечить требуемый эффект осветления при скорости фильтрования 7,0 м/ч (43 мг/дм³ на первой ступени и 19 мг/дм³ на второй ступени). Если же воду предварительно обработать коагулянтом (сульфатом алюминия) и флокулянтом (полиакриламидом), то скорость фильтрования можно увеличить до 20 м/ч.

Кроме того, установлено [4], что хлорирование воды, необходимое для предотвращения размножения микроорганизмов в оборотных системах, способствует увеличению эффекта осветления до 24 %. Поэтому обработка воды после БХО хлором была включена в разработанную схему доочистки (рис. 1).



Рис. 1 Технологическая схема доочистки фенольных сточных вод при одноступенчатом фильтровании: 1 – затворный бак; 2 – дозатор; 3 – аэротенк; 4 – первый вторичный отстойник; 5 – смеситель; 6 – второй вторичный отстойник; 7 – источник хлора; 8 – минерализатор избыточного ила; 9 – фильтр

Принцип ее работы заключается в следующем. Вода из аэротенков поступает в первый вторичный отстойник, откуда активный ил возвращается в аэротенки, а вода поступает в

смеситель для обработки хлором и коагулянтом. После этого воду направляют во второй вторичный отстойник, из которого осевший ил попадает совместно с частью ила из первого вто-

ричного отстойника в минерализатор избыточного ила, а вода подается на фильтрование.

В первом вторичном отстойнике, в котором осаждается основная масса крупных и средних по размеру хлопьев активного ила, вода должна находиться в течение 1 ч, и 0,5 ч – во втором вторичном отстойнике, в котором осаждается оставшаяся взвесь, обработанная коагулянтом и хлором.

Данная фильтровальная установка имеет производительность 140-495 м³/ч, грязеемкость 0,6-1,8 т, может работать в самоочищающемся режиме. При обработке воды коагулянтами ее доочистку можно проводить в одну ступень, а без такой обработки – в две ступени. Промывные воды (в количестве 1,5-2% от очищаемой воды) возвращают на очистку в смеситель [2].

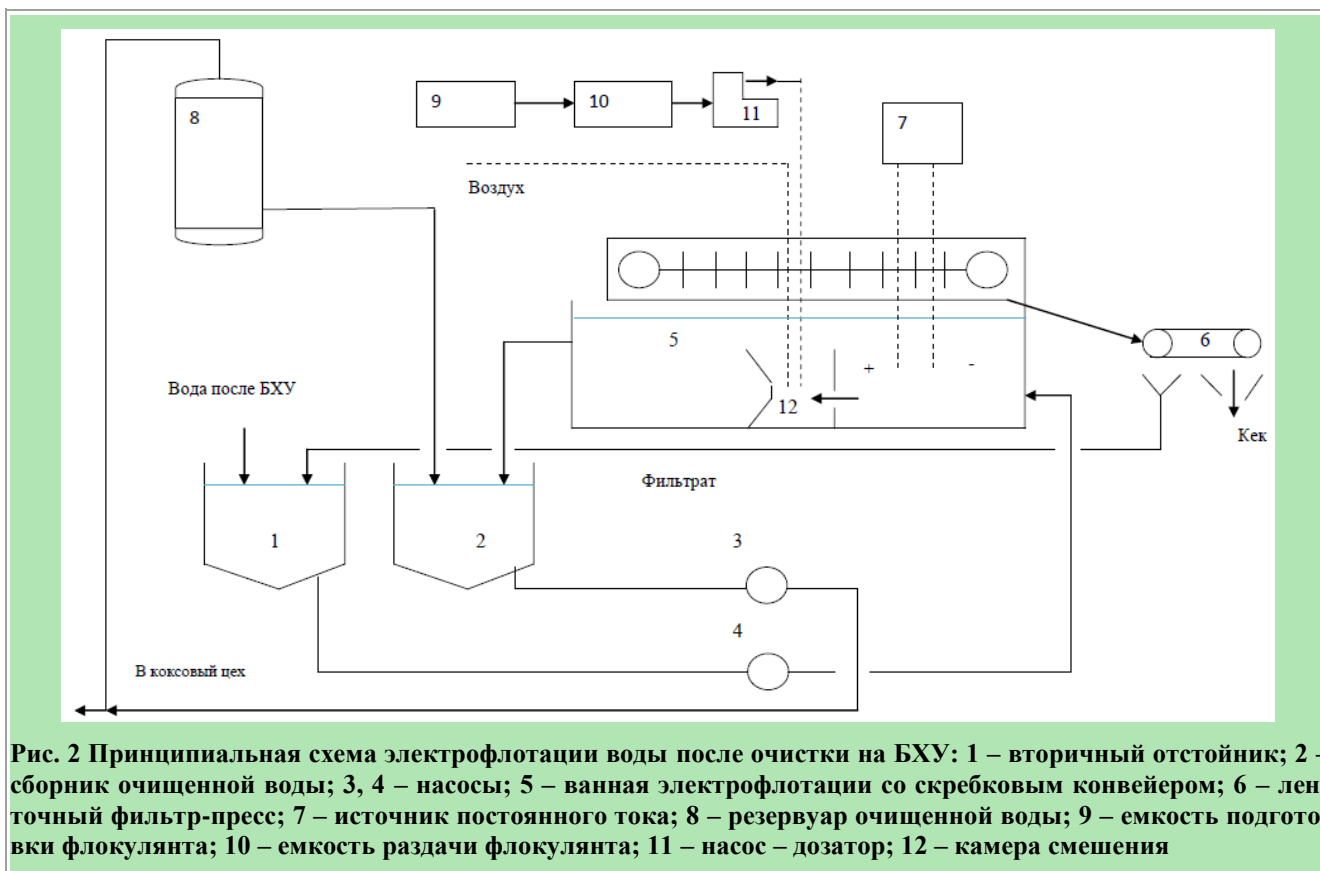
Аналогично действию хлора подавление жизнедеятельности активного ила производит обработка воды после БХУ на кавитационных установках [5]. Кавитация возникает в результате местного понижения давления в жидкости, которое происходит при увеличении её скорости.

Известны схемы доочистки воды после БХУ с использованием кавитационной установки. В процессе обработки воды на кавитаторах за счет физической деструкции - при высоких микролокальных давлениях (до 30 МПа) – с одной стороны, осуществляется ее обеззараживание, а с другой – реализуются значительные физико-химические изменения: разложение

ПАВ, коллоидных структур, эмульсий, высокомолекулярных (в т.ч. поликонденсированных, ароматических и др. соединений).

Нами были испытаны пробы воды на кавитаторе. Однако в силу природы взвешенных веществ в очищенной на БХУ воде эффекта улучшения отделения взвеси не было получено. Наоборот, за счет присутствия в загрязненной воде смол, масел, фенолов и др. примесей произошло образование более устойчивой взвеси, которая трудно отстаивается и плохо фильтруется через бумажный фильтр.

Известен электроимпульсный метод очистки воды, основанный на обработке стоков током импульсных разрядов в слое гранулированного металла с последующей сорбцией загрязнений активным оксигидратом металла, создаваемым этими же разрядами. Плазменный разряд между частицами металла сопровождается высокой температурой, ударной волной, кавитационными процессами и электромагнитным излучением. Воздействие совокупности этих факторов на воду вызывает образование радикалов, свободных электронов, озона, пероксида водорода, что приводит к окислительно-восстановительным реакциям очистки воды от примесей. Эффективность данного метода по нефтепродуктам составляет 98-99 %, по микробиологическим загрязнениям – 97-99 %, цветность воды поверхностных водоемов устраняется на 90 %, мутность – на 100 %.



В 2004 г. ГП «УХИН» проводились исследования воды после БХО ПАО «ЗАПОРОЖКОКС» после обработки ее на электроимпульсной установке. Зафиксировано полное удаление взвешенных веществ и частичное снижение общего солевого содержания.

На ПАО «МАКЕЕВКОКС» работает установка доочистки воды после БХУ методом электрофлотации с последующей подачей воды на тушение кокса. Образующаяся в электрофлотаторе пена со взвешенными частицами (илом) разделяется посредством фильтр-пресса на сгущенный продукт (кек, который направляется для утилизации на открытый склад угольного концентрата) и фильтрат, направляемый во вторичный отстойник. Фильтр-пресс периодически подвергается промывке технической водой высоконапорным насосом. Сущность электрофлотационного метода очистки заключается в переносе загрязняющих частиц из объема жидкости на ее поверхность с помощью пузырьков газа. Последние образуются в результате электролиза сточной воды, при котором на катоде выделяется водород, а на аноде – кислород. Основную роль в процессе флотации играют пузырьки, выделяющиеся на катоде. Принципиальная схема электрофлотации воды после БХУ представлена на рис. 2.

ГП «УХИН» проводились эксперименты по очистке аммиачной воды (до аммиачной колонны) от примесей (в основном, смол и масел) методом фильтрации через зернистый слой. Фильтрующим материалом была коксовая мелочь с размером фракции 0,25-0,5 мм и 0,5-1,0 мм. Достигнут существенный эффект фильтрационной очистки (до 99 %) при низких скоростях фильтрации.

Для снижения содержания взвешенных примесей в воде оборотного цикла того же предприятия в лабораторных условиях апробирована фильтрационная очистка с использованием в качестве фильтрующего слоя коксовой мелочи: смесь фракции с размером частиц 0,25-0,5 мм и 0,5-3,0 мм (преимущественно 0,5-1,0 мм) в соотношении 1:2 (по объему). Схема лабораторной установки для апробации фильтрационной очистки оборотной воды приведена на рис. 3. Был принят режим фильтрации при восходящем потоке жидкости через полидисперсный зернистый слой, в котором нижняя часть слоя преимущественно состоит из более крупных частиц, а верхняя часть – из наиболее мелких. В течение 2 ч через фильтрующий слой

было пропущено 1,565 дм³ воды с исходным содержанием взвешенных веществ 59 мг/дм³. Линейная скорость фильтрации была на уровне 3 м/ч. Получен фильтрат с содержанием взвешенных веществ 7,3 мг/дм³, то есть эффективность очистки составила 87,6 %. Грязеемкость фильтрующего слоя составила 12,75 кг/м³. Регенерацию фильтрующего слоя осуществляли путем увеличения расхода воды на фильтр с целью перевода частиц слоя из стационарного в псевдооживленное состояние.

При выполнении работы по доочистке воды после БХО ПАО «ЗАПОРОЖКОКС» нами для лабораторных исследований в качестве фильтрующего материала была выбрана коксовая мелочь с размером фракции 3-5 мм для верхнего слоя фильтра и 5-10 мм для нижнего. Высота фильтрующего слоя составляла 13 см при массе 136 г. Диаметр колонки составлял 40 мм. Поперечное сечение фильтрующего слоя 12,56 см² (1,256·10⁻³ м²). Объем загрузки 163 см³. Плотность загрузки – 0,834 г/см³. Фильтрации подвергали воду после БХО. Воду подавали сверху на загрузку. Как показали испытания данной загрузки фильтра, очистка воды от взвешенных веществ не произошла ввиду большой скорости фильтрации, что объясняется невысокой плотностью упаковки фильтрующего материала из-за повышенной крупности кусков.

Была испытана загрузка фильтра из угольного концентрата разреза «Березовский». Угли этого разреза обладают повышенной пористостью, а также содержат наименьшее количество класса выше 13 мм (26,5 %), что способствует повышению эффективности процесса фильтрования. Ситовый состав угля представлен в табл. 1. Высота фильтрующего слоя составила 14 см, масса загрузки – 190 г, объем загрузки – 176 см³, плотность загрузки – 1,08 г/см³. Загрузку предварительно промывали водопроводной водой для удаления угольной пыли, после чего сверху подавали воду после БХО. Первые порции фильтрата отбрасывали.

При использовании данной фильтрационной загрузки наблюдается низкая скорость фильтрации (до 36 см³/ч, или 2,7 см/ч). Фильтрат представляет собой желтоватую прозрачную жидкость без взвешенных частиц. Цветность фильтрата по сравнению с цветностью исходной воды уменьшилась на 30 %.

Таблица 1

Ситовый состав углей разреза «Березовский»

Размер фракции, мм	Содержание, %
25-50	18,3
13-25	8,2
6-13	12,8
3-6	9,7
1-3	18,3
0,5-1	5,0
<0,5	28,0

Далее был проведен эксперимент с использованием лабораторной установки, изображенной на рис. 3. Зернистой загрузкой служили угли разреза «Березовский» того же фракционного состава. При высоте фильтрующего слоя 1,05 м и его сечении $0,265 \times 10^{-3} \text{ м}^2$ объем, занимаемый слоем, составляет, м^3 : $1,05 \times 0,265 \times 10^{-3} = 0,278 \times 10^{-3}$.

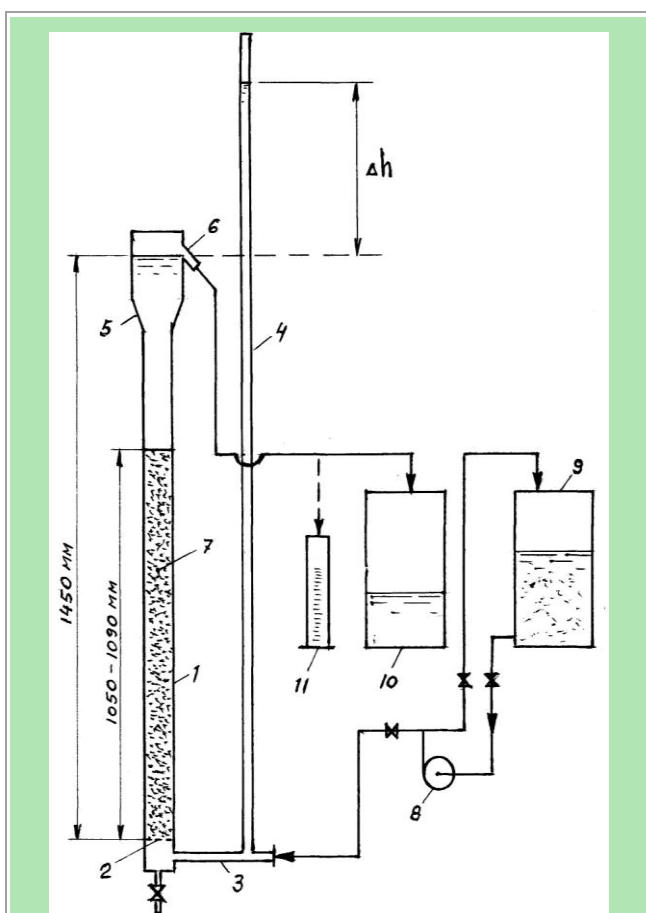


Рис. 3 Схема установки для лабораторной апробации фильтрационной очистки оборотной воды: 1 – фильтр с зернистым слоем; 2 – перфорированная перегородка; 3 – питающий патрубок; 4 – манометрическая трубка; 5 – расширитель (сепаратор); 6 – переливной патрубок; 7 – фильтрующий слой; 8 – насос; 9 – сосуд для исходной (или промывочной) воды; 10 – приемник фильтрата (или промывной воды); 11 – тарированный сосуд (проботборник)

Через фильтр пропустили 15 дм^3 воды с исходным содержанием взвешенных веществ около 148 мг/дм^3 с линейной скоростью 1,6 м/ч. Суммарное количество примесей, выделенных из данного объема воды за время фильтрации 40 ча-

сов, равно $2,22 \times 10^{-3} \text{ кг}$. Удельная грязеемкость фильтрующего слоя приблизительно составила:

$$\frac{2,22 \cdot 10^{-3}}{0,278 \cdot 10^{-3}} \approx 8 \text{ кг/м}^3$$

Регенерация фильтра не требуется, так как зернистая загрузка – угольный концентрат – заменяется на новую, а отработанная подается в угольную шихту, идущую на коксование.

Как отмечалось выше, уменьшить содержание взвешенных веществ в сточных водах можно методом отстаивания, как с применением реагентов (коагулянтов, флокулянтов), так и без них. В качестве способа окончательной очистки отстаивание применяется, если необходимо выделить из сточных вод только нерастворенные (осаждающиеся или всплывающие) примеси [6].

По режиму работы различают:

- отстойники периодического действия, или контактные, в которые сточная вода поступает периодически, причем отстаивание ее происходит в покое;
- отстойники непрерывного действия, или проточные, в которых отстаивание происходит при медленном движении жидкости.

В практике очистки сточных вод осаждение взвешенных веществ производится чаще всего в проточных отстойниках. Контактные отстойники применяют для обработки небольших объемов сточных вод.

По направлению движения основного потока воды в отстойниках они делятся на два основных типа: горизонтальные и вертикальные; разновидностью горизонтальных являются радиальные отстойники. В горизонтальных отстойниках сточная вода движется горизонтально, в вертикальных – снизу вверх, а в радиальных – от центра к периферии.

К числу отстойников относят и так называемые осветлители. Одновременно с отстаиванием в этих сооружениях происходит фильтрация сточных вод через слой взвешенных веществ.

Эффект осаждения зависит от высоты слоя, в котором происходит отстаивание. Глубина отстаивания в натуральных сооружениях составляет 2–4 м.

Для увеличения эффективности отстаивания используют тонкослойные отстойники. Они могут быть вертикальными, радиальными или горизонтальными; состоят из водораспределительной, водосборной и отстойной зон. В таких аппаратах отстойная зона делится трубчатыми или пластинчатыми элементами на ряд слоев небольшой глубины (до 150 мм). При малой глубине отстаивание протекает быстро, что позволяет уменьшить размеры отстойников.

Наиболее рациональной конструкцией считается отстойник с противоточной схемой движения фаз, снабженный пропорциональным распределительным устройством. Такие отстойники следует применять для очистки сточных вод, содержащих в основном оседающие примеси. Благодаря движению воды в наклонных секциях снизу вверх создаются

благоприятные условия для осаждения взвешенных веществ по более короткой траектории. Осадок непрерывно сползает против движения воды и в виде крупных агломератов осаждается в иловый приямок, из которого периодически удаляется через иловую трубу. Всплывшие вещества собираются в пазу-

хе между секциями и удаляются погружающимся лотком. Плавающие вещества для сокращения объема воды, удаляемой с ними, подгоняются к лотку воздушными струями. Воздух подают перфорированные трубы, расположенные по периферии отстойника.

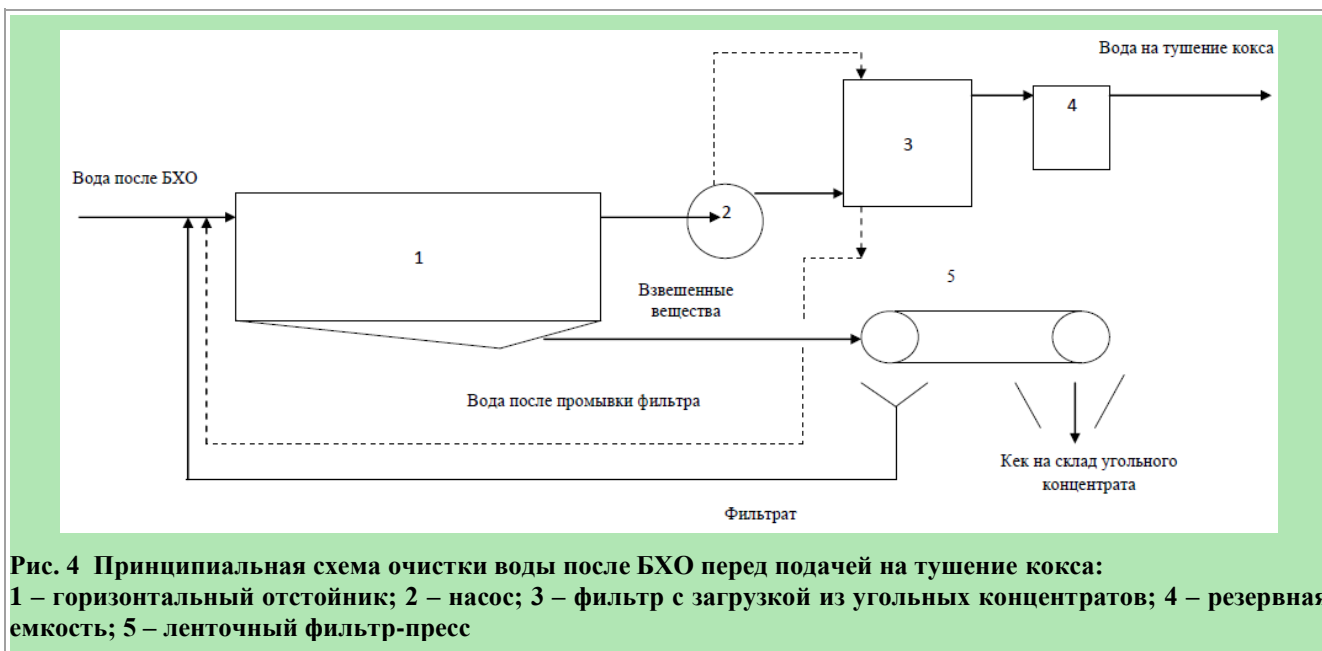


Рис. 4 Принципиальная схема очистки воды после БХО перед подачей на тушение кокса: 1 – горизонтальный отстойник; 2 – насос; 3 – фильтр с загрузкой из угольных концентратов; 4 – резервная емкость; 5 – ленточный фильтр-пресс

Среднюю скорость потока рекомендуется выбирать в зависимости от концентрации взвеси. При значениях этого показателя 50; 50-500; 500-5000 и >5000 мг/дм³ средняя скорость потока соответственно равна 0,015; 0,017; 0,02 и 0,025 м/с.

Специалисты ЗАО «ЭКОТЕХНИКА» (г. Донецк) при разработке способа очистки избыточных сточных вод ПАО «ЗАПОРОЖКОКС» в условиях применения сухого тушения кокса представили обзор существующих способов очистки избыточных сточных вод коксохимических предприятий до норм, позволяющих их использование для пополнения оборотных циклов. В частности, рассмотрено новое флотационное оборудование фирмы «REDOX». Для очистки сточных вод содержат медленно осаждающиеся мелкие частицы, компания «REDOX» разработала пластинчатые сепараторы обратного течения (восходящего потока), которые очищают воду часто без использования химических реагентов. Сточные воды поступают в разделитель и распределяются над гофрированным пакетом пластин при помощи распределительных перегородок. Низкие скорости течения (ламинарный поток) и небольшое расстояние между пластинами стимулируют отделение масляных капель. Отделенные масла всплывают на поверхность устройства и собираются автоматически при помощи регулируемой осадкоотводящей трубы. Регулировка осадкоотводящей трубы и слива для избытка осадка позволяет контролировать толщину слоя масел и соответственно «сухость» удаляемых масел. Наличие пластин во флотаторе соз-

дает промежуточную поверхность осаждения для укрупненных частиц с большей плотностью, чем вода (смола, взвешенные твердые примеси). Частицы оседают на поверхности пластин и под действием гравитационной силы спускаются в нижнюю коническую часть флотатора, откуда периодически удаляются при помощи пневматического клапана в систему обезвреживания. Наличие дополнительных поверхностей для осаждения взвешенных частиц способствует осаждению взвешенных веществ и сокращает время очистки сточных вод.

При исследовании воды после БХО ПАО «ЗАПОРОЖКОКС» установлено, что уменьшить содержание взвешенных частиц возможно отстаиванием, так как основная масса загрязнений в течение определенного времени оседает на дно сосуда, в котором находится проба воды. Содержание взвешенных веществ в верхнем слое воды после отстоя составило 33 мг/дм³, что соответствует степени очистки примерно 77,7 %.

Учитывая литературные данные и результаты лабораторных испытаний по определению эффективности очистки воды от взвешенных веществ, можно сформулировать следующие рекомендации: применять двухступенчатую очистку воды после БХО – вначале направить воду после вторичного отстойника БХО в горизонтальный отстойник, где содержание взвешенных веществ снизится на 70 %, а далее – на фильтр с загрузкой из угольных концентратов.

Для выбора способа по доочистке воды после БХО от взвешенных веществ приняты следующие исходные данные.

1. На доочистку поступает 80 м³/ч воды после БХО со средним содержанием взвешенных веществ 160 мг/дм³. На выходе содержание взвешенных веществ должно составлять 15 мг/дм³. Нужно удалить 11,6 кг/ч взвешенных веществ (278 кг/сутки, 101,5 т/год).

2. Грязеемкость фильтрующей загрузки составляет 8 кг/м³. Загрузки до ее замены потребуется 101500/8=12688 м³/год, или 13700 т в год (при плотности загрузки 1,08 г/см³).

3. При расходе воды 80 м³/ч и линейной скорости фильтрации 3 м/ч площадь сечения фильтра составит 27 м², высота фильтрующего слоя – 2 м. При этом объем зернистой загрузки составит 54 м³. Всего в год требуется 235 замен загрузки, или 1 раз в 37 часов.

4. При использовании стадии отстоя воды с эффективностью 70 % перед фильтрацией без промывки фильтра замену угольного концентрата в количестве 54 м³ потребуется производить каждые 7 дней.

Принципиальная схема очистки представлена на рис. 4. Осветленная вода из вторичного отстойника БХУ подается в горизонтальный отстойник 1, откуда насосом 2 направляется на фильтр с загрузкой из угольных концентратов. После фильтра очищенная вода подается в резервную емкость 4, а затем – на тушение кокса в отстойник башни тушения. Осадок из горизонтального отстойника 1 подается на ленточный фильтр-пресс 5 и разделяется на сгущенный продукт (кек), направляемый на открытый склад угольного концентрата, и фильтрат, направляемый в горизонтальный отстойник. Фильтр-пресс периодически подвергается промывке технической водой высоконапорным насосом. Для уменьшения частоты замены фильтрационного материала рекомендуется предусмотреть промывку фильтра с последующей передачей промывных вод на вход горизонтального отстойника. Без промывки фильтра замена угольного концентрата в количестве 54 м³ потребуется каждые 7 дней.

Установка резервной емкости обусловлена неравномерностью подачи воды в отстойник башен тушения коксового цеха (колебания ее составляют от 0 до 200 м³/ч).

Библиографический список

1. **Зайберт А.А.** Очистка воды от взвешенных веществ. Реки Сибири: Материалы V Международной конференции (г. Томск, 16-18 апреля 2010 г.). – Томск: Дельтаплан, 2010. – 116 с. / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://ecodelo.org/2516-ochistka_vody_ot_vzveshennykh_veshchestv_water_cleanin_g_from_suspended_solids-5aya_mezhdunarodn.

2. **Мягкий Д.Д.** Удаление взвешенных веществ из биохимически очищенных сточных вод / **Д.Д. Мягкий, С.И. Мороз, Э.Ю. Панкратова, В.И. Лаврушин, Н.С. Винарский, М.И. Близнюкова** // Кокс и химия. – 1985. – № 2. – С. 48-50.

3. **Винарский Н.С.** Применение коагулянтов при очистке сточных вод коксохимических предприятий / **Н.С. Винарский, А.В. Миргородская, М.И. Близнюкова, А.М. Гринберг, Г.В. Вычегжанина** // Кокс и химия. – 1983. – № 3. – С. 40-42.

4. **Близнюкова М.И.** Влияние хлорирования фенольной сточной воды на степень ее очистки / **М.И. Близнюкова, Н.С. Винарский** / Тезисы докладов. III науч.-техн. конференции молодых ученых «Исследование углей, процессов и продуктов их переработки», 29.11.1984., Свердловск. – 198 с.

5. **Коваль І.З.** Кавітаційне знезараження води в присутності газів різної природи / **Ірина Зеновіївна Коваль** / Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук. – Київ, 2014. – 21 с.

6. **Яковлев С.В.** Канализация / **С.В. Яковлев, Я. А. Карелин.** – М.: Стройиздат, 1975. – 632 с.

Рукопись поступила в редакцию 20.01.2016.

THE METHODS FOR REMOVING OF SUSPENDED SOLIDS FROM THE WATER AFTER THE BIOCHEMICAL WASTEWATER CLEANING AT THE PJSC "ZAPORIZHCOKE"

© **Borisenko. A.L.**, PhD in technical sciences, **Bliznyukova M.I.**, **Belonoschenko V.P.** (SE "UKHIN"), **Yakubin N.Y.**, **Troshin V.M.**, **Bekhter A.A.** (PJSC "Zaporizhcoke")

Possible methods for removing of suspended solids from wastewater has been compared. Recommendations has been given how to reduce the content of the suspended solids in the water after biochemical water cleaning at the PJSC "Zaporizhcoke".

Keywords: suspended solids, biochemical waste water cleaning, reducing, post-treatment of wastewater.

АЛЛОТРОПНЫЕ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДА. ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ. СООБЩЕНИЕ 2

В.М. Шмалько¹

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

¹ Шмалько Владимир Михайлович, зам. дир. по научн. работе в обл. УСКИ, канд. техн. наук, с.н.с., e-mail: v.shmalko@gmail.com

Приведен обзор литературы по аллотропным модификациям углерода. Представлены наименования и краткие описания углеродных структур – *sp*-гибридные формы углерода, нанопена, угли, коксы, а также гипотетические аллотропные формы углерода.

Ключевые слова: углерод, аллотропные модификации, пена, металлический углерод, аморфный углерод, карбин, чаоит, кубан, сажа, кокс, природный кокс.

3. *sp*-ГИБРИДНЫЕ ФОРМЫ УГЛЕРОДА.

3.1 КАРБИН (англ. – carbyne)

Синтез третьей линейной аллотропной формы углерода был выполнен в СССР Ю.П. Кудрявцевым, А.М. Сладковым, В.И. Касаточкиным и В.В. Коршаком в 1960 г [1]. Новая форма была названа карбин (carbyne). Карбин существует в двух изомерных формах – полииновой (чередование одинарных и тройных связей):

... – C ≡ C – C ≡ C – C ≡ C – C ≡ C ... (α-карбин),

и поликумуленовой (все связи двойные):

... = C = C = C = C = C = C = C = C ... (β-карбин).

Если в алмазе каждый атом углерода ковалентно связан с четырьмя ближайшими соседями (*sp*³-гибридизация атомных орбиталей), в графите – с тремя (*sp*²-гибридизация), то в карбине – только с двумя (*sp*-гибридизация).

Авторы работы [2] рассчитали механическую реакцию карбина на деформации напряжения, изгиба и кручения. При растяжении карбин является вдвое более жестким, чем известные жесткие материалы и имеет непревзойденную удельную прочность – до $7,5 \times 10^7$ Н×м/кг. Длина молекулярной цепочки карбина составляет около 14 нм. Расчеты показали, что модуль Юнга этого аллотропа может достигать 32,7 ТПа.

Поиски путей синтеза карбина и его присутствия в геологических породах, предпринятые в последующие десятилетия, привели к тому, что были экспериментально синтезированы и обнаружены около двух десятков других карбиноидов: α- и β-карбин, чаоит и несколько форм, не имеющих названий, а просто обозначаемых порядковыми номерами: например, CVI, CVIII–XII. Однако все эти материалы не являются карбином в чистом виде, так как в них присутствует значительное количество примесей и атомов углерода, находящихся в состояниях *sp*² или *sp*³-гибридизации. Таким образом, фундаментальная задача синтеза кристаллов третьей аллотропной модификации углерода до сих пор остается не решенной [3]

3.2 ЧАОИТ (англ. – chaoite) или белый углерод (англ. – white carbon)

Чаоит* – модификация углерода, также обладающая *sp*-гибридизацией. В отличие от карбина, она встречается в виде вкраплений и прожилок белого цвета в графите [4]. Плотность – 1,9–3,3 г/см³. Цвет серый (до белого). Впервые чаоит был найден в виде тонких lamel (от 3 до 15 мкм шириной) в графите гнейсовых пород из метеоритного кратера Рис (Ries) близ Нёрдлингена в Баварии (Германия) [5]. Существует вероятность того, что чаоит присутствовал в гнейсах и до удара метеорита [6]. Основанием для этого предположения служат находки карбина в графите из мрамора в США.

В настоящее время чаоит является наименее изученным минералом среди известных кристаллических углеродных фаз.

* Назван в честь американского петролога Эдварда Чао (30.11.1919–03.02.2009 гг.), одного из основателей теории импактного (ударного) метаморфизма – учении о последствиях воздействия метеоритов на земную кору.

3.3 НАНОПЕНА (англ. – nanofoam).

Углеродная нанопена впервые была получена методом сверхбыстрой лазерной абляции мишени из стеклогуглерода в среде аргона при давлении 1-100 mm Hg [7]. При таком воздействии углерод нагревается до 10000 °С и застывает в виде нанопены низкой плотности, представляющей собой сборку нанокластеров углерода со значительной долей sp^3 -связей. Каждый кластер (примерно 6 нм) состоит, по различным данным, из 4000-12000 атомов углерода, связанных в графитовые листы, которые имеют отрицательную кривизну из-за включения семиугольников в регулярную гексагональную структуру. Электронная микроскопия углеродной пены показывает характерные кластеры, организованные в углеродную паутину фрактальной структуры (см. рис 1).

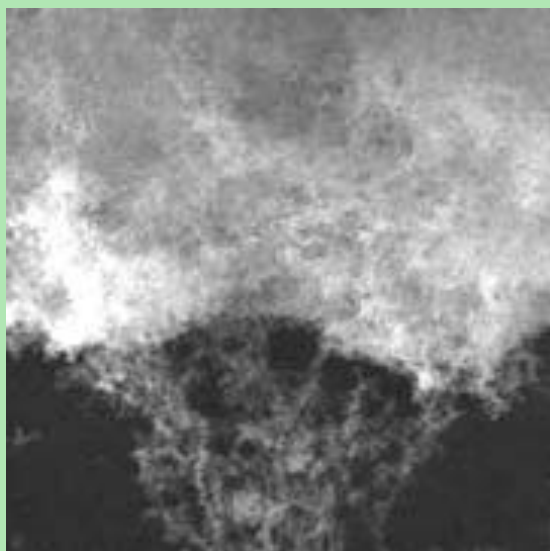


Рис. 1 Фрагмент нанопены. Сканирующий электронный микроскоп. (Фото с сайта anu.edu.au)

Технология получения углеродных нанопен постоянно совершенствуется. Так, авторами работы [8] апробирован метод синтеза, включающий термолитиз модифицированных поверхностно-активным веществом и органическим растворителем полимеров (фурановых смол). Роль порообразователей играют ПАВ и растворитель. В результате получается твердое нанопористое тело. Капли (гранулы) пены связаны друг с другом мостиками в пространственные сетки с макропорами 1-3 мкм (см. рис. 2, [9]), что обеспечивает быстрый доступ внутрь материала молекул газов и жидкостей.

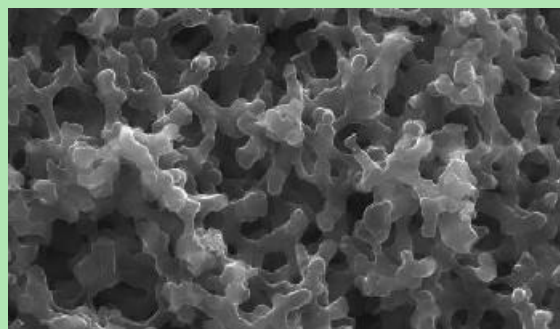


Рис. 2 Структура мезопористой нанопены [8]

Углеродная пена представляет собой очень лёгкий порошок чёрного цвета. Плотность нанопены — порядка 2-10 мг/см³. Это одно из самых лёгких **твёрдых веществ** (для сравнения, плотность **воздуха** составляет 1,2-1,3 мг/см³), обладающее рядом ценных свойств: низкая плотность, высокая упругость и прочность, высокая газопроницаемость, развитая площадь поверхности пор, высокая адсорбционная емкость. Уникальной чертой этих материалов является однородность распределения размеров и формы микро- и нанопор.

Таблица 1

Свойства углеродных нанопен

Показатели	Диапазон численных значений
Плотность	0,25-1,0 г/см ³ [10]
Площадь поверхности,(по BET)	400 м ² /г [10]
Адсорбционная емкость (по бензолу)	15-50 г/100г [10]
Средний размер пор	0,7 нм [10]
Электросопротивление	0,010-0,040 Ом×см [10]
Теплопроводность	0,089 Вт/м×К [10]
Прочностные характеристики:	
- предельная прочность	60 МПа [11]
- модуль упругости	3,1 ГПа [11]

В перспективе нет принципиальных сложностей в создании изделий из данных материалов, имеющих сложные формы (пластины, диски, трубы, стаканы) с толщиной стенок 20-30 мм.

По адсорбционным свойствам и областям применения углеродные пены можно сравнить с активированными углями. Тем не менее, природные активированные угли не могут быть приготовлены в такой монолитной, изотропной и однородной форме с надежно регулируемой структурой и свойствами.

Углеродные нанопены являются полупроводниками и обладают магнитными свойствами. Считается [12], что углеродная нанопена может служить потенциальным хранилищем водорода для топливных элементов.

4. ГИПОТЕТИЧЕСКИЕ И «ЭКЗОТИЧЕСКИЕ» АЛЛОТРОПНЫЕ ФОРМЫ УГЛЕРОДА

4.1 ПЕНТАГРАФЕН (англ. – penta graphene).

Совсем недавно появилось сообщение об открытии еще одной аллотропной формы углерода – пентаграфена [13]. Постулируется, что пентаграфеновые структуры возникают при трансформации sp -углеродных цепей к sp^2 -углеродным кольцам с ростом поверхности 2D-листов.

Существование пентаграфена было теоретически обосновано в 2014 году на основе компьютерного моделирования. Теоретические расчеты показали, что пентаграфен является динамически и механически ста-

бильной формой углерода и может выдерживать температуру до 1000 К (730 °С) [13].

4.2 КУБАН (англ. – cubane) – (кубический углерод) – химическое соединение с формулой C_8H_8 ; атомы углерода в кубане расположены в пространстве в углах куба. Впервые получен в 1964 г. Ф. Итоном (Р.Е. Eaton) и Т. Коулом (Т.W. Cole) [14]. В наиболее известных соединениях углерода (алмаз, графен, карбин) углы между ковалентными связями составляют 109,5; 120 или 180 градусов, что отвечает sp^3 , sp^2 - и sp -гибридации атомных орбиталей. Углы между всеми соседними связями в кубане равны 90° (рис. 3, а).

Кубан имеет наивысшую среди всех углеводородов плотность – 4,1 г/см³ [15]. Индивидуальное вещество представляет собой белые кристаллы, хорошо растворимые в органических растворителях. Производные кубана (например, **октанитрокубан** и **гептанитрокубан**) представляют собой плотные и высокоэффективные **взрывчатые вещества**.

4.3 СУПЕРКУБАН (англ. – super cubane) – предполагаемый полимер кубана [16]. В суперкубане атомы углерода находятся в состоянии близком к sp^3 -гибридации, образуя ковалентные связи. Из четырех ковалентных связей угол между тремя составляет 90° (рис. 3, б).

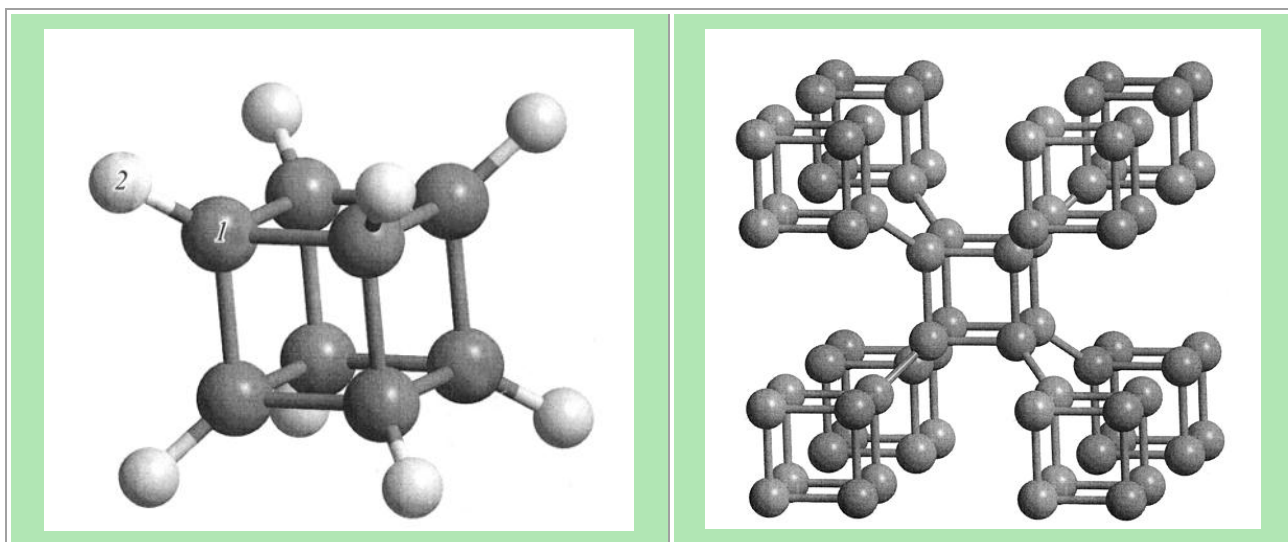


Рис. 3 Модели структур: а – кубана, б – ячейки суперкубана [15]

Представленные в работе [17] результаты численного моделирования динамики поликубанов показывают, что возможны такие углеродные кластеры, как бикубан, трикубан, тетракубан и пентакубан. Авторы этой рабо-

ты считают, что существует возможность наблюдения би- и трикубана при криогенных температурах, если их синтезируют.

4.4 МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД

(англ. – metallic carbon)

Авторы работы [18] представили теоретическое обоснование новой, металлической, формы углерода, способной существовать при обычных условиях. Металлический углерод имеет структуру, основанную на сочетании шестиугольных элементов в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Проведенные расчеты свидетельствуют о том, что такая конфигурация будет термодинамически стабильной и при этом по свойствам будет ближе к металлу, чем к известным формам углерода.

К сожалению, синтез и характеристика металлических углеродных структур является очень сложной задачей. Авторы полагают, что металлический углерод может быть синтезирован химическим путем с использованием бензола или полиаценов. Если синтез удастся осуществить на практике, промышленность может получить новый легкий металл.

Основным направлением, в котором в настоящее время ведется поиск новых углеродных структур, является изучение возможностей синтеза материалов, состоящих из атомов углерода в различных гибридных состояниях. Основой такого подхода является допущение, что из sp -гибридизованных атомов можно получить только цепочечные структуры, из sp^2 -слоевые, и только из sp^3 -трехмерные, прочно связанные. Поэтому пытаются получать материалы из $sp-sp^3$, sp^2-sp^3 или $sp-sp^2-sp^3$ гибридных атомов [19].

В 2006 г. профессор университета Стони Брук (Stony Brook University) А. Оганов предположил возможность получения из графита новой сверхтвердой модификации углерода – М-углерода [20]. Существование такой формы кристаллического углерода было вскоре подтверждено экспериментально [21].

Работа А. Оганова привела к потоку научных трудов, которые в течение двух лет предлагали различные «буквенные» структуры, такие, как F-, O-, P-, R-, S-, T-, W-, X-, Y-, Z-carbons. Подробнее об этих модификациях углерода можно прочитать в работе [22].

Китайско-американская группа исследователей представила теоретическое обоснование новой металлической, формы углерода, способной существовать при обычных условиях [23]. Кристаллическая решетка металлического аллотропа углерода состоит из шестиугольных элементов, расположенных в перпендикулярных плоскостях. Расчеты ученых предсказывают стабильность такой конфигурации и проявление у нее характерных металлических свойств.

4.5 ДИУГЛЕРОД (англ. – diatomic carbon, dicarbon)

– двухатомная нейтральная частица, образованная двумя атомами углерода (C_2), поддающаяся спектрометрическому определению в электрической

дуге (вместе с некоторыми фуллеренами), в кометах и в синем пламени.

Атомы углерода в молекуле C_2 связаны не двойной связью, как предполагалось ранее, и даже не тройной, а, фактически, связью, кратность которой равна четырем. К такому выводу пришли исследователи из группы Сасона Шаика (Sason Shaik) из Еврейского Университета Иерусалима [2], рис. 4.



Рис. 4 Молекула диуглерода

5. АМОРФНЫЙ УГЛЕРОД (англ. – amorphous carbon)

Аморфный углерод недостаточно изучен. Это наименование используется для углерода, который не имеет кристаллической решетки. Как и во всех стеклообразных материалах, для него характерна лишь некоторая ближняя упорядоченность структуры. Однако большая часть углерода, описываемого как «аморфный», на самом деле содержит кристаллиты графита или алмаза в матрице аморфного углерода и может быть названа «поликристаллическим» материалом или «нанокристаллическим».

Кроме того, аморфный углерод зачастую рассматривают не как отдельную аллотропную модификацию, а как материал, имеющий дефект упаковки слоев кристаллического графита. В турбостратной модели отдельные графеновые плоскости расположены параллельно друг другу (как в графите), однако порядок их чередования нарушается, имеются развороты, смещения отдельных сеток друг относительно друга. Все это приводит к тому, что идеальная кристаллическая структура нарушается и материал в целом становится аморфным [25].

5.1 САЖА (англ. – soot) или ТЕХНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД (англ. – carbon black)

Сажа – продукт неполного сгорания или термического разложения углеводородов в неконтролируемых условиях. Структура сажи складывается из турбостратных групп, в каждой из которой много графитовых слоев, сложенных вместе на равных расстояниях друг от друга, но каждый отдельный слой не имеет какой-либо определенной ориентации (по нормальной оси) относительно соседних слоев [26].

Технический углерод – промышленный коллоидный углеродный материал в виде сфер и их

конденсированных агрегатов с размерами до 1000 нм. Производится путем термического разложения углеводородов и имеет хорошо определяемую морфологию. Частицы технического углерода представляют собой кристаллиты (**глобулы**), состоящие из деградированных графитовых структур. Межплоскостное расстояние между графитоподобными слоями составляет 0,350-0,365 нм (для сравнения, в **графите** – 0,335 нм) [27].

На поверхности техуглерода присутствуют различные функциональные группы, такие, как гидроксильные или карбоксильные. Их количество и расположение определяют свойства поверхности [28].

Исторически сложилось так, что термины «технический углерод» и «сажа» считаются идентичными во многих языках. Попытки создать общий термин «гроздевидный углерод», который бы охватывал и техуглерод, и сажу, не увенчались успехом [29]. В работе [30] отмечено, что в мировой научной литературе не существует единого мнения по поводу того, является ли сажа частью техуглерода, или техуглерод – это часть сажи, или эти два термина равнозначны. Авторы этой работы предложили четкое разграничение на основе физических особенностей, а не происхождения или оптических свойств. В частности, для фрактального углерода из наносфер (рис. 5) предложен термин «нс-углерод» («ns-carbon») – наносферный углерод. Изображения высокого разрешения углеродных наносфер, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, показывают плохо упорядоченные концентрически свернутые, волнистые или изогнутые графеновые слои, которые напоминают луковичный углерод. Диаметры наносфер обычно находятся в пределах 10-100 нм.



Рис. 5 Схематическое изображение агрегированных углеродных наносфер

Кроме того, авторы работы [30] предлагают использовать термины BC_{equiv} (equivalent black carbon – эквивалент технического углерода) и EC (elemental carbon – элементарный углерод). Описание этих терминов требует отдельного рассмотрения, но основной тезис работы [30] – использование термина «нс-углерод» обоснованно в тех случаях, когда известно или есть основания полагать, что материал состоит из агрегированных углеродных наносфер.

5.2 УГЛИ

Ископаемый уголь – углеродсодержащий ископаемый материал, образовавшийся из частей древних растений под землей без доступа **кислорода**. Исследования строения углей ведутся давно, но и по сей день нет полной ясности в этом вопросе. С 1960-х годов химики пытались создать модели структуры, которая бы представляла собой синтетический вид основных характеристик органической массы угля (ОМУ). Одна из стратегий состояла в построении «средней структурной единицы» (ССЕ) ОМУ. Структурные единицы были, по сути, надмолекулярными ассоциатами, описанными классическим химическим способом с помощью атомов, химических связей и некоторых функциональных групп. Структуры были построены по данным элементного состава, содержания ароматического углерода и водорода, количества ароматических колец, размеров ароматических кластеров и т.п. ССЕ были определены для общего органического вещества некоторых углей или для его основного петрографического компонента – витринита.

Интенсивное изучение угольной структуры началось в 70^е годы прошлого столетия в связи с мировым нефтяным кризисом. В этот период для исследования углей начали применять физические методы, которыми ученые пользовались в области физики твердого тела: просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), рентген-структурный анализ (РСА), раман-спектроскопию, масс-спектроскопию, ядерно-магнитный резонанс (ЯМР), электронно-парамагнитный резонанс (ЭПР) и другие методы.

Применение темнопольной ПЭМ позволило непосредственно наблюдать частицы ОМУ – «основные структурные единицы» (ОСЕ, basic structural units – BSU), а также их ориентацию в пространстве. Размеры ОСЕ составляли около 1 нм (который может соответствовать диапазону 4-12 конденсированных ароматических колец). Для каменных углей их размеры остаются почти постоянными до антрацита [31].

Успехи химии полимеров оказали значительное влияние на теорию строения углей. Поскольку угли достаточно плохо растворимы в органических растворителях, большое внимания уделялось концепции структуры угля как сшитого полимера.

Несмотря на популярность в научной среде различных моделей молекулярного и квазимолекулярного строения углей, ни одна из них не была признана адекватной. В 1984 г. Р.Н. Given выразил сомнения, что одна или даже набор из нескольких молекул может представлять угольное органическое вещество [32]. Ларсен (Larsen) и Ковач (Kovac), используя статистическую теорию полимерных цепей, определили среднюю молекулярную массу углей (M_c) по экспериментальным данным их набухания в растворителях [33]. Было установлено, что M_c каменных углей лежит в диапазоне 1500-1800 а.е.м.

В настоящее время полагают, что угли имеют турбостратную структуру со значительным количеством кристаллического (графитообразного) углерода [34]. Высота кристаллического пакета (L_a) и межплоскостное расстояние (d_{002}) кристаллической угольной структуры составляют соответственно от 1,986-2,373 нм и от 0,334-0,340 нм. Степень графитированности увеличивается с ростом степени метаморфизма угля. Кроме того, с переходом угля от низкой к высокой степени метаморфизма происходит увеличение среднего размера sp^3 -нанокластеров.

О том, что угли содержат в себе нанокристаллические тела, – например, фуллерены C_{60} и C_{70} , – сообщают авторы [35]. Фуллерены C_{60}/C_{70} были найдены в углях двух шахт юго-западного Китая [36]. При этом в некоторых угольных образцах из Китая была зафиксирована необычно высокая концентрация C_{60}/C_{70} [35].

В настоящее время угли рассматриваются, как сырье для получения углеродных наночастиц [37]. Использование углей для получения наночастиц может значительно улучшить экономику их производства. В качестве примера можно привести работу [38], авторы которой использовали недорогие угли для изготовления графеновых квантовых точек (англ. – graphene quantum dots – GQDs). Это антрацит, каменный уголь и кокс. Морфологии трех типов GQDs отличаются в соответствии со строением использованных образцов.

5.3 КОКСЫ

5.3.1 КОКС – продукт сухой перегонки органических материалов: каменного угля (каменноугольный), пека (пековый), сланцевой смолы (сланцевый), нефтяных остатков (нефтяной) и др.. Содержание углерода 96-98% .

Каменноугольные коксы производят спеканием при температура 870-970 °С измельченной до крупности не более 3 мм шихты, состоящей из углей низкой степени метаморфизма разных марок (от газовых до тощих) по специальной технологии в коксовых печах. Каменноугольные коксы (литейные, доменные) характеризуются смешанной, кристаллитно-аморфной структурой с различным соотношением составляющих

в коксах различных производителей. Кристаллиты в каменноугольном коксе имеют разнонаправленность плоских решеток углерода. Прокалка при высоких температурах избавляет каменноугольный кокс от аморфной составляющей, но не позволяет получить совершенную графитовую структуру [39]. Содержание кристаллитов в коксе зависит от температуры коксования и обычно растет с ростом температуры.

Коксы (нефтяной, сланцевый и пековый) являются основным сырьем для получения искусственных графитовых изделий. Коксы с пеком-связующим прокаливают при высоких температурах и подвергают графитации при температурах до 3000 °С. Во время графитирования растут и упорядочиваются кристаллы углерода. Образуется каркас из графитированных частичек кокса, связанных между собой графитированным коксовым остатком связующего.

Имеются сообщения об использовании промышленного хорошо графитирующегося кокса с развитой анизотропией для замены графита при производстве графена [40]. Ранее электроды из кокса использовали для получения в дуговом синтезе фуллеренов [41] и нанотрубок [42]. В Украине из кокса и коксовой пыли получали наночастицы различной морфологии путем ультразвуковой обработки в различных жидких средах [43] и в дуговом синтезе [44]. В работе [45] сделан вывод о возможности использования углей и кокса для получения углеродных наночастиц. Одним из достоинств, извлекаемых из кокса наночастиц является отсутствие в них примесей катализаторов.

5.3.2 КОКС ПРИРОДНЫЙ – кокс, образовавшийся в природных условиях под воздействием на каменный уголь магматических пород или подземных пожаров [46].

Уголь, на который воздействовали интрузии* магматического происхождения – достаточно распространенное явление [47]. Угли, подвергшиеся термическому воздействию, известны под различными названиями: природный кокс (natural (native) coke), геологический кокс (geological coke), горелый кокс (burnt coke) и жженные или тлеющие угли (cinder) и джама (jhama или jhama burnt coal). Кроме того, для природных коксов иногда используют термин «термически метаморфизованные угли» [48].

Природный кокс джама открыт в 1929 в угольном бассейне Jharia (восточная Индия) г. Фостером, горным инженером компании Ranee Gunge Coal Association. На момент открытия месторождения запасы природного

* Интрузия (интрузив, интрузивный массив) – геологическое тело, сложенное магматическими горными породами, закристаллизовавшимися в глубине земной коры.

кокса джама оценивались в 25 млн. т [49]. Позже оценки запасов природного кокса достигли 400 млн. т [50]. В настоящее время запасы природного кокса в этом каменноугольном бассейне оцениваются приблизительно в 2000 млн. т [51].

Природный кокс получается из коксующихся углей в условиях интенсивного подвода тепла и высокого давления магматических масс. Он имеет низкое содержание летучих веществ (< 15 %) и низкую влажность (< 2 %). Термоизмененные мацералы имеют высокую отражательную способность, а изотропный и анизотропный углерод формирует различные микротекстуры и микроструктуры [52].

Считается, что формирование природного кокса происходило при температуре выше 600 °С, но не более 900 °С. Согласно другим источникам, температура в угольных пластах могла достигать 1000 °С [51]. О воздействии высоких температур свидетельствуют данные об анизотропии природного кокса. Это крупномозаичные и струйчатые структуры, образующиеся при высоких температурах и давлении [52]. Отмечено, что анизотропия природного кокса выше, чем у лабораторных коксов из-за интенсивного воздействия давления горных пород [53].

Природный кокс похож на искусственный по внешнему виду и химическому составу. Природный кокс обычно не блестящий, плотный и твердый. Поры его могут быть заполнены минеральными веществами, чаще кальцитом. Текстурные особенности, такие, как размер, форма, расположение и ориентация пор, не являются регулярными. В работе [52] указывается, что природный кокс содержит 82-83 % углерода и 0,4 % серы. Анизотропия природного кокса (мозаичные и струйчатые структуры) составила около 28,0-40,0 %.

В природном коксе встречаются отложения углерода – небольшие сферы, состоящие из полуграфита и графита с концентрическими структурами, образованными в результате осаждения из газовой фазы [54]. Авторами работы [55] проведены рентгенструктурные исследования натурального кокса, в результате которых было установлено, что он имеет турбостратную структуру укладки графеновых слоев и, вероятно, относится к неграфитирующемуся углероду.

Случаи воздействия магматической интрузии на каменный уголь наблюдаются и изучаются в различных частях мира, например, в США [56], Великобритании [57], Австралии [58], Китае [59], Индии [60], Польше [61] и других странах.

В настоящее время проблемой является как добыча, так и использование природных коксов.

Данный обзор является скорее расширенным словом терминов в области углерода. В коксохимической отрасли, естественно, ассортимент углеродных материалов достаточно узок. Однако вполне допустимо, что со временем этот ассортимент может быть расширен за

счет инновационных углеродных материалов, и коксохимические заводы смогут производить наноматериалы, углеродные пены и прочее.

Библиографический список

1. **Касаточкин В.И.** Кристаллические формы линейной модификации углерода / **В.И. Касаточкин, А.М. Сладков, Ю.П. Кудрявцев, Н.М. Попов, В.В. Кориаки** // Доклады АН СССР. – 1967. – Т. 177. – № 2. – С. 358-366.
2. **Liu M.** Carbyne from First Principles: Chain of C Atoms, a Nanorod or a Nanorope / **M. Liu, V.I. Artyukhov, H. Lee, F. Xu, B. I. Yakobson** // ACS Nano. – 2013. – V. 7 (11). – P. 10075-10082.
3. **Шахова И.В.** Синтез карбина из полимерных материалов / **И.В. Шахова, Е.А. Беленков** // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.physics.by/e107_files/mono/2book2009_pdf/3st_138.pdf
4. **Саранчук В.И.** Основи хімії і фізики горючих копалин / **В.И. Саранчук, М.О. Ілляшов, В.В. Ошовський, В.С. Білецький.** – Донецьк: Східний Видавничий Дом, 2008. – 640 с.
5. **Goresy A.El.** A New Allotropic Form of Carbon from the Ries Crater / **A. El. Goresy, G. Donnay** // Science. – 1968. – V. 161 – P. 363-364.
6. **Whittaker A.G.** / Carbon: Occurrence Of Carbyne Forms Of Carbon In Natural Graphites // **A.G. Whittaker.** – Carbon. – 1979. – V. 17. – P. 21-24.
7. **Rode A.V.** Structural analysis of a carbon foam formed by high pulse-rate laser ablation / **A.V. Rode, S.T Hyde, E.G Gamaly, R.G. Elliman [et al.]** // Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 1999. – V. 69(7). – P. S755-S758.
8. **Жеребцов Д.А.** Синтез мезопористых стеклоуглеродных материалов / **Д.А. Жеребцов, С.Б. Сапожников, Д.М. Галимов, К.Р. Смолякова [и др.]** // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. – 2014. – Т. 1. – С. 28-32.
9. **Жеребцов Д.А.** Новый способ синтеза углеродной нанопены / **Д.А. Жеребцов, Д.М. Галимов, С.Б. Сапожников, Г.Г. Михайлов** // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.rusnor.org/pubs/articles/10334.htm>.
10. **Carbon nanofoam** / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://mkt-intl.com/materials/aerogel/carbon-nanofoam/>.
11. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://rusnor.org/network/social/user/19052/blog/1028/#comment>.
12. **Blinic R.** Carbon nanofoam as a potential hydrogen storage material / **R. Blinic, D. Arčon, P. Umek, T. Apih, F. Milia, A.V. Rode** // Phys. stat. sol. R (b). – 2007. – V. 244. – №. 11. – P. 4308-4310.
13. **Zhang S.** Penta-graphene: A new carbon allotrope / **S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang, X. Chend [et al.]** // PNAS. – V. 112. – P. 2372-2377.
14. **Eaton P.E.** Cubane / **P.E. Eaton, T.W. Cole** // J. Am. Chem. Soc. – 1964. – V. 86(962). – P. 3157-3158.
15. **Матюшенко Н.Н.** Новая плотная модификация кристаллического углерода C₈ / **Н.Н. Матюшенко, В.Е. Стрельницкий, В.А. Гусев** // Письма в ЖЭТФ. – Т. 30. – Вып. 4. – С. 218-221.

16. Johnston R.L. Superdense carbon, C8: supercubane or analog of γ -silicon / R.L. Johnston, R. Hoffmann // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – V. 111 (3). – P. 810-819.
17. Маслов М.М. Термическая устойчивость поликубанов C_4+4nH_8 / М.М. Маслов, А.И. Подливаев, Л.А. Оленов // *Физика твердого тела.* – 2011. – Т. 53. – Вып. 12. – С. 2403-2408.
18. Zhang S. Stable three-dimensional metallic carbon with interlocking hexagons / S. Zhang, Q. Wang, X. Chen, P. Jena // *PNAS.* – 2014. – V. 111. – № 3. – P. 18809-18813.
19. Алу-Пауа В.А. Исследование углеродных фаз из sp^{2+3} гибридных атомов с трехмерной жестко связанной структурой: дис. канд. физ.-мат. наук / В.А. Алу-Пауа. – Челябинск. – 2010. – 126 с.
20. Oganov A.R. Crystal structure prediction using *ab initio* evolutionary techniques: principles and applications / A.R. Oganov, C. W Glass // *J Chem. Phys.* – 2006. – V. 124. – P. 244704-1-244704-15.
21. Li Q. Superhard Monoclinic Polymorph of Carbon / Q Li, Y Ma, A.R. Oganov, H Wang [et al.] // *Phys. Rev. Let.* – 2009. – V. 102. – № 17. – P. 175506-1-175506-4.
22. С. Хе. New superhard carbon phases between graphite and diamond / С. Хе, L. Sun, С. Zhang, X. Peng, K. Zhang, J. Zhong // *Solid State Communications.* – 2012. – V. 152. – P.1560–1563.
23. Zhang S. Stable three-dimensional metallic carbon with interlocking hexagons / S. Zhang, Q. Wang, X. Chen, P. Jena // *PNAS.* – 2013. – V. 119. – № 47. – P. 18809-18813.
24. Shaik S. Quadruple bonding in C2 and analogous eight-valence electron species / S. Shaik, D. Danovich, W. Wu, P. Su, H. S. Rzepa, P.C. Hiberty // *Nature Chemistry.* – 2012. – V. 4. – № 3 – P.195 – 200.
25. Шумилова Т.Г. Алмаз, графит, карбин, фуллерен и другие модификации углерода / Т.Г. Шумилова. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 88 с.
26. Онусайтис Б.А. Образование и структура каменноугольного кокса / Б.А. Онусайтис. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 420 с.
27. Ивановский В.И. Технический углерод. Процессы и аппараты: учебное пособие / В.И. Ивановский. – Омск: ОАО «Техуглерод». 2004. – 228 с.
28. Three Main Properties of Carbon Black. Mitsubishi Chemical // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.carbonblack.jp/en/cb/tokusei.html>.
29. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. // [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://goldbook.iupac.org/C00824.html>.
30. Buseck P.R. Are black carbon and soot the same? / P.R. Buseck, K. Adachi, A. Gelencser, E. Tompa, M. Posfai // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* – 2012. – V. 12. – P. 24821-24846.
31. Marzec A. / Towards an understanding of the coal structure: a review / A. Marzec // *Fuel Processing Technology* – 2002. – V.77-78. – P. 25-32.
32. Given P.H., M.L. Gorbarty, J.W. Larsen, I. Wender (Eds.), *Coal Science.* – V. 3. / P.H. Given. London: Academic Press, 1984. – P. 179-190.
33. Larsen J. W. Kovac J.Y. *Polymer Structure of Bituminous Coals* / J.W. Larsen, J.Y. Kovac // *Organic Chemistry of Coal. Chapter 2.* – ACS Symposium Series. – 1978. – V. 71. – P. 36-49.
34. Manoj B. Investigation of nanocrystalline structure in selected carbonaceous materials / B. Manoj // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* // 2014. – V. 21. – № 9. – P. 940-945.
35. Osawa E. Survey of Natural Fullerenes in Southwestern China / E. Osawa, M. Osawa, K. Chijiwa, K. Hoyanagi et al. // *AIP Conf. Proc.* – 2001. – 590. – P. 421 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://scitation.aip.org/content/aip/proceeding/aipcp/10.1063/1.1420142>.
36. Fang P.H. Evidence for fullerenes in a coal of Yunnan Southwestern Chine / P.H. Fang, R. Wong. – *Mat. Res. Innovat.* – 1997. – № 1. – P.130-132.
37. Зеленский О.И. Виды углеродных наночастиц, выделенных из углей и продуктов его термической переработки / О.И. Зеленский, С.И. Богатыренко, В.М. Шмалько // *Физико-химические основы формирования и модификации микро, наноструктур: между. науч. конф., 21-23 октября 2009 г.: Сб. научн. тр.* – С. 66-69.
38. Y. Ruquan. Coal as an abundant source of graphene quantum dots / Y. Ruquan, C. Xiang, J. Lin, Z. Peng et al. // *Nature Communications* // 201. 3 – V.4. – №:2943, P.1-6. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.nature.com/naturecommunications
39. Панов А.Г. К вопросу о выборе науглероживателя при производстве синтетических чугунов / А.Г. Панов, Т.В. Рогожина // *Сборник докладов Литейного консилума №2 «Теория и практика металлургических процессов при производстве отливок из чёрных сплавов»* – Челябинск: Челябинский Дом печати, 2007. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.modificator.ru/articles/panov-rogojina.pdf>
40. Sierra U. Preparation of coke-based graphenes and their application in batteries and catalysis / U. Sierra, Z. González, P. Alvarez, M. Blanco et al. / – *Graphene 2014, international conference and exhibition, Toulouse France may 06-09 4th edition of Graphene Conference series, the largest European Event in Graphene, from the 6th until the 9th of May 2014 at Centre de Congres Pierre Baudis.*
41. Pang L.S.K., Fullerenes from coal / L.S.K. Pang, A.M. Vasslalo, M.A Wilson // *Nature.* – 1991. – № 352. – p. 480.
42. Pang L.S.K. Fullerenes from coal. A Self-Consistent Preparation and Purification Process / L.S.K. Pang, A.M. Vasslalo, M.A Wilson // *Energy Fuels.* – 1992. – № 6(2). – P. 176-179.
43. Shmalko V.M. Determination of carbon nanoparticles in coals and carbonization products / V.M. Shmalko, O.I. Zelensky // *Karbo.* – 2010. – № 3. – P. 130-134.
44. Zelenskii O.I. Production of Carbon Nanostructures by the Atomization of Solid Coking Products within an Electric Arc / O.I.

Zelenskii, V. M. Shmal'ko, V.G. Udovitskii, A.Yu. Kropotov // *Coke and Chemistry*. – 2012. – V. 55. – #. 2. – P. 76-81.

45. Шмалько В.М. Перспективы использования углей и продуктов их переработки в качестве сырья для производства углеродных наноструктур. – *Углехимический журнал*. – 2010. – № 3-4. – С. 72-81.

46. Левинсон-Лессинг Ф.Ю. Петрографический словарь / Ф.Ю. Левинсон-Лессинг, Э.А. Струве. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по геологии и охране недр, 1963. – 448 с.

47. Nag D., Metallurgical Use of Heat Altered Coal: A Case Study / D. Nag, A.K. Singh, P.K. Banerjee, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering* // 2009. – V. 8. – №.7. – P. 541-549.

48. Kwiecinska B., Graphite, semi-graphite, natural coke and natural char / B.Kwiecinska, H.I.Petersen // *International Journal of Coal Geology*. – 2004. – V.57. – P. 99-116.

49. Jhama burnt coal [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://eresources.nlb.gov.sg/newspapers/Digitised/Article/straitstim.es19290622-1.2.25.11.aspx>

50. Mookherjee S.K. Natural Coke (Jhama), its Properties and Possible Utilization / S.K. Mookherjee, A.K. Moitra, S. Ghose // *Journal of Mines, Metals & Fuels*. – 1967, V.15 (5). – P. 139-142.

51. Singh A.K. Genesis of natural cokes: Some Indian examples / A. K.Singh, M. Sharma, M.P. Singh // *International Journal of Coal Geology*. – 2008. – V. 75. – P. 40-48.

52. Singh A.K. Microstructures and microtextures of natural cokes: A case study of heat-affected coking coals from the Jharia coalfield, India / A.K. Singh, M.P. Singh, M. Sharma, S.K. Srivastava // *International Journal of Coal Geology*. – 2007. – V. 71. – P. 153-175.

53. Sharma M. Petrographic investigation of selected natural cokes from Damodar Valley coalfields / M. Sharma, A.K Singh, N. K. Shukla, S.K. Srivastava, K. K. Bhattacharya // *International Seminar on Mineral Processing Technology (MPT-2008)*, April 22-24, 2008.

54. Kovalevski V.V. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: An X-ray and TEM study / V.V. Kovalevski, Peter R. Buseck, J.M. Cowley // *Carbon*. – 2001. – V. 39. – P. 243-256.

55. Мавринский В.В. Структура карбиноалмазных фаз / В.В. Мавринский, Е.А. Беленков // тез. докл. XXXI Международная зимняя школа физиков-теоретиков, Коуровка. – 2006. – С. 82-83.

56. Thorpe A.N. Change in the Magnetic Properties on Bituminous Coal Intruded by an Igneous Dike / A.N. Thorpe, F.E. Senftle, R.B. Finkelman, F.T. Dulong, N.H. Bostick // *International Journal of Coal Geology*. – 1998. – V. 36. – P. 243-258.

57. Murchison D.G. Igneous activity and organic maturation in the Midland Valley of Scotland. / D.G. Murchison, A.C. Raymond // *International Journal of Coal Geology*. – 1989. – V.14. – P. 47-82.

58. Ward C.R. Geochemical and mineralogical changes in a coal seam due to contact metamorphism, Sydney Basin, New South Wales, Australia. / C.R. Ward, P.R. Warbrooke, F.I. Roberts. // *International Journal of Coal Geology*. – 1989. – V. 11. – I. 2. – P. 105-125.

59. Zheng Z., Observations of Microstructure and Reflectivity of Coal Graphites for Two Locations in China / Z Zheng, J. Zhang, J.Y Huang // *International Journal of Coal Geology*. – 1996. – V. 30. – P. 277-284.

60. Ghosh T.K. / Reflectance of Himalayan coals / T.K. Ghosh // *Fuel*. – 1970. – V. 49(2). – P. 226-228.

61. Kwiecinska B.K. Formation temperature of Natural Coke in the Lower Silesian Coal Basin, Poland. Evidence from Pyrite and Clays by SEM-EDX. / B.K. Kwiecinska, G. Hamburg, J.M. Vleeskens // *International Journal of Coal Geology*. – 1992. – V. 21. – P. 217-235.

Рукопись поступила в редакцию 12.11.2015

CARBON ALLOTROPIC MODIFICATIONS. TERMS AND DEFINITIONS. REPORT 2

© Shmal'ko V.M., PhD in technical sciences (SE "UKHIN")

The literature review has been given for the allotropic modification of carbon. A simplified classification of the allotropes presents by nature of chemical bonds between carbon atoms. Names and brief descriptions of the carbon structures (sp-hybrid carbon forms, nanofoam, coal, coke, hypothetical and "exotic" allotropic forms of carbon) were presented.

Keywords: carbon, allotropic modifications, nanofoam, metallic carbon, amorphous carbon, carbyne, chaoite, cubane, carbon black, coke, natural coke.