

УглеХимический журнал

5

Научно-технический
журнал

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 тру-
дов соискателей ученых сте-
пеней.

При перепечатке материалов
ссылка на журнал
обязательна.

За содержание рекламных
материалов редакция
журнала ответственности
не несет.

Цена договорная.

Содержание

стр.

- Главный редактор УглеХимического журнала Ковалев Е.Т.**
Сообщение главного редактора по материалам
«EUROCOKE SUMMIT 2016»..... 3
- Касимов А.М., Качанова В.А., Цехманова А.К., Атаманюк
А.А.** Перспективная технология утилизации шламов
углеобогащения..... 7
- Білецький В.С., Сергєєв П.В.** Продукти коксохімії як реаген-
ти для флоатації, селективної флокуляції та агломерації
вугілля..... 12
- Шульга И.В., Фатенко С.В.** Потери тепла через открытые
двери коксовых печей..... 19
- Пастернак А.А., Банников Л.П., Скрипченко Н.П., Будко
К.А.** Определение поверхностной активности аммиач-
ных экстрактов, полученных из смол газосборникового
и холодильникового циклов..... 22
- Михальська Л.Л., Прохач Е.Ю., Тімоніна А.Р.** Оцінка відпо-
відності параметрів коксового газу вимогам,
пов'язаним з його утилізацією..... 28
- Билец Д.Ю., Карлюжицкий П.В.** Метод энергетического
использования побочных продуктов коксохимических
предприятий..... 32

Journal of Coal Chemistry

5

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.

<i>Chief Editor of Journal of Coal Chemistry E.T. Kovalev</i> Chief editor message on materials of «EUROCOKE SUMMIT 2016».....	3
<i>Kasimov A.M., Kachanova V.A., Cekhmanova A.K., Atamanyuk A.A.</i> Perspective technology for utilization of sludge of coal preparation.....	7
<i>Biletsky V.S., Sergeev P.V.</i> Products of cokemaking as a reagents for flotation, selective flocculation and agglomeration of coal.....	12
<i>Shulga I.V., Fatenko S.V.</i> The heat losses through the open doors of coke ovens.....	19
<i>Pasternak A.A., Bannikov L.P., Skripchenko N.P., Butko K.A.</i> Estimation of the surface activity of ammoniac extracts from coal tars from the collecting main and primary cooler.	22
<i>Myhalska L.L., Prohach E.Y., Timonina A.R.</i> The conformity assessment of parameters of cog for requirements associated with its utilization.....	28
<i>Bilets D.Y., Karnozhitskiy P.V.</i> The method of energetical using of coke enterprises by-products.....	32

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

СООБЩЕНИЕ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА ПО МАТЕРИАЛАМ «EUROCOKE SUMMIT 2016»

© Главный редактор Углехимического журнала, д.т.н., проф. Е.Т.Ковалев

В сообщении приводится краткий обзор докладов, представленных на 12-й ежегодной международной конференции «Eurocoke 2016». Анализируется текущая ситуация на международных рынках коксующегося угля, металлургического кокса и черных металлов. Даны примеры направленности наиболее интересных научных разработок.

Ключевые слова: Конференция «Eurocoke Summit 2016», субъект, международный рынок, кокс, исследование.

На состоявшейся в Барселоне (Испания) в апреле текущего года 12-й ежегодной международной встрече «Eurocoke Summit 2016» в той или иной форме приняли участие около 60-ти компаний из таких стран, как Австралия, Индия, Канада, Китай, США, Украина и др. Тематическая направленность встречи охватывала наиболее важные вопросы, влияющие на состояние и развитие мирового производства каменноугольного металлургического кокса, а именно: прогнозирование динамики изменения спроса-предложения на ближне- и среднесрочную перспективу; приближение фундаментальных исследований в области химии угля и его термических превращений к реальным производственным нуждам; работа отрасли в условиях экономических кризисных явлений – как регионального, так и глобального уровня.

В материалах встречи нашли свое отражение наиболее важные аспекты состояния мирового рынка углей, кокса и металлургической продукции. Так, отмечено, что, несмотря на некоторый рост уровня производства стали в Евросоюзе, отставание этого показателя по сравнению с докризисным 2007-м годом сохранится в ближнесрочной перспективе на уровне 3-4 %, что связано со снижением экспорта. Мировой рост как производства, так и потребления в сфере черной металлургии обеспечивается лишь за счет стран группы БРИКС. Одной из основных – если не главной – причиной такого положения дел следует считать действующее в «Старом Свете» жесткое природоохранное законодательство. Соблюдение его норм требует внедрения и постоянного обновления так называемых «Наилучших Существующих Технологий», BAT (от англ.: «The Best Available Techniques»).

Ситуация дополнительно усугубляется высоким уровнем европейских цен на электроэнергию, которые еще более возрастают в результате затрат на экологическую безопасность.

Все это приводит к ухудшению конкурентоспособности европейской продукции в сравнении со странами, которые не считают необходимым вкладывать значительные инвестиции в экологию и, следовательно, могут сохранять низкий уровень цен на продукцию черной металлургии. Ситуация своего рода демпинга конкурентов заставляет производителей из Европы и США еще осторожнее относиться к инвестициям в собственное металлургическое производство – проще говоря, этим странам более выгодно использовать импортный дешевый металл, чем собственный дорогой.

Собственная металлургическая промышленность Европы, если можно так выразиться, застыла в состоянии перманентного технического перевооружения (это касается, прежде всего, так называемых стран «старой Европы», и в меньшей степени – новых членов Евросоюза). При этом по праву занимаемые ЕС передовые позиции в области экологической безопасности металлургических производств обходятся дорого – как в прямом, так и в переносном смысле этого выражения.

В этой связи представляется весьма характерным тот факт, что, хотя потребление стали в Китае в 2015 г. снизилось почти на 5,5 %, производство ее сократилось лишь чуть более, чем на 2 %. Этот кажущийся дисбаланс объясняется ростом экспорта стали из Китая.

Что касается собственно кокса, то на текущий момент на рынках ЕС активно конкурируют китайские и польские производители. Основным потребителем польского кокса является Германия. В настоящее время китайский кокс на границе этой страны дороже польского в среднем на 6-8 долларов США за тонну.

Все рекомендации и выводы, касающиеся применения BAT, являются обязательными для коксовых заводов Евросоюза; что же касается точной даты внедрения, то она указывается в локальных нормативных актах конкретных государств-членов ЕС. Таким образом, Польше, хоть, возможно, и с отсрочками, также придется идти по пути наращивания инвестиций в природоохранительную сферу, что в перспективе не может не сказаться на себестоимости продукции. Поэтому отмеченное ценовое преимущество перед Китаем вряд ли сохранится надолго.

Так, в докладе директора польского института химии угля А. Соболевского «Выбросы: готовность и инновации на коксовых заводах» отмечены следующие проблемные вопросы по природоохранным нормам для действующих коксохимических производств со сроком службы более 10-ти лет: углубление очистки коксового газа от сероводорода, снижение вредных выбросов из градирен, повышение оперативности мониторинга выбросов, совершенствование процессов обеспыливания выбросов в атмосферу на коксовой стороне батареи. Следует отметить, что к данной категории по сроку службы можно отнести практически все польские коксохимические заводы.

Среднесрочная (на 2020 г.) перспектива китайского экспорта кокса оценивается в 10-15 млн. т/год. Стоимость его будет зависеть от ситуации в угледобывающей отрасли Китая, где за этот период ожидается значительное сокращение добычи. Здесь уместно вспомнить, что по данным Федерального государственного унитарного предприятия РФ «Центральное диспетчерское управление топливно-энергетического комплекса» (<http://www.cdu.ru/files/CountryUgol.pdf>) в докризисном 2009 г. общий объем добычи всех видов угля в Китае составил 3,05 млрд. т, что было эквивалентно 45,6 % мировой добычи. В период 2000-2009 гг. среднегодовой прирост этого показателя в стране составлял 9,9 %. Всего за указанный период объем добычи угля в Китае увеличился в 2,3 раза. Однако в последнее время китайским правительством принимаются меры по сбалансированию угольного рынка – в первую очередь (но не исключительно) за счет сокращения потребления энергетического угля.

Следует отметить, что руководство ЕС не хочет усугублять зависимость своих металлоемких производств от импорта. Прослеживается тенденция к решению этого вопроса путем корректировки правил международной торговли в направлении препятствования демпинговым процессам и, следовательно, для снижения различий в рыночной конкурентоспособности европейских производителей металла и основных экспортеров.

Одним из основных факторов, оказывающих непосредственное влияние на положение в коксохимии, является состояние рынка коксующихся углей. Их крупнейшим производителем является Китай (почти 54 % мировой выработки по данным за 2014 г.). Важными игроками в этом сегменте рынка остаются Австралия (более 17 %), РФ (почти 7,5 %), США (7 %), Индия (без малого 5 %), Канада (около 3 %), Монголия и Польша (на уровне 1 % каждая). На долю Украины и Казахстана приходится приблизительно по 1,5 % мирового рынка коксующихся углей, однако для нашей страны с ее развитой металлургией этого недостаточно для покрытия собственной потребности.

В 2011-2014 гг. мировая добыча коксующихся углей непрерывно росла. За счет этого, а также в результате снижения основными производителями затрат на добычу, цена подобной продукции за упомянутый период заметно снизилась и в 2014 г. составила 70-80 долларов США за тонну.

Солидарное падение мировых цен на все виды ископаемых энергоносителей вынудило производителей коксующихся углей в США и Канаде ограничить добычу (по данным на начало текущего года – на 18 млн. т). Общее падение мировой добычи коксующихся марок углей явилось также и следствием сокращения производства в мировой черной металлургии. Так, например, в первом квартале текущего года мировое производство стали (без учета Китая) снизилось с 204 до 192 млн. т.

Однако в соответствии с законами рынка снижение объемов добычи угля, т.е. уменьшение его предложения, привело не только к стабилизации, но и к росту цены. Так, например, в начале второго квартала текущего года цена на австралийский коксующийся уголь превысила 84 доллара США за тонну. А по более поздним данным за неделю, с 5 по 12 сентября, стоимость тонны коксующегося угля на условиях «FOB Австралия» выросла до 185 долларов США (<http://minprom.ua/digest/217749.html>). Одним из основных факторов, способствовавших этому процессу, явилось упомянутое выше сокращение добычи угля в Китае. По данным на различные периоды 2016 г. (<http://minprom.ua/digest/217749.html>);

<https://www.vedomosti.ru/economics/news/2016/01/25/625301-kitai-metallurgiyu>;

[http://neftegaz.ru/news/view/153794-Zamedliv-sokraschenie-ugledobyvayuschih-moschnostey-Kitay-v-yanvare-mae-2016-g-uvelichil-eksport-uglya-pochti-na-73-i-dr.\)](http://neftegaz.ru/news/view/153794-Zamedliv-sokraschenie-ugledobyvayuschih-moschnostey-Kitay-v-yanvare-mae-2016-g-uvelichil-eksport-uglya-pochti-na-73-i-dr.)) с января по август текущего года Китай сократил добычу угля на 150 млн. т. По данным агентства "Синьхуа", департамент экономического планирования китайского правительства рекомендует за ближайшие три года закрыть большое количество шахт с суммарным производством около 700 млн. т угля в год, что составляет около 18 % общей угледобычи КНР. Целевой показатель сокращения добычи на 2016 г. установлен на уровне 250 млн. т.

Что касается собственно черной металлургии, то, например, темпы падения выплавки чугуна в Китае по данным на первое полугодие составили около 12 % при уровне этого показателя для остальных стран менее 9 %. В то же время экспорт китайского кокса (две трети которого в настоящее время потребляет Япония) постоянно растет.

Период падения цен на коксующиеся угли негативно сказался на производителях, ведущих разработки более затратным подземным способом (например, США – 90 % коксующегося угля обеспечивается шахт-

ной добычей). В лучших условиях оказались компании, практикующие преимущественно карьерные разработки (Австралия, 70 % угля добывается открытым способом). Поэтому австралийские угольщики укрепили свои позиции не только на европейском рынке, но и, например, в Бразилии: в 2015 г. Австралия ежемесячно поставляла в эти регионы на 0,6 млн. т больше по сравнению с предшествующим периодом, вытесняя адекватные объемы более дорогих американских углей. Однако американские коксующиеся угли не потеряли конкурентоспособность за счет более высокого качества и стабильности поставок. (Здесь уместно упомянуть, что то и другое является основными преимуществами подземной добычи – достаточно вспомнить масштабные перебои с поставками австралийских углей в результате наводнения 2011 г.).

Под влиянием упомянутых факторов характерной особенностью текущей ситуации с потреблением коксующихся углей можно считать работу производителей кокса с различными поставщиками сырья, причем не на конкурентной, а на совместительной основе. Ярким примером является Украина, импортирующая коксующиеся угли из США, Австралии, Канады, Казахстана, России, Польши.

Что касается углей для ПУТ, то спрос на них также определяется спадом в черной металлургии. В общем плане, низкие цены на металл и удорожание кокса стимулируют снижение расхода последнего в доменном процессе за счет более активного использования пылеугольного топлива.

Значительный интерес вызвали доклады, посвященные разработкам в области новых технологий и увеличения эффективности производства.

Так, например, группа авторов из Instituto Nacional del Carbón INCAR (Национальный институт углерода,

Овьедо, Испания), представила сообщение «Снижение энергопотребления в доменных печах с использованием железо-коксовых брикетов». Целью исследования послужило изучение процесса карбонизации агломератов, состоящих из углей и железной руды, и получение из них железо-коксовых брикетов для частичной замены кокса в доменной печи. Разработчики полагают, что применение подобных брикетов даст возможность повысить эффективность реакции восстановления железа в доменных печах путем снижения температуры резервной термической зоны за счет использования кокса с высокой реакционной способностью.

Исходная смесь для производства железо-коксовых брикетов включает низкокачественные железные руды (27,1 %), слабо- либо неспекающиеся каменные угли (58,8 %), древесный уголь (4,5 %), связующее (9,6 %, в т.ч. мелассы – 2,4 %, CaO – 2,4 %, воды – 4,8 %). Брикеты изготавливались на валковом прессе и подвергались обжигу. Авторы утверждают, что коксовые «скелеты», образующиеся в процессе изготовления брикетов, обладают большей реакционной способностью, чем продукты индивидуального коксования тех же углей традиционным способом. По нашему мнению это объясняется различием в пористости конечных углеродистых продуктов, т.е. в различной поверхности химического взаимодействия твердого тела с газообразным реагентом.

Кампания «Baosteel Group» (КНР) представила доклад «Метод оценки и применение кокса высокой реакционной способности».

В докладе предприятия попытка систематизировать отличия условий традиционного определения показателей CRI/CSR от реальных условий доменной плавки. Результаты представлены авторами в виде нижеследующей таблицы.

Факторы	Определение CRI / CSR	Кокс в доменной печи
Температура, °C	1000 постоянная	850-1400 возрастающая
Область протекания реакции	кинетическая	– кинетическая: <1100 °C – смешанная: 1100-1300 °C – диффузионная: >1300 °C
Продолжительность	2 часа	зависит от скорости процесса
Реакционная атмосфера	CO ₂	смесь CO ₂ , CO, H ₂ , N ₂
Концентрация CO ₂ , %	100	< 10
Соотношение газообразной двуокиси углерода и кокса (л/г)	3 (600 л/ 200 г)	формируется в процессе прямого восстановления
Влияние состава золы кокса (Fe ₂ O ₃ / CaO / MgO / K ₂ O / Na ₂ O)	очевидное каталитическое воздействие	руда, железо и шлак имеют более сложный зольный состав, который может ингибировать каталитическое воздействие золы кокса
Непрореагировавшая угольная пыль	отсутствие	до 30 % от вдуваемой угольной пыли
Весовые потери кокса	неограниченные	зависят от степени прямого восстановления и количества непрореагировавшей угольной пыли, < 25 %

Исходя из отмеченных различий, авторы заинтересовались влиянием динамики потери массы образцов кокса при его тестировании методом Nippon Steel на конечный результат определения. Были проведены исследования шихт с различным содержанием угля Ewigo, кокс на основе которого характеризуется высокой реакционной способностью. Исследования проводились с использованием 300-килограммовой пилотной коксовой печи. Полученный кокс использовали в процессе доменных плавов на большегрузных печах (4000 м³) завода Baosteel.

Исходя из полученных результатов, авторы доклада предложили определять горячую прочность высокорекционного кокса следующим образом. При нагревании со скоростью 10 °С/мин образец кокса начинает терять массу при 950 °С; при температуре 1030 °С достигается определенная скорость реакции, и образец выдерживается в изотермических условиях до тех пор, пока массопотеря не достигнет 25 %.

По мнению авторов, оценка послереакционной прочности кокса с фиксацией потери массы на уровне 25 % (CSR25) более адекватно, чем тест CSR, оценивает поведение в доменной печи кокса с высокой реакционной способностью. Этот метод внедрен на заводе Baosteel для составления оптимальных шихт с участием угля Ewigo.

Кампания «Bellona Eurora» в лице своего директора Дж. М. Хелсета представила доклад о перспективах создания в Европе структуры улавливания, хранения и использования CO₂. В марте прошлого года «Bellona» разработала для Норвегии основы подобной стратегии, основными из которых можно считать: создание рынка CO₂, улавливание выбросов двуокси углерода от существующих источников, разработка коммерчески-выгодной инфраструктуры транспортировки и хранения CO₂, его вовлечение в реализацию вторичных методов добычи нефти с искусственным поддержанием энергии пласта (Enhanced Oil Recovery, EOR-processes). Важным аспектом проблемы является необходимость ее комплексного, «вертикального» решения как на региональном, так и на общеевропейском уровне. Разра-

ботаны предложения для создания европейской политики инвестирования в решение поставленной задачи в рамках Евросоюза до 2020 года.

Все это касается существующих источников двуокси углерода. На будущее же ставится достаточно амбициозная цель «черная металлургия без эмиссии CO₂». В рамках ее достижения предполагается осуществить переход на прямое восстановление железа из руд водородом. Побочным продуктом такого производства будет водяной пар. В настоящее время в Швеции начата разработка соответствующего проекта.

Еще ряд докладов был посвящен проблемам, которые в той или иной степени изучались и изучаются в Украине. К ним можно отнести вовлечение в шихту для коксования слабоспекающихся углей и вторичных продуктов КХП (в т.ч. путем их брикетирования с использованием в качестве связующих смолистой части каменноугольных фусов, отходов производства пластических масс и т.п.), совершенствование конструкций машин и механизмов коксового производства, способы продления срока эксплуатации печного фонда и др.

Здесь хочется отметить, что для получения наиболее однозначных и информативных результатов по влиянию на качество кокса сырьевых компонентов, технологических приемов и пр. в мировой практике широко используются ящичные коксования, а также пилотные и лабораторные модели коксовой печи. К последним можно отнести, например, полу-пилотную печь емкостью 17 кг с подвижной стенкой (MWO – movable wall oven), упомянутую в докладе М.А.Диас (INCAR) «Использование отходов в качестве сырья в производстве кокса» (ссылка на статью Fuel 114, 216-223 (2013), M.A.Diez, R.Alvarez, J.L.G.Cimadevilla, Briquetting of carbon-containing wastes from steelmaking for metallurgical coke production with permission from Elsevier B.V.). В ГП «УХИН» упомянутые способы исследования процесса коксования традиционно используются и развиваются.

Рукопись поступила в редакцию 20.09.2016

CHIEF EDITOR MESSAGE ON MATERIALS OF «EUROCOKE SUMMIT 2016»

© Chief Editor of Journal of Coal Chemistry, Doctor of Technical Sciences, prof. E.T. Kovalev

The message provides a brief overview of the reports presented at the 12th Annual International Conference «Eurocoke Summit 2016». It analyzes the current situation on the international markets of coking coal, metallurgical coke and ferrous metal. Examples of focus of the most interesting scientific developments have been given.

Keywords: Conference «Eurocoke Summit 2016», the subject, the international market, coke, research.

ПЕРСПЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ ШЛАМОВ УГЛЕБОГАЩЕНИЯ

© А.М. Касимов¹, В.А. Качанова², А.К. Цехманова³*Государственное предприятие «Украинский научно-технический центр металлургической промышленности «ЭНЕРГОСТАЛЬ», 61166, г. Харьков, пр. Науки, 9, Украина*А.А. Атаманюк⁴*ПАО «ЗАПОРОЖСТАЛЬ», 69008, г. Запорожье, Южное шоссе, 72, Украина*¹ Касимов Александр Меджитович, докт. техн. наук, проф., зам. директора структурного подразделения по НТР, e-mail: kassimov@energostal.org.ua² Качанова Виктория Александровна, нач. отдела вспомогательных производств³ Цехманова Амина Курбановна, зав. лабораторией ТООПО⁴ Атаманюк Алексей Анатольевич, к.т.н., нач. цеха водоснабжения, e-mail: Alex-ataman@yandex.ru

Разработана малоотходная технология переработки и утилизации угольных шламов, образующихся при обогащении углей, с получением готовых продуктов, включая пылеугольное топливо, угольные окатыши, пригодные для использования в качестве компонента в агломерационной шихте, и угольные брикеты, пригодные для использования в качестве топлива при производстве извести, цемента и кирпича.

Ключевые слова: шламы углеобогащения, угольный концентрат, утилизация ресурсоценных отходов, пылеугольное топливо, угольные окатыши и брикеты, производство агломерата, цемента, извести, кирпича.

На углеперерабатывающих предприятиях стран СНГ объем свежесформованных угольных шламов процессов обогащения (с учетом отходов флотации) и шламов коксохимического производства, поступающих в шламонакопитель предприятия, в среднем составляет 120-200 тыс. т/год. Содержание угля в указанных шламах достигает 50 % по массе и более.

Крупность твердой фазы угольных шламов находится в диапазоне 0,05-1,50 мм. Средняя зольность составляет около 17-50 % по массе. Проектная вместимость шламохранилищ достигает десятков млн т.

Учитывая актуальность проблем ресурсосбережения и защиты окружающей природной среды, в ГП «УкрНТЦ «Энергосталь» с партнерами разработана и изучена на пробах угольных шламов ряда углеперерабатывающих предприятий стран СНГ малоотходная технология утилизации данного крупнотоннажного отхода с получением готовых продуктов, пригодных для использования в качестве топлива и компонента металлургической шихты в агломерационном производстве, а также сторонними потребителями (в т.ч. владельцами исходных угольных шламов) в качестве топлива [1].

Технология включает два основных технологических передела:

- переработка и утилизация исходных угольных шламов с получением обезвоженного обогащенного угольного концентрата (ООУК), поступающего на дополнительный помол, сушку и приготовление пылеугольного топлива;
- переработка и утилизация ООУК с получением топливных окатышей или брикетов.

Для получения ООУК из исходных угольных шламов использована схема обогащения шламовых продуктов с замкнутым циклом оборотного водоснабжения, разработанная ГП «Укрниуглеобогащение» и фирмой «Углеинновация» с включением собственных «know-how» ГП «УкрНТЦ «Энергосталь».

Получаемые на первом этапе ООУК, имеющие зольность и влажность около 11 % по массе и ООУК, имеющий зольность ~ 5 % и влажность ~ 11 % по массе смешиваются и представляют собой первый готовый продукт общей технологической схемы, используемый для получения пылеугольного топлива (ПУТ), или для производства угольных окатышей и/или брикетов.

При производстве ПУТ для доменных печей наиболее эффективно использовать угли с низким содержанием золы и серы. Содержание летучих веществ может изменяться в широких пределах. Сложившиеся в промышленной практике технические требования к сырьевой базе ПУТ для доменного производства:

- зольность ≤ 12 %;

- сера $\leq 1,5\%$;
- влажность – 10-12 %;
- выход летучих веществ – 8-38 %.

Главными технологическими требованиями к ПУТ для доменного производства являются: тонина помола угля (содержание фракции 80 мкм $\geq 80\%$, и фракции 100 мкм – 95 %); стабильный химический состав [2-7].

Приведенные ниже данные о свойствах ООУК подтверждают возможность его использования для получения пылеугольного топлива:

- массовая доля углерода, % – 78,0;
- массовая доля серы, % – до 0,7;
- зольность, % – 11,0;
- влажность, % – 7-9;
- calorific value, МДж/кг (ккал/кг) – 26,51 (6330).

Приготовление из ООУК угольных окатышей или брикетов

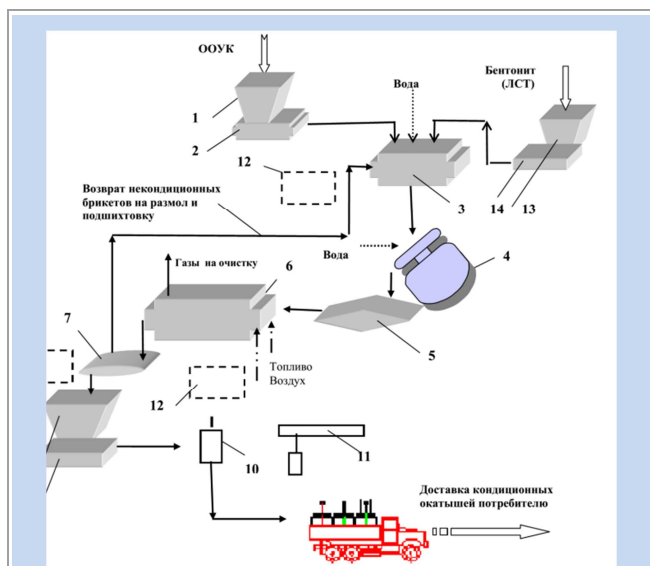


Рис. 1 Аппаратурно-технологическая схема процесса утилизации ООУК с получением угольных окатышей: 1 – бункер исходного ООУК; 2 – питатель шлюзовый; 3 – бегуны размольно-смесительные; 4 – гранулятор тарельчатый; 5 – ленточный укладчик; 6 – ленточная сушилка; 7 – грохот двухситный; 8 – бункер кондиционных окатышей; 9 – дозатор весовой; 10 – контейнер саморазгружающийся; 11 – таль электрическая; 12 – аспирационная система; 13 – бункер связующего; 14 – дозатор связующего

Аппаратурно-технологические схемы процесса получения угольных окатышей или брикетов из обезвоженного обогащенного угольного концентрата приве-

дены на рис. 1, 2. Полученный обогащенный обезвоженный угольный концентрат поступает на утилизацию для получения готового продукта (угольных окатышей или брикетов) в бункер-накопитель и подается в размольно-смесительные бегуны, где смешивается со связующим (в качестве которого используется порошковый лигносульфонат (ЛСТ) или бентонит) с получением угольной шихты. Угольная шихта подается на приготовление угольных окатышей или брикетов.



Рис. 2 Аппаратурно-технологическая схема процесса утилизации ООУК с получением угольных брикетов: 1 – бункер исходного ООУК; 2 – питатель шлюзовый; 3 – бегуны размольно-смесительные; 4 – брикет-пресс двухвальный; 5 – грохот односитный; 6 – конвейер ленточный; 7 – бункер кондиционных брикетов; 8,9 – дозатор весовой; 10 – бункер связующего; 11 – контейнер саморазгружающийся; 12 – таль электрическая; 13 – аспирационная система

Изготовление угольных окатышей из ООУК с влажностью $\sim 7-9\%$ по массе, пригодных для частичной замены антрацитового штыба в аглошихте, предусматривается в тарельчатых или барабанных грануляторах, откуда окатыши подаются на сушку в ленточную сушилку с вентиляторами подачи холодного воздуха и дымососом, с топкой для сжигания природного или коксового газа или твердого топлива, в.т.ч. приготовленного из угольных шламов, с вентиляторами и установкой очистки отходящих газов. После сушки окатыши поступают на рассев на инерционном двухситном грохоте. Кондиционные окатыши направляют в бункер-накопитель и отгружают в агломерационный цех.

Технологические просыпы, отсевы и уловленная в газоочистных и аспирационных установках пыль возвращаются на подшихтовку в размольно-смесительные

бегуны приготовления шихты. Предусмотрены системы конвейерной и контейнерной транспортировки сырья и готовых продуктов, а также грузоподъемные средства.

Получаемые окатыши по химическому составу, размерам и прочности отвечают требованиям и особенностям технологического процесса, в котором предполагается их использование (рис. 3). Для подтверждения вышеуказанного приведены данные из «Типовой технологической инструкции агломерационной фабрики по эксплуатации фабрик окускования»; монографий и справочной литературы.

Примеры (табл. 1) составов для аглошихты на 100 кг агломерата [8, 9]:

– шихта № 1 – смесь бакальских бурых железняков (80 %) и сидеритов (20 %) с топливной смесью 80 % коксовой мелочи + 20 % антрацитового штыба, 8 кг окалины и 42 кг возврата;

– шихта № 2 – магнетитовый Криворожский концентрат с топливной смесью 50 % коксовой мелочи + 50 % антрацитового штыба, 6 кг извести и 50 кг возврата.

С учетом того, что получаемые угольные окатыши содержат в среднем 78 % по массе угля, имеют влажность до 1 % по массе и по составу близки к составу антрацитового штыба, приведенного в табл. 1, ими возможно заменять 20-50 % антрацитового штыба в составе шихтовых агломерационных смесей.

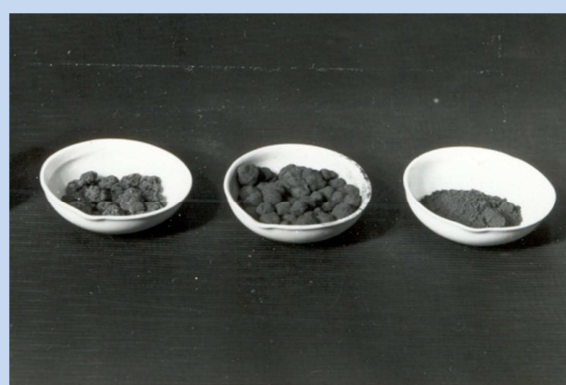
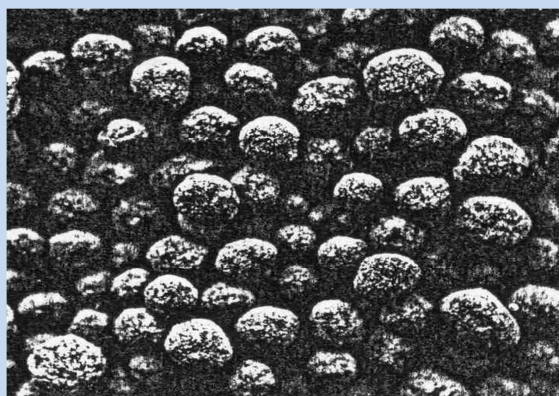


Рис. 3 Внешний вид угольных окатышей

Таблица 1

Примеры составов для получения аглошихты

Компонент шихты	Состав, %							
	Fe _{общ}	FeO	Fe ₂ O ₃	C	P _{общ}	S _{общ}	CaO	MgO
<i>Шихта № 1</i>								
Бурый железняк – 80 %, сидерит – 20 %	46,96	7,02	59,29	-	0,03	0,056	1,01	2,75
Коксовая мелочь	-	-	2,80	83,89	-	-	1,36	0,64
Известняк	0,574	-	0,82	-	0,02	0,080	52,0	2,60
Антрацитовый штыб	-	-	1,96	77,03	-	-	1,11	0,39
Окалина	68,83	3,90	94,0	-	0,02	0,024	0,40	0,10
Топливная смесь: 80 % коксовой мелочи, 20 % антрацитового штыба	2,006	-	2,63	82,52	0,01	0,508	1,31	0,59
<i>Шихта № 2</i>								
Магнетитовый концентрат	61,88	21,46	64,55	-	0,03	0,020	0,86	-
Коксовая мелочь	-	-	4,70	78,79	-	-	0,44	0,26
Известняк	0,266	-	0,38	-	0,01	0,016	43,80	8,90
Антрацитовый штыб	-	-	2,19	80,05	-	-	0,23	0,17
Топливная смесь: 50 % коксовой мелочи, 50 % антрацитового штыба	2,873	-	3,45	79,42	0,01	1,910	0,33	0,21

Приготовление угольных топливных брикетов

Аппаратурно-технологическая схема процесса приготовления товарного продукта – топливных угольных брикетов из обезвоженного обогащенного угольного концентрата отличается от схемы приготовления угольных окатышей только использованием брикет-пресса и отсутствием участка сушки окомкованного продукта.

Подготовительные операции по получению сырьевой угольной шихты аналогичны процессам подготовки шихты для окомкования. Изготовление топливных угольных брикетов проводится на валковых брикетировочных прессах. Кондиционные брикеты направляют в бункер-накопитель и после взвешивания отгружают потребителю.

Получаемые угольные брикеты по своему химическому составу, размерам и прочности отвечают требова-

ниям и особенностям технологического процесса, в котором предполагается их использование, например, в качестве топлива на вспомогательных объектах предприятия-владельца исходных угольных шламов, в коммунальном хозяйстве, на других промышленных объектах и для нужд населения.

Свойства получаемых товарных угольных брикетов

Механическая прочность получаемых подушкообразных угольных брикетов (в соответствии с ГОСТ 21289-75), имеющих размеры 40×30×20 мм, составляет 8,5-9,7 МПа. Теплота сгорания брикетов – 4600-6330 ккал/кг. Доля примесей, % по массе: общей серы ≤ 3,5, мышьяка $As^d \leq 0,02$, хлора $Cl^d \leq 0,3$.

Таблица 2

Показатели качества углей для цементных печей

Вид продукции	Марка угля	Размер кусков, мм	Показатели качества	
			Зольность, A^d , %, до	Массовая доля влаги в топливе W^r_b , %, до
Обогащенные угли	Д, ДГ	13-80	21,0	13,0
		0-13	26,5	15,0
Необогащенные угли	Д, ДГ	0-300	27,0	14,0
То же	Б (ЗБ)	0-300	20,0	15,0
То же	Д	0-300	20,0	15,0
Угольные брикеты	-	40×30×20	11,0	11,0

Таблица 3

Показатели качества углей для известковых печей

Вид продукции	Марка угля	Размер кусков, мм	Показатели качества	
			Зольность, A^d , %, до	Массовая доля влаги в топливе W^r_b , %, до
Обогащенные угли	Д, ДГ	50-200	19,0	13,5
		13-80	21,0	13,0
		0-13	26,5	15,0
Необогащенные угли	Д, ДГ	0-300	27,0	14,0
То же	Б (ЗБ)	0-300	28,0	30,0
Угольные брикеты	-	40×30×20	11,0	11,0

Таблица 4

Показатели качества углей для производства кирпича

Вид продукции	Марка угля	Размер кусков, мм	Показатели качества	
			Зольность, A^d , %, до	Массовая доля влаги в топливе W^r_b , %, до
Обогащенные угли	Д, ДГ	13-80	21,0	13,0
Необогащенные угли	Д, ДГ	0-300	27,0	14,0
То же	Д	0-300	28,0	30,0
То же	Б (ЗБ)	0-300	27,0	15,0
Угольные брикеты	-	40×30×20	11,0	11,0

В табл. 2-4 приведены сравнительные характеристики получаемых по предлагаемой технологии угольных брикетов и углей для энерготехнологических целей (по данным ГОСТ Р 51972-2002, «...предназначенных для полукоксования и производства цемента, извести, кирпича»).

Все указанные технологические переделы производства обезвоженного обогащенного угольного концентрата, угольных окатышей и угольных брикетов комплектуются оборудованием, выпускаемым машиностроительными заводами стран СНГ.

Выводы

1. Описанная технология разработана ГП «УкрНТЦ «Энергосталь» с партнерами и испытана на пробах угольных шламов ряда предприятий стран СНГ.

2. Готовая продукция, получаемая по разработанной технологии, включает:

– обогащенный обезвоженный угольный концентрат, получаемый из первичных угольных шламов, пригодный для приготовления и использования в качестве пылеугольного топлива;

– угольные окатыши, пригодные для использования в агломерационном производстве для замены 20-50 % антрацитового штыба как топливного компонента агломерационных шихт;

– угольные брикеты, пригодные для использования в качестве топлива на вспомогательных объектах предприятия-владельца исходных угольных шламов, на других промышленных предприятиях, в коммунальном хозяйстве, и для нужд населения.

3. Приведенные данные подтверждают возможность использования угольных топливных брикетов в качестве топлива вместо угля при производстве цемента, извести, кирпича в соответствии с ГОСТ Р 51972-2002.

4. При реализации предлагаемой технологии устраняется опасность переполнения действующего шламохранилища, сокращается объем платежей за размещение и хранение угольных шламов, снижается степень загрязнения окружающей природной среды за счет уменьшения объема шламов, размещаемых в шламохранилищах, создаются новые рабочие места.

Библиографический список

1. **Сталинский Д.В.** Комплекс по производству товарной продукции из шламовых отходов углеобогаще-

ния / **Д.В. Сталинский, В.А. Ботиштейн, А.С. Лавошник, А.В. Юдин [и др.]** // *Экология и промышленность* – № 2. – 2016. – С. 39-43.

2. **Ботиштейн В.А.** Опыт проектирования и эксплуатации энергосберегающих установок приготовления и вдувания пылеугольного топлива в горн доменных печей / **В.А. Ботиштейн, Ю.Л. Петров, Н.Г. Шаповалова** // *Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения: сборник трудов III Международной научно-практической конференции (июнь 2014 г., Харьков) : сборник трудов. В 2 т. Т. 1.* – Харьков: НТМТ., 2014. – С. 71-75.

3. **Большаков В.И.** Освоение работы доменной печи полезным объемом 3000 м³ с применением пылеугольного топлива / **В.И. Большаков, А.Л. Чайка, В.В. Лебедь, Т.Г. Шевченко [и др.]** // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2012. – № 4. – С. 36-40.

4. **Захарченко В.Н.** Состояние и перспективы доменного производства Украины / **В.Н. Захарченко** // *Труды международной научно-технической конференции "Пылеугольное топливо – альтернатива природному газу при выплавке чугуна", 18-21 декабря 2006 г.* - Донецк: Унитех, 2006. – С. 27-35.

5. **Ярошевский С.Л.** Резервы эффективности комбинированного дутья в доменных цехах Украины / **С.Л. Ярошевский, А.М. Кузнецов, З.К. Афанасьева.** – Донецк: Норд компьютер, 2006. – С. 9-14.

6. **Параманатан Б.** Использование вдувания пылеугольного топлива для оптимизации работы доменной печи / **Б. Параманатан, Д. Плоой, М. Геердес [и др.]** // *Сталь*. – 2005. – № 10. – С. 38-44.

7. **Ярошевский С.Л.** Экологическая и экономическая эффективность замены части кокса пылеугольным топливом в доменной плавке / **С.Л. Ярошевский, А.А. Минаев, А.И. Ковалев [и др.]** // *I Международная научно-практическая конференция «Экологические проблемы индустриальных мегаполисов».* – Т. 2. – Донецк-Авдеевка, 01-04 июня 2004 года. – Донецк: ДонНТУ, 2004. – С. 115-119.

8. **Вегман Е.Ф.** *Металлургия чугуна* / **Е.Ф. Вегман, Б.Н. Жеребин, А.Н. Похвиснев [и др.]**. – М.: ИКЦ Академкнига, 2004. – 768 с.

9. *Доменное производство. Справочник* / [Под ред. **Е.Ф. Вегмана**]. – М.: *Металлургия*, 1989. – 496 с.

Рукопись поступила в редакцию 23.09.2016

PERSPECTIVE TECHNOLOGY FOR UTILIZATION OF SLUDGE OF COAL PREPARATION

© Kasimov A.M., Doctor of Technical Sciences, Kachanova V.A., Cekhmanova A.K. (SE «UkrRTC «Energestal»), Atamanyuk A.A., PhD in technical sciences (PJSK«Zaporizhstal»)

The low-waste technology has been developed for processing and recycling of coal sludge, forming in the process of coal washing. The aim of technology is to obtain the different products, including the powdered coal, carbon pellets, suitable for use as a component in the sinter blend, and coal briquettes, suitable for use as a fuel for cement and brick production.

Keywords: sludge of coal washing, coal concentrate, disposal of waste, pulverized coal, coal briquettes, pellets, sinter production, cement, lime, bricks.

УДК 665.765

ПРОДУКТИ КОКСОХІМІЇ ЯК РЕАГЕНТИ ДЛЯ ФЛОТАЦІЇ, СЕЛЕКТИВНОЇ ФЛОКУЛЯЦІЇ ТА АГЛОМЕРАЦІЇ ВУГІЛЛЯ

© В.С. Білецький¹, П.В. Сергєєв²

Полтавський національний технічний університет ім. Ю. Кондратюка, 36011, м. Полтава, Першотравневий проспект, 24, Україна

¹Білецький Володимир Стефанович, докт. техн. наук, проф., зав. каф. обладнання нафтових та газових промислів, e-mail: biletsk@i.ua

²Сергєєв Павло Всеволодович, докт. техн. наук, проф., e-mail: kafedraongp@i.ua

Виконано комплексне дослідження рідких продуктів коксохімії як реагентів для флотації, селективної флокуляції та агломерації вугілля. У першому блоці досліджень застосовані інфрачервона спектроскопія, а також технологічний експеримент. Порівняння одержаних даних ІЧ-спектроскопічних та технологічних досліджень показує, що висока агрегаційна здатність притаманна реагентам із значним вмістом ароматичних вуглеводнів і полярних груп, а низька – неароматичним структурам зі слабкою поверхневою активністю. У другому блоці досліджень з використанням симплекцентроїдного плану Шеффе одержані моделі «склад – властивість» для композиційного реагента «пековий дистилат – друга антраценова фракція – вбирне масло».

Ключові слова: рідкі продукти коксохімії, збагачення тонко дисперсного вугілля, симплекцентроїдне моделювання складу композиційного реагенту.

Постановка та стан вивчення проблеми Ряд чинників економічного, технологічного та екологічного плану обумовлюють актуальність проблеми пошуку і застосування нових реагентів для флотації, селективної флокуляції та агломерації вугілля практично всього ряду метаморфізму. Цьому сприяє широкий спектр поверхневих властивостей збагачуваного вугілля, застосування висококомплікованих комплексів для його видобутку, які спричиняють високий (до 25-30 %) вихід дрібного шламу [1-12].

Флотаційна та агрегаційна здатність реагентів для флотації, селективної флокуляції та агломерації вугілля головним чином визначається можливістю їх диспергації і утворення тонких плівок що обумовлюється в'язкістю речовини поверхневою активністю високою спорідненістю або мінімальною різницею в полярності з вугіллям (за відомим правилом Дебройна-Гувінка міцність адгезійного зв'язку «адгезив – субстрат» тим вища, чим менша різниця в полярності контактуючих фаз) здатністю утримувати омаслені вугільні зерна в одному агрегаті за рахунок високої когезії, поверхневого натягу зв'язуючого.

Тематиці вибору реагентів для флотації і агрегації тонко- і дрібнодисперсного вугілля присвячено велику кількість наукових праць. При цьому виділяються чотири групи аполлярних реагентів, використовуваних для флотації і селективної агрегації вугілля:

- 1) нафтопродукти;
- 2) реагенти з твердого палива;
- 3) вторинні масла;
- 4) реагенти-суміші.

В умовах дефіциту реагентів для вугільних технологій, все більшої актуальності набуває проблема одержання їх з продуктів коксохімії [1, 2, 12]. Реагенти з твердого палива доступні для масової промислової переробки вугілля, але містять деякі високошкідливі компоненти. З останніх слід особливо виділити феноли та піридин і його гомологи, які мають клас небезпеки 2. Попереднє вилучення цих компонентів – особлива умова застосування рідких продуктів коксохімії в

якості флотореагентів та флокулянтів і зв'язуючих при збагаченні вугілля.

Мета дослідження – комплексне дослідження рідких продуктів коксохімії як реагентів для флотації, селективної флокуляції та агломерації вугілля.

Методика дослідження – молекулярна ІЧ-спектроскопія вугілля і реагентів, технічний аналіз речовин, технологічний експеримент, математичні методи симплекс-центроїдного планування експерименту.

Досліджувані об'єкти: вугілля марок Г та К; рідкі продукти коксохімії, в т.ч. наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Основні характеристики масляних реагентів з вугілля, торфу і сланцю

Реагент	Щільність при 20°C г/см ³	В'язкість		Елементний склад, %						Фракційний склад		Вміст фенолів %
		При 80°C	умовна ВУ при 50°C	С ^г	Н ^г	С ^г	О ^г +N ^г	W ^г _t	A ^г	% об'єму °С перегонки		
<u>Смола</u> - кам'яновугільна коксування	1,17-1,22	2,5-4,2 Енглера	24	90	7	1	2	5	1	$\frac{10-14}{230}$ $\frac{9-13}{300}$ $\frac{22-29}{360}$ $\frac{47-53}{\text{залишок}}$	1,4-3,2	
- кам'яновугільна напівкоксування	1,0-1,2		6,8	85-80	7-11	1	3	5	1		7 – 33	
- буровугільна	0,9-1,1		10 ^{*1} -55 ^{*2}	83-85	7-11	1	3	5	1	$\frac{17}{250}$ $\frac{18}{300}$ $\frac{42}{360}$ $\frac{23}{\text{залишок}}$	16	
- торф'яна	0,95-1,1		5 ^{*1} -26 ^{*2}	85-87	9-10	0,1	2 ^{*1} -10 ^{*2}	5	1		15 -22	
-сланцева	0,96-1,0		1,6-4,7	83-84	5-10	0,5-2	5-6	5	1			
Вбирне масло	1,05-1,09		1,04 сСТ	90,0	6,4	0,3	3	0,2	0,1	$\frac{2-3}{230}$ $\frac{95}{285}$	0,7-0,8	
Антраценове масло	1,1-1,14		1,4-2,7сСТ	91,0	5,6	0,1	3	0,2	0,1	$\frac{1}{210}$ $\frac{25}{300}$ $\frac{65}{360}$		
Полімери бензольного виробництва	1,2		(20°C) 43,410 м ² /с						1,5	$\frac{10}{250}$ $\frac{20}{270}$ $\frac{44}{360}$		

Примітки: Спосіб отримання: ^{*1} напівкоксування; ^{*2} газифікація

Для порівняння досліджувалися також реагенти-нафтопродукти та вторинні масла: пастові відходи масложирового виробництва, фуси бавовникового масла; виробничі відходи нафтомаслозаводу; масло АМТ-300; мазут М100.

Виклад основного матеріалу

1. ІЧ-спектроскопія рідких продуктів коксохімії.

Методом ІЧ-спектроскопії нами досліджено ряд речовин, використуваних як зв'язуючі в процесах флотації та селективної агрегації вугілля – продуктів і відходів нафтопереробного, коксохімічного та масложирового виробництв, вторинних масел. Запис

ІЧ-спектрів здійснювався на спектрофотометрах UR-20 та "Specord IP-75" в таблетках КВг для твердих зразків та в тонкій плівці для рідких в діапазоні хвильових чисел 400-4000 см⁻¹.

Аналіз ІЧ-спектрів показує, що продукти і відходи коксохімічного виробництва, нафтопродукти, смола напівкоксування відрізняються значним вмістом ароматичних (смуги поглинання 1950-1900, 1770, 1600, 900-700 см⁻¹) і неароматичних (смуги 3040, 2920, 2850, 1450, 1380 см⁻¹) вуглеводнів, містять функціональні групи (смуги 3460, 2100 – 2000, 1700, 1320, 1270, 1240, 1180, 1030, 1010, 620 – 600 см⁻¹) [1, 13-15].

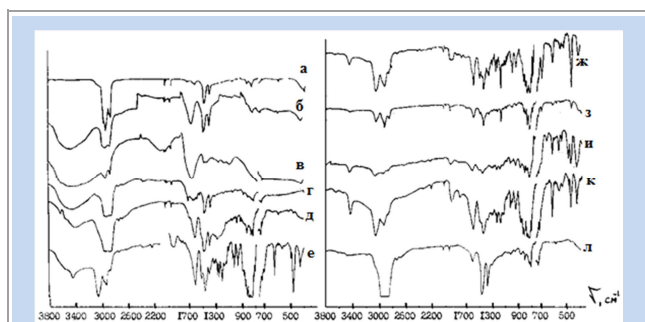


Рис. 1 ІЧ-спектри реагентів і зв'язуючих: а – масло АМТ-300; б – пасткові відходи, в – фуси бавовникового масла; г – виробничі відходи нафтомаслозаводу; д – смола напівкоксування вугілля; е – масло для омаслювання шихти (МОШ); ж – вбирне масло; з – полімери бензолного виробництва (ПБВ); и, к – антраценові фракції 1 і 2; л – мазут М100

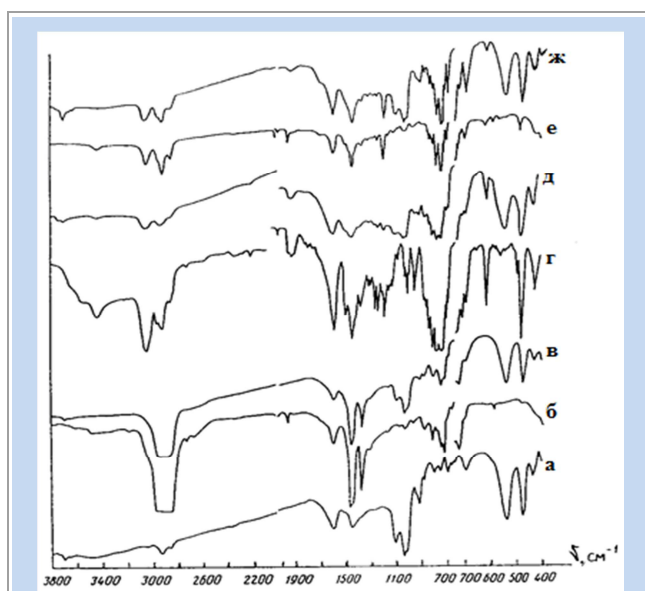


Рис. 2 ІЧ-спектри агрегатів та їх компонентів: а – вугілля марки К; б – мазут М100; в – агрегат «мазут-вугілля»; г – МОШ; д – агрегат «МОШ-вугілля»; е – ПБВ; ж – агрегат «ПБВ-вугілля»

Водночас, ІЧ-спектроскопією були досліджені явища у міжфазній зоні «вугілля-реагент». Характер виявлених змін у спектрі агломерату коксівного вугілля з мазутом (рис. 2.) свідчить, що поряд з неспецифічними взаємодіями у міжфазній зоні виникають водневі зв'язки. Це, зокрема, підтверджує зміна відносної інтенсивності піків поглинання при 3460 і в області 3200-3100 cm^{-1} , які належать до валентних коливань груп ОН, зв'язаних

міжмолекулярним водневим зв'язком [13-15]. Зникнення в спектрі вугільно-мазутного агломерату (рис. 2, в) піку поглинання середньої інтенсивності при 2730 cm^{-1} , який є в спектрі мазуту (рис. 2, б), за даними [13] можна пояснити розривом внутрішньоконплексних Н-зв'язків у мазуті при взаємодії зв'язаних груп ОН з функціональними групами вугілля. Що стосується змін у характері поглинання в області 1950-1900, 720-700 cm^{-1} , то, ймовірно всього, вони пов'язані з накладанням піків поглинання вугілля та мазуту. В міжфазній зоні «коксівне вугілля – МОШ» кількість піків з різким зниженням інтенсивності та зсувом смуг поглинання значно більше, ніж в зоні «коксівне вугілля – мазут». Як видно з ІЧ-спектрів (рис. 2, а, г, д), адгезійні зв'язки МОШ з вугіллям обумовлені специфічними контактами, в першу чергу такими, як Н-зв'язки, а також, можливо, донорно-акцепторними і ковалентними полярними зв'язками. Про це свідчать зміни в спектрі агломерату при 3460, 3040, 1620, 1740 cm^{-1} .

В агломератах «коксівне вугілля – полімер» (рис. 2, а, е, ж) специфічні контакти шляхом Н-зв'язків проявляються дещо слабкіше, але збільшуються зміни інтенсивності поглинання в ароматичній області, що важко пояснити тільки накладанням смуг поглинання. Напевно, в цьому комплексі є суттєвою взаємодія електродонорних фрагментів масла з електроакцепторними групами на поверхні вугілля. Останніми можуть виступати хіноїдні групи, катіони солей металів та ін.

Загалом, ІЧ-спектроскопія показує, що рідкі продукти коксохімії відрізняються значним вмістом ароматичних і неароматичних вуглеводнів, містять функціональні групи, що спричиняє їх адгезійну активність. Характер виявлених змін у спектрі агрегатів коксівного вугілля з рідкими продуктами коксохімії свідчить, що поряд з неспецифічними взаємодіями у міжфазній зоні «вугілля – реагент» виникають водневі зв'язки.

Це суттєво посилює міцність адгезійного зв'язку «вугілля – реагент» (енергія Н-зв'язку складає 5-6 ккал/моль, тоді як енергія фізичної, ван-дер-ваальсівської адгезії складає 0,1-2,4 ккал/моль).

Для визначення впливу різноманітних інгредієнтів зв'язуючих речовин на їх агрегаційну здатність в процесах флотації та селективної масляної агрегації вугілля нами співставлені хімічний склад зв'язуючих матеріалів і результати технологічного досліду [16]. Для одержання представницьких даних технологічний експеримент був виконаний на вугіллі різних стадій метаморфізму. Режимні параметри агрегації: частота обертання валу мішалки $n_b = 50 \text{ s}^{-1}$; витрати зв'язуючого $Q_M = 30 \%$ за масою; температура гідросуміші $t_c = 90 \text{ }^\circ\text{C}$; Т:Р = 1:1; рН = 7. Критеріями агрегаційної здатності прийняті: час від початку процесу до руйнування

«амальгами» τ_{pa} (за рекомендацією [17]) і діаметр вуглемасляних комплексів, що утворюються за час d_a .

Співставлення одержаних даних ІЧ-спектроскопічних та технологічних досліджень (табл. 2) показує, що висока агрегаційна здатність притаманна зв'язуючим із значним вмістом ароматичних вуглеводнів і полярних груп, а низька – неароматичним структурам зі слабкою поверхневою активністю. Підвищення агрегаційної здатності зв'язуючого за рахунок одно- та багатоядерних ароматичних сполук пов'язане, імовірно, з специфікою будови і

властивостей бензолних ядер – їх компланарністю і ненасиченістю С=C зв'язків.

2. Визначення оптимального складу реагента на основі продуктів коксохімії.

Розглянемо тепер визначення оптимального складу масляних реагентів на основі продуктів переробки кам'яновугільної смоли коксохімічного виробництва. Як вихідні компоненти композиційного реагента (флотореагента, селективного флокулянта, реагента для агломерації вугілля) в наших експериментах застосовувалися: вбирне масло (X_1), друга антраценова фракція (X_2) і пековий дистилят (X_3).

Таблиця 2

Оцінка агрегаційної здатності різних пар «вугілля – зв'язуюче» (чисельник – діаметр вугільно-реагентних агрегатів, мм; знаменник – час руйнування вугле-реагентної «амальгами», с

Вугілля - зв'язуюче	Марка «К» ш. «Карагандинська» $A^d = 29,0\%$	Марка «К» ш. «Кочегарка» $A^d = 34,5\%$	Марка П ш. ім. «К.Маркса» $A^d = 31,2\%$	Марка «Г» ш. «Абашевська» $A^d = 25,0\%$	Марка «Г» ш. «Інська» $A^d = 19,2\%$	Марка «Ж» ш. «Варгашорська» $A^d = 19,2\%$	Буре вугілля КАБа $A^d = 10,5\%$
Масло для омаслювання шихти	0,3 20	0,3 90	0,5 35	0,3 25	0,3 20	0,3 45	0,3 20
Вбирне масло	0,4 5	0,2 15	0,3 10	0,3 5	0,3 7	0,2 12	0,2 7
Антраценова фракція № 1	0,3 17	0,2 30	0,3 22	0,3 18		0,2 20	0,2 20
Полімери бензолного відділку	0,3 15	0,2 120	0,3 20	0,3 20	0,3 15	0,3 40	0,3 15
Мазут М100	0,3 55	0,3 120	0,3 75	0,4 60	0,3 90	0,3 75	0,3 90
Гас	0,2 50	0,2 110	0,2 60	0,3 40	0,2 50	0,2 60	0,2 80
ААР-2	0,3 17	0,3 23	0,3 15	0,3 12	0,3 15	0,3 20	0,3 11
Суміш ААР-2 (70 %) та бітуму БН-3 (30 %)	0,4 21	0,3 32	0,3 17	0,3 15	0,3 19	0,3 20	0,3 15
Дизельне паливо	0,3 45	0,3 120	0,3 65	0,3 45	0,2 70	0,2 65	0,2 85
Пастові відходи	0,1 10	0,1 30	0,1 15	0,1 15	0,1 20	0,1 15	0,1 20
ФВМ	0,1 300	флокул нет	0,1 720	0,1 720	0,1 1200	0,1 1200	флокул. немає
Виробничі відходи	0,2 7	0,1 15	0,2 10	0,3 10	0,3 15	0,3 12	0,3 10
Смола напів-коксування	0,2 10	0,1 30	0,2 75	0,3 10	0,4 7	0,2 10	0,2 10
Вторинні масла	0,1 280	0,1 1000	0,1 900	0,1 900	флокул. немає	флокул. немає	0,1 1250

Як відомо, груповий хімічний склад більшості масляних реагентів являє собою суміш різноманітних вуглеводних речовин, співвідношення між якими може коливатися в дуже широких межах [1, 18, 19]. Тому визначення раціонального складу масляних реагентів є

актуальним питанням розробки промислової технології флотації та селективної агрегації вугілля маслами.

Подібні дослідження найбільш доцільно проводити методами симплекс-решітчатого або симплекс-центроїдного планування для систем «склад-властивість». У даній роботі був використаний симп-

лекс-центроїдний план Шеффе, що забезпечує рівномірний розкид експериментальних точок у багатомірному просторі [20].

Суть досліджень полягала у визначенні впливу складу композиційного флокулянта на показник вилучення вугільних фракцій у концентрат, ε . Цей параметр виступав як цільова функція і визначався з виразу:

$$\varepsilon = \frac{A_o^d - A_k^d}{A_o^d - A_k^d} \cdot \frac{100 - A_k^d}{100 - A_i^d} \cdot 100, \% \quad (1),$$

де A_o^d, A_k^d і A_i^d – зольності відходів, концентрату і вихідного вугілля відповідно.

Дослідження проводилися на шламах крупністю – 0,1 мм таких чотирьох марок донецького вугілля:

- марки Д (ш. Трудівська), довгополум'яне, $A_i^d = 34,2\%$;
- марки Г (ш. Куйбишевська), газове, $A_i^d = 35,7\%$;
- марки К (ш. ім. Леніна), коксівне, $A_i^d = 33,7\%$;
- марки П (ш. «Комсомолец Донбасу»), пісне, $A_i^d = 35,1\%$.

Рівняння регресії розроблялися окремо для кожної марки вугілля. В усіх експериментах, що реалізують матрицю трикомпонентного симплекс-центроїдного плану, витримувалась умова:

$$\sum_{i=1}^3 X_i = 1 \quad (2),$$

де X_i – пайова участь у реагенті i -го компонента. Витрати реагента в усіх дослідках складала 1% від маси вихідного шламу.

Дослідження проводилися на лабораторній установці, що включає високошвидкісний імпульсний змішувач з камерою обсягом 750 см³ і лабораторну флотомашину ФЛ-1 з таким же обсягом камери. Вихідна водовугільна суспензія густиною 150 кг/м³ оброблялася в змішувачі реагентом, склад якого відповідав необхідному згідно плану експерименту. Після турбулентного перемішування протягом 60 с при частоті $n = 2500 \text{ хв}^{-1}$ зфлокульований продукт піддавався наступному флотційному розділенню за рахунок аероефекту в камері флотомашини без подачі додаткових реагентів. Продукти розділення висушувалися і піддавалися аналізу на зольність. За даними аналізів згідно рівняння (1) розраховувалися значення цільової функції – вилучення ε .

Розробка планів експериментів, оцінка значимості коефіцієнтів і адекватності регресійних моделей у цілому, а також аналіз отриманих рівнянь здійснювалися за допомогою модуля «Планування експерименту» програми Statgraphics Plus.

Попередня оцінка показала, що серед пропонуваного у модулі регресійних моделей сумішей (лінійною, квадратичною, кубічною і спеціальною кубічною) найбільш високими статистичними характеристиками володіє модель другого порядку, що описується поліномом:

$$\varepsilon_p = \sum_{i=1}^3 b_i x_i + \sum_{i \neq j}^3 b_{ij} x_i x_j \quad (3).$$

Тому всі наступні розрахунки й оцінки здійснювалися на основі цієї моделі. Усі регресійні моделі статисти-

чно значимі. Про це свідчать високий рівень значимості ($p < 0,05$) і великі (понад 90%) значення коефіцієнта детермінації R^2 для усіх без винятку моделей. Це дозволяє вважати ці моделі адекватними досліджуваному процесові.

Отримані рівняння регресії для різних марок вугілля мають такий вигляд:

$$\begin{aligned} \text{марка Д: } \varepsilon = & 91,1235 \cdot X_1 + 88,1962 \cdot X_2 + 80,9508 \cdot X_3 + \\ & + 5,03952 \cdot X_1 \cdot X_2 + 6,94861 \cdot X_1 \cdot X_3 + \\ & + 13,4941 \cdot X_2 \cdot X_3 - 4,76443 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{марка Г: } \varepsilon = & 88,4826 \cdot X_1 + 88,1008 \cdot X_2 + 80,9372 \cdot X_3 + \\ & + 11,9668 \cdot X_1 \cdot X_2 + 12,8395 \cdot X_1 \cdot X_3 + \\ & + 13,2759 \cdot X_2 \cdot X_3 - 13,7644 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{марка К: } \varepsilon = & 88,4178 \cdot X_1 + 90,836 \cdot X_2 + 80,836 \cdot X_3 + \\ & + 4,50744 \cdot X_1 \cdot X_2 + 9,30744 \cdot X_1 \cdot X_3 + \\ & + 7,3438 \cdot X_2 \cdot X_3 + 41,0827 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{марка П: } \varepsilon = & 88,3531 \cdot X_1 + 90,7712 \cdot X_2 + 80,9712 \cdot X_3 + \\ & + 4,24861 \cdot X_1 \cdot X_2 + 17,4486 \cdot X_1 \cdot X_3 + \\ & + 15,485 \cdot X_2 \cdot X_3 - 6,56441 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \end{aligned}$$

На рис. 3 представлені тернарні тривимірні графіки поверхонь відгуку, а на рис. 4 – контурні криві (карти ліній рівня) цих поверхонь. На основі представлених графіків виконаємо оцінку впливу складу композиційних реагентів на їх флокулюючу здатність.

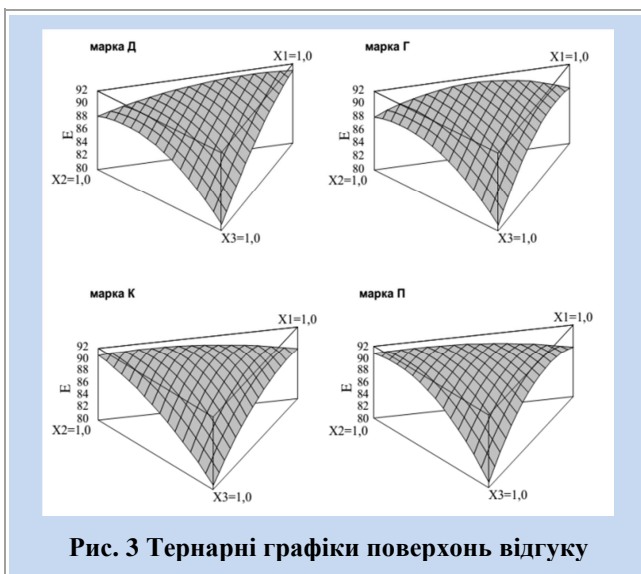


Рис. 3 Тернарні графіки поверхонь відгуку

Як видно з рисунків та з рівняння регресії, у випадку флокуляції вугілля марки Д однокомпонентними флокулянтами їх ефективність зростає в ряду «пековий дистилат (X_3) – друга антраценова фракція (X_2) – вбирне масло (X_1)».

Найбільш високою ефективністю володіють двокомпонентні суміші на основі вбирного масла і другої антраценової фракції. Оптимальний склад двокомпонентного флокулянта має таке співвідношення складових: $X_1 = 80\%$, $X_2 = 20\%$.

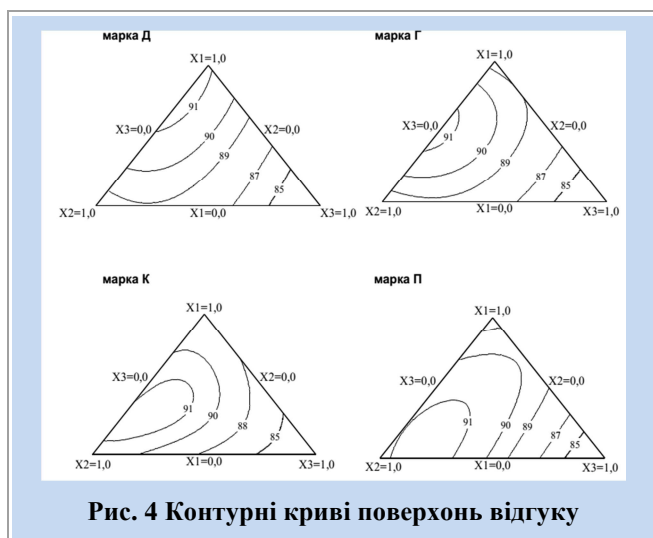


Рис. 4 Контурні криві поверхнь відгуку

У випадку вугілля марки Г відзначені вище особливості в основному зберігаються. Але слід відмітити значне зростання частки другої антраценової фракції (X_2) в двокомпонентному флокулянті. В цьому випадку оптимальний склад флокулянта такий: $X_1 = 52\%$, $X_2 = 48\%$.

При селективній флокуляції вугілля марки К однокомпонентними флокулянтами їх ефективність зростає в ряду «пековий дистилат (X_3) – вбирне масло (X_1) – друга антраценова фракція (X_2)». Таким чином, серед інших індивідуальних реагентів найбільш високу флокулюючу здатність на вугіллі К має друга антраценова фракція. В разі композиційних флокулянтів найбільш ефективна трикомпозиційна суміш такого складу: $X_1 = 33\%$; $X_2 = 54\%$; $X_3 = 13\%$.

Флокуляція індивідуальними і композиційними флокулянтами вугілля марки П (пісне) має ті ж самі тенденції, що і у випадку вугілля марки К – висока флокулююча здатність другої антраценової фракції, найбільша ефективність трикомпонентних флокулянтів. Оптимальний склад флокулянта такий: $X_1 = 8\%$; $X_2 = 75\%$; $X_3 = 17\%$. Особливістю в даному випадку можна вважати зростання частки у композиційному флокулянті другої антраценової фракції та пекового дистилату.

Узагальнюючи одержані результати, можна зазначити такі особливості селективної флокуляції вугілля широкого метаморфічного ряду композиційними флокулянтами на основі коксохімічних продуктів. По-перше, у випадку флокуляції вугілля малого ступеня вуглефікації (марок Д і Г) найбільшою ефективністю володіють двокомпонентні реагенти на основі вбирного масла і другої антраценової фракції. По-друге, при флокуляції вугілля середньої і високої стадії вуглефікації найбільш ефективними стають трикомпонентні суміші з додатком пекового дистилату.

В цілому слід відмітити, що по мірі зростання хімічної зрілості вугілля для його ефективної флокуляції

потрібно знижувати частку в композиційному реагенті вбирного масла та поступово підвищувати частку другої антраценової фракції і пекового дистилату. Для групового хімічного складу цих реагентів характерне зростання ступеня ароматичності в такому ряді: – вбирне масло – друга антраценова фракція – пековий дистилат.

Очевидно, специфічні особливості будови ароматичних кілець (компланарність, ненасиченість С-С зв'язків) обумовлюють високу активність кам'яновугільних масел до вугільної поверхні. Ця активність набуває вирішального значення у випадку флокуляції більш хімічно зрілого вугілля, оскільки його структурна одиниця – макромолекула – також відрізняється максимальною ароматичністю за рахунок домінування ядерної частини над периферійною.

Висновки

1. ІЧ-спектроскопія реагентів для флотації, селективної флокуляції та агломерації вугілля на основі продуктів коксохімії, а також агрегатів «вугілля – реагент» показала що рідкі продукти коксохімії відрізняються значним вмістом ароматичних і неароматичних вуглеводнів, містять функціональні групи, що спричиняє їх високу адгезійну активність. Характер виявлених змін у спектрі агрегатів коксівного вугілля з продуктами коксохімії свідчить, що поряд з неспецифічними взаємодіями у міжфазній зоні «вугілля – реагент» виникають водневі зв'язки. Це суттєво посилює міцність адгезійного зв'язку «вугілля – реагент».

2. Співставлення одержаних даних ІЧ-спектроскопічних та технологічних досліджень показує, що висока агрегаційна здатність притаманна зв'язуючим із значним вмістом ароматичних вуглеводнів і полярних груп, а низька – неароматичним структурам зі слабкою поверхневою активністю. Підвищення агрегаційної здатності зв'язуючого за рахунок одно- та багатоядерних ароматичних сполук пов'язане, імовірно, з специфікою будови і властивостей бензольних ядер – їх компланарністю і ненасиченістю С=С зв'язків.

3. З використанням симплекс-центроїдного плану Шеффе одержані моделі «склад – властивість» для композиційного реагента «пековий дистилат – друга антраценова фракція – вбирне масло». Аналіз результатів симплекс-центроїдного моделювання дозволив виявити такі особливості селективної флокуляції вугілля широкого метаморфічного ряду композиційними флокулянтами на основі коксохімічних продуктів. По-перше, у випадку флокуляції вугілля малого ступеня вуглефікації (марок Д і Г) найбільшою ефективністю володіють двокомпонентні реагенти на основі вбирного масла і другої антраценової фракції. По-друге, при флокуляції

вугілля середньої і високої стадії вуглефікації найбільш ефективними стають трикомпонентні суміші з додатком пекового дистилляту.

В цілому слід відмітити, що по мірі зростання хімічної зрілості вугілля для його ефективної флокуляції потрібно знижувати частку в композиційному реагенті вбирного масла та поступово підвищувати частку другої антраценової фракції і пекового дистилляту. Для групового хімічного складу цих реагентів характерне зростання ступеня ароматичності в такому ряді: вбирне масло – друга антраценова фракція – пековий дистиллят.

Бібліографічний список

1. Білецький В.С. Теорія і практика селективної масляної агрегації вугілля / В.С. Білецький, П.В. Сергєєв., Ю.Л. Папушин. – Донецьк: Грань. – 1996. – 264 с.
2. Саранчук В.И. Флотирование углей реагентами из продуктов коксохимии / В.И. Саранчук, И.А. Аровин, Л.Я. Галушко. – Донецьк: Східний видавничий дім, Кальміус. – 2006. – 192 с.
3. Гиззатов А.А. Разработка флотационных реагентов для процесса обогащения высокозольных углей / А.А. Гиззатов [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2013. – Т. 20. – № 4. – С. 86-89.
4. Abramov A.A. Principles of physico-chemical optimization of mineral flotation Text. / A.A. Abramov // Proc. 20-th Int. Miner. Process. Congress (Aachen, 21-26 Sept., 1997). Clausthal-Zelefeld, 1997. – Vol. 3. – P. 328.
5. Ahmet Gürses, Kemal Doymuş, Samih Bayrakçeken. Selective oil agglomeration of brown coal: a systematic investigation of the design and process variables in the conditioning step // Fuel. – V. 75. – Issue 10, August. – 1996. – Pages 1175-1180 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://elibrary.ru/keyword_items.asp?keywordid=165655.
6. Білецький В.С. Кінетика агрегатоутворення при масляній агрегації вугілля / В.С. Білецький, П.В. Сергєєв, С.Ю. Потапенко // Збагачення корисних копалин. – 2014. – № 57(98). – С. 138-141.
7. Ahmet Gürses, Kemal Doymuş, Samih Bayrakçeken. Evaluation of response of brown coal to selective oil agglomeration by zeta potential measurements of the agglomerates / A. Gürses, K. Doymuş, S. Bayrakçeken // Fuel. – V. 76. – Issues 14-15, November-December 1997. – P. 1439-1444.
8. Shrauti S.M., Arnold D.W. Recovery of waste fine coal by oil agglomeration / S.M. Shrauti, D.W. Arnold // Fuel. – 1995. – V. 74. – № 3. – P. 454-465.
9. Tovas D. Wheelock ea. The role of eir in oil agglomeration of coal at a moderate shear rate / D. Tovas // Fuel – 1994. – V. 73. – № 7. – P. 1103-1107.
10. Харада Т. Агломерация у рідинах / Т. Харада, Т. Мацуо / Ніхон Коґьо Кайсі. – 1982. – № 1134. – С. 714-722.
11. Unal, I.; Gorgun Ersan, M. Factors affecting the oil agglomeration of Sivas-Divrigi Ulucayir lignite / I. Unal, M. Gorgun Ersan // Energy Sources. – 2007. – Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. – V. 29. – Issue 11. – P. 893-993.
12. Сергєєв П.В. Селективна флокуляція вугілля / П.В. Сергєєв, В.С. Білецький. – Донецьк: ДонДТУ, УК-Центр, Східний видавничий дім, 1999. – 136 с.
13. Лазаров Л. Структура и реакции углей / Л. Лазаров, Г. Ангелова. – София: Болгарская Академия наук, 1990. – 232 с.
14. Саранчук В.И. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля / В.И. Саранчук, А.Т. Айруни, К.Е. Ковалев. – Київ: Наукова думка, 1988. – 192 с.
15. Білецький В.С. Розробка наукових основ і способів селективної масляної агрегації вугілля та вуглевміщаючих продуктів. – Дисертація на здобуття вченого ступеня докт. техн. наук. – Донецьк, 1994. – 452 с.
16. Madhusudfm K.P. Effect of process variables on oil agglomeration of coal slurries / K.P. Madhusudfm, P. Vandopadhyay, T.C. Pao // Mining and Met. Div. – 1982. – № 1. – P. 72-74.
17. Саранчук В.І. Основи хімії і фізики горючих копалин / В.І. Саранчук, М.О. Ільяшов, В.В. Ошовський, В.С. Білецький. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – 640 с.
18. Смирнов В.О. Флотаційні методи збагачення корисних копалин / В.О. Смирнов, В.С. Білецький. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2010. – 492 с.
19. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем / И.Г. Зедгинидзе. – М.: Наука, 1976. – 296 с.
20. Сергєєв П.В. Комп'ютерне моделювання технологічних процесів переробки корисних копалин / П.В. Сергєєв, В.С. Білецький. – Маріуполь: Східний видавничий дім, 2016. – 119 с.

Рукопис надійшов до редакції 01.07.2016

PRODUCTS OF COKEMAKING AS A REAGENTS FOR FLOTATION, SELECTIVE FLOCCULATION AND AGGLOMERATION OF COAL

© Biletsky V.S., Doctor of Technical Sciences, Sergeev P.V., Doctor of Technical Sciences (Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University)

A comprehensive study has been fulfilled of liquid products of cokemaking as reagents for flotation, selective flocculation and agglomeration of coal.

In the first block of research infrared spectroscopy has been applied as well as the technological experiment. The comparison of the data obtained by IR-spectroscopic and technological research shows that high aggregative ability inherent for the reagents with a high content of aromatic hydrocarbons and polar groups, and a low aggregative ability – for nonaromatic structures with weak surface activity. The second block of studies using simplex Scheff-plan the models «structure – property» for composite reagent «coal pitch distillate – second anthracene fraction – absorbing oil» have been derived.

Keywords: liquid products of cokemaking, the fine coal processing, simplex modeling of composite reagents.

УДК 66.074.661

ПОТЕРИ ТЕПЛА ЧЕРЕЗ ОТКРЫТЫЕ ДВЕРИ КОКСОВЫХ ПЕЧЕЙ*

© И.В. Шульга¹

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

С.В. Фатенко²

ЧАО «МК «АЗОВСТАЛЬ», 87500, г. Мариуполь Донецкой обл., ул. Лепорского, 1, Украина

¹ Шульга Игорь Владимирович, канд. техн. наук, доц., с.н.с., зав. коксовым отделом, e-mail: ko@ukhin.org.ua

² Фатенко Сергей Валентинович, нач. коксового цеха, e-mail: sergey.fatenko@metinvestholding.com

Показано, что сверхнормативные простои коксовых печей со снятыми дверями в течение 5 мин приводит к дополнительному росту расхода тепла на коксование на величину до 0,5 %. Следовательно, необходимо строгое соблюдение в производственной практике требований Правил технической эксплуатации и других нормативных документов. Это позволит обеспечить достижение технически обоснованных нормативов расхода энергетических ресурсов при производстве кокса.

Ключевые слова: энергосбережение, производство кокса, двери коксовых печей, расход тепла на коксование, коксовый газ.

Коксохимическое производство является крупным потребителем энергетических ресурсов различных видов. Технически обоснованная величина общей энергоемкости производства в коксовом цехе составляет более 3,6 ГДж/т произведенного сухого валового кокса. При этом около 97 % общих энергетических затрат приходится на расход отопительного газа для коксовых батарей.

На КХП ЧАО «МК «АЗОВСТАЛЬ», так же, как и на других коксохимических предприятиях Украины, для обогрева коксовых печей используется коксовый газ. Общий его расход на эти цели в 2015 г. составил 51,2 % от образующихся ресурсов.

* Публикуется по рекомендации государственной экзаменационной комиссии кафедры технологии переработки нефти, газа и твердого топлива НТУ «ХПИ».

Кроме того, очищенный коксовый газ используется как топливо другими объектами коксохимического производства (6,7 % от ресурсов). Остальное количество газа (42,1 % от ресурсов) передается в цеха прокатного комплекса (толстолистовой и рельсобалочный), где используется в нагревательных колодцах прокатных станов.

Таким образом, коксовый газ имеет большое значение в общей структуре топливно-энергетического баланса металлургического производства [1], поэтому задача его экономного расходования на уровне технически обоснованных нормативов [2] является весьма актуальной. Сверхнормативный расход газа в каком-либо из переделов приводит к нарастанию дефицита общего топливно-энергетического баланса предприятия. В конечном итоге это приводит к необходимости привлечения (покупки) соответствующих ресурсов со стороны.

Поэтому анализ возможных источников сверхнормативных расходов коксового газа представляет значительный практический интерес, т.к. позволяет оценить связанные с ним потенциальные риски, что необходимо для своевременной разработки мероприятий по их предотвращению. Одним из таких источников являются дополнительные потери тепла при сверхнормативных простоях коксовых печей с открытыми дверями. Количество дополнительных потерь полезного тепла через открытые двери коксовых печей в Дж составляет:

$$Q=(q-q_0)\tau \quad (1),$$

где q – интенсивность тепловых потерь через открытые двери, Вт;

q_0 – то же при закрытых дверях, Вт;

τ – продолжительность сверхнормативного простоя печей с открытыми дверями, с.

Интенсивность тепловых потерь через открытые двери в Вт составляет:

$$q=\alpha F(T_1-T_2) \quad (2),$$

где α – суммарный коэффициент теплоотдачи конвекцией α_k и лучеиспусканием α_l , Вт/(м²·К):

$$\alpha=\alpha_k+\alpha_l \quad (3),$$

F – суммарная площадь теплоотдающих поверхностей, м²:

$$F=2Hb_{cp} \quad (4),$$

2 – количество дверей коксовой печи (с машинной и коксовой стороны);

H – высота печной камеры, м;

b_{cp} – средняя ширина камеры, м;

T_1 – средняя абсолютная температура засыпи, К;

T_2 – то же для окружающей среды, К.

Коэффициент теплоотдачи конвекцией зависит в первую очередь от скорости движения воздуха вдоль

рабочих площадок коксовой печи [3] (табл. 12.13, стр. 490):

$$\alpha_k=7,52w^{0,78} \quad (5),$$

где w – скорость движения воздуха на рабочих площадках, в среднем составляющая 2,5 м/с [3] (стр. 508).

Тогда:

$$\alpha_k=7,52 \times 2,5^{0,78}=16 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)} \quad (6).$$

Коэффициент теплопередачи излучением определяется формулой Стефана – Больцмана [3] (стр. 490):

$$\alpha_l=\frac{C \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right]}{T_1 - T_2} \quad (7),$$

где C – постоянная Стефана-Больцмана, 5,7 Вт/(м²·К⁴).

В соответствии с п. 7.197 ПТЭ [4] температура кокса против оси крайнего вертикала должна поддерживаться в пределах 850-950 °С. Для нашего расчета принимаем эту температуру равной 900 °С, что соответствует абсолютной температуре $T_1=1173$ К. Среднюю по году температуру тепловоспринимающей окружающей среды на рабочих площадках коксовой батареи принимаем равной 20 °С, или $T_2=293$ К. Тогда коэффициент теплопередачи излучением составит:

$$\alpha_l=\frac{5,7 \left[\left(\frac{1173}{100} \right)^4 - \left(\frac{293}{100} \right)^4 \right]}{1173 - 293}=122 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)} \quad (8).$$

Суммарный коэффициент теплоотдачи:

$$\alpha=16+122=138 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)} \quad (9).$$

Для печей с высотой камеры 7 м и средней шириной 410 мм (0,41 м) суммарная площадь теплоотдающих поверхностей составит:

$$F=2 \times 7 \times 0,41=5,74 \text{ м}^2 \quad (10).$$

Тогда интенсивность тепловых потерь через открытые двери будет равна:

$$q=138 \times 5,74 \times (1173-293)=697066 \text{ Вт} \quad (11).$$

Интенсивность тепловых потерь через закрытые двери [3] (стр. 512) равна:

– с машинной стороны – 4358 Вт;

– с коксовой стороны – 6755 Вт.

Суммарно:

$$q_0=4358+6755=11113 \text{ Вт} \quad (12).$$

При сверхнормативном простое печи с открытыми дверями в течение 5 мин ($\tau = 300$ с) потери полезного тепла будут составлять:

$$Q=(697066-11113) \times 300 = 205785900 \text{ Дж} \quad (13).$$

Общие потери тепла:

$$Q_o = \frac{100 Q}{\eta} \quad (14),$$

где η – теплотехнический КПД коксовой печи, %. Для коксовой батареи № 1-бис эта величина по проекту составляет 73,1 % [3] (стр. 513).

Тогда потери общего тепла составят:

$$Q_o = \frac{100 \times 205785900}{73,1} = 281512859 \text{ Дж} \quad (15).$$

Потери общего тепла приводят к дополнительному расходу отопительного газа ΔV в м^3 :

$$\Delta V = \frac{Q_o}{Q_i} \quad (16),$$

где Q_i – низшая теплота сгорания отопительного газа, $\text{Дж}/\text{м}^3$.

Для отопления коксовых батарей на КХП ЧАО «МК «АЗОВСТАЛЬ» применяется коксовый газ. Средняя величина его низшей теплоты сгорания за 2015 г. составила $4003 \text{ ккал}/\text{м}^3$ ($16772570 \text{ Дж}/\text{м}^3$). Тогда дополнительный расход отопительного газа при сверхнормативном простое одной печи со снятыми дверями в течение 5 мин составит:

$$\Delta V = \frac{281512859}{16772570} = 16,8 \text{ м}^3 \quad (17).$$

При выдаче на батарею 5-ти печей в час дополнительный расход отопительного газа при систематических сверхнормативных простоях будет равен:

$$16,8 \times 5 = 84 \text{ м}^3 \quad (18).$$

При расходе коксового газа на обогрев батареи, равном $17 \text{ тыс м}^3/\text{ч}$, дополнительный расход газа при систематических сверхнормативных простоях печей со снятыми дверями в течение 5 мин составит:

$$\frac{84 \times 100}{17000} = 0,5 \quad (19).$$

Таким образом, систематические сверхнормативные простои коксовых печей со снятыми дверями приводят к дополнительному непроизводительному росту расхода коксового газа на обогрев батареи на 0,1 % за каждую минуту такого простоя. Это свидетельствует о необходимости постоянного контроля технологии производства для соблюдения в полном объеме требований Правил технической эксплуатации, технологических регламентов и других нормативных документов. В коксовом цехе ЧАО «МК «АЗОВСТАЛЬ» ведется систематическая работа в этом направлении.

Библиографический список

1. Ярошевський С.Л. Ресурсозберігаючі технології металургійного виробництва на основі використання українського вугілля / С.Л. Ярошевський, А.В. Ємченко, І.В. Шульга [та ін.]. – Харків: Контраст, 2012. – 204 с.
2. ДСТУ 4370:2011. Енергозбереження. Коксохімічне виробництво. Ресурси енергетичні вторинні. Методика визначення показників виходу та використання / Розр.: Є.Т. Ковальов, І.В. Шульга. – К.: Держспоживстандарт України, 2012. – 94 с.
3. Справочник коксохіміка. В 6-ти томах. Т. 2. Производство кокса [Под общ. ред. В.И. Рудыки, Ю.Е. Зингермана]. – Харьков: ИД ИНЖЭК, 2014. – 728 с.
4. Правила технической эксплуатации коксохимического производства ПТЭ-2001. Утверждены приказом Минпромполитики Украины № 305 от 05.07.2002. – Харьков: Гипрококс, 2001. – 309 с.

Рукопись поступила в редакцию 02.09.2016

THE HEAT LOSSES THROUGH THE OPEN DOORS OF COKE OVENS

© Shulga I.V., PhD in technical sciences (SE “UKHIN”), Fatenko S.V. (PJSC “AZOVSTAL IRON & STEEL WORKS”)

It is shown that excessive downtime with the removed doors of the coke oven for 5 minutes results to a further increasing of heat consumption on coking process by up to 0,5 %. Therefore, it is necessary a strict accordance of manufacturing practice to the requirements of technical operation, the technical exploitation rules and other regulatory documents. This will ensure the achievement of technically based norms consumption of energy resources in the production of coke.

Keywords: energy conservation, production of coke, coke oven doors, heat consumption for coking, coke oven gas.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТИ АММИАЧНЫХ ЭКСТРАКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СМОЛ ГАЗОСБОРНИКОВОГО И ХОЛОДИЛЬНИКОВОГО ЦИКЛОВ© А.А. Пастернак¹

ЧАО «Авдеевский коксохимический завод», 86066, г. Авдеевка, проезд Индустриальный, 1, Украина

Л.П. Банников²

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

Н.П. Скрипченко³

ЧАО «Авдеевский коксохимический завод», 86066, г. Авдеевка, проезд Индустриальный, 1, Украина

К.А. Бутко⁴

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

¹Пастернак Александр Александрович, главный инженер, e-mail: Aleksandr.Pasternak@akhz.com.ua²Банников Леонид Петрович, канд. техн. наук, зав. хим. отделом, e-mail: ukhinbannikov@gmail.com³Скрипченко Николай Павлович, канд. техн. наук, нач. техн. отдела, e-mail: Nikolaj.Skripchenko@akhz.com.ua⁴Будко Кристина Анатольевна, мл. научн. сотрудник, e-mail: xo@ukhin.org.ua

Орошение межтрубного пространства первичных газовых холодильников (ПГХ) желательно проводить эмульсией или смолконденсатной смесью с наиболее низким значением вязкости, например, эмульсией прямого типа. Для таких систем хорошими эмульгаторами являются растворы фенолятов натрия. Предполагалось, что раствор фенолятов аммония также обладает поверхностными свойствами, что позволит его использовать для получения прямых эмульсий. В статье подтверждена высокая поверхностная активность фенолятов аммония, однако показано, что получаемые на его основе эмульсии являются обратными.

Ключевые слова: феноляты аммония, смола газосборникового и холодильникового циклов, поверхностное натяжение, вспениваемость, эмульсия.

Хорошо организованный процесс первичного охлаждения коксового газа позволяет совместить собственно охлаждение и уменьшение объема летучих продуктов коксования с процессом очистки газового потока от паров и аэрозолей смолы, кристаллов и паров нафталина. Уровень очистки коксового газа определяется полнотой конденсации и выделения аэрозольных и сублимированных частиц. Важным сопутствующим процессом остается своевременное и полное удаление отложений из коксового газа с внешней поверхности труб холодильников прямого действия. Это позволяет поддерживать проектный режим теплопередачи и предотвращать унос мелких кристаллов с охлажденным газом.

Для ликвидации отложений в аппаратах при охлаждении коксового газа с ~ 80 до ~ 35 °С применяется орошение эмульсией на основе каменноугольной смолы, которая как конденсируется совместно с водяными парами в указанном интервале, так и подается со стороны. В качестве последней применяется тяжелая (газосборниковая) смола, конденсирующаяся в интервале от ~ 700 до ~ 80 °С [1, 2].

Несмотря на обилие имеющихся технических решений по конструкционному исполнению первичных газовых холодильников, в настоящее время поиск оптимальной схемы и аппаратов первичного охлаждения коксового газа сохраняет свою актуальность.

Для орошения газового пространства ПГХ могут применяться два самостоятельных контура орошения, включающих форсунки, сборники и насосы. Из верхнего контура ПГХ жидкость выводится в нижний контур, на пополнение которого подводится смола. Смолоконденсатная смесь выводится из сборника верхнего контура в сборник нижнего контура и далее на переработку. В данной схеме имеются широкие возможности по изменению режима

промывки, достигаются практически равновесные концентрации по насыщению нафталина смолой, а содержание нафталина в смоле на нижней секции может поддерживаться не выше 5 % [3]. Однако для реализации подобной схемы требуется переоборудование существующего аппарата с установкой разделительной тарелки.

Для очистки газового пространства от нафталина и смол предлагалось осуществлять промывку ПГХ поглотительным маслом. После 4-х часов промывки холодильника через дополнительный циркуляционный сборник остаточное содержание отложений в ПГХ составляет 10 % от первоначального [4]. Данный способ требует повторной переработки поглотительного масла, кроме того, аппарат необходимо отключать по газу, иначе образуется стойкая эмульсия масла с конденсатом.

Предлагалось также промывать ПГХ смесью, содержащей 40-60 % аммиачной воды с объемом циркулята порядка 200 м³/ч. В результате предложенного технического решения межпромывочный режим ПГХ возрастает от одного раза в месяц до одного раза в шесть месяцев [5]. В данном случае промывка ПГХ осуществляется циклически с увеличенным расходом промывной жидкости.

Поиск оптимального состава промывной жидкости проводится, в основном, в направлении снижения вязкости и повышения растворяющей способности по отношению к нафталиновым отложениям с теплопередающих поверхностей. В процессе контакта каменноугольной смолы с конденсирующейся водой при определенных условиях могут образовываться эмульсии прямого и обратного типа. Из практики эксплуатации известно, что, например, при разогреве каменноугольных смол и продуктов их переработки острым паром в цистерне может образоваться обратная эмульсия. Отжимная вода с емкостей с каменноугольной смолой представляет собой низкоконцентрированную эмульсию прямого типа. Вязкость прямой эмульсии определяется, прежде всего, вязкостью дисперсионной среды (в данном случае – воды). Поэтому использование для промывки ПГХ прямой эмульсии с более высоким содержанием смолы, чем в отжимной воде, позволило бы организовать эффективный процесс растворения нафталина без сопутствующего образования углеводородных отложений от высоковязкой смолы газосборникового цикла.

Известно, что образование прямых эмульсий на основе каменноугольных смол и воды чаще всего требует специальных эмульгаторов [6, 7]. Одним из эмульгаторов, традиционных продуктов коксохимического предприятия, является фенолят натрия. Задачей настоящего исследования было выяснить наличие веществ, стабилизирующих прямые эмульсии на основе воды и ка-

менноугольной смолы, которые бы не приносили соединения натрия и содержались, желательно, в продуктах конденсации летучих продуктов коксования. Также необходимо установить поверхностные свойства таких веществ с целью определения пригодности к эмульгированию смолы газосборникового и холодильникового циклов.

В качестве рабочей гипотезы приняли способность аммиачного раствора фенола образовывать поверхностно активные вещества при реакции нейтрализации, по типу фенолят – оснований щелочных металлов.

В качестве объекта исследования в настоящей работе были взяты образцы смол двух коксохимических предприятий, отличающихся различной степенью пиролизованности и отобранных из соответствующих сборников газосборникового и холодильникового цикла (табл. 1). Из выбранных образцов смол предполагалось получить эмульгатор на основе фенольно-аммиачных соединений.

Экстракты фенольных соединений аммиачным раствором получили при помощи раствора аммиачной воды с концентрацией 5 % по массе. Смешивали смолу с аммиачным раствором в соотношении 1,0:1,5. Смесью при комнатной температуре подвергали механическому перемешиванию в течение 60 мин с числом оборотов мешалки 200 мин⁻¹. Отстаиванием смеси и последующим фильтрованием получали аммиачный экстракт кислых соединений смолы. Подобная методика получения фенол-аммиачных соединений приведена в [8]. Отмечается, что экстракт из фенольной смолы целесообразней всего получать на основе 2-5 %-ного раствора аммиака, причем ниже 2 % приходится существенно увеличивать реакционный объем для полноты извлечения, а выше 5 %-ного содержания аммиака происходит ухудшение раздела между водной и органическими фазами.

Определение содержания фенолов ($C_{\text{фен}}$, г/дм³) и аммиака в полученных экстрактах провели с помощью кондуктометрического кислотно-основного титрования.

При изготовлении экстрактов из газосборниковой смолы образовались более окрашенные растворы, а из смол ПГХ (образец 1, см. табл. 2) частично заэмульгированный экстракт. Из пробы смолы ПГХ (образец 2, см. табл. 2) образовалась устойчивая эмульсия, которую разрушили длительным фильтрованием. Замечено, что чем ниже плотность смолы, тем выше ее эмульгируемость при действии концентрированного раствора аммиака.

Оценка поверхностной активности аммиачных растворов кислых компонентов каменноугольной смолы проводилась при помощи измерений значения поверхностного натяжения на границе «водный раствор – воздух».

Сродство аммиачного экстракта к смоле газосборникового и холодильникового циклов определялось измерением поверхностного натяжения на границе раздела сред «каменноугольная смола – водный экстракт». Последний помещался в прямоугольную оптическую кювету, в которую погружалась игла шприца со смолой. Шприц устанавливался вертикально таким образом, чтобы вся формируемая капля находилась в водном растворе.

Для оценки поверхностного натяжения воспользовались оптическим методом «висящей капли» [9]. На каплю измеряемой жидкости, образующейся на срезе капилляра с калиброванным диаметром, действует сила гравитации. Капля же в отсутствии силы гравитации была бы идеальной сферой, так как поверхностное натяжение стремится свести к минимуму площадь поверхности жидкости. Радиус кривизны капли определяется соотношением действующих на нее сил, в т.ч. поверхностного натяжения, силы тяжести, внешнего давления, что дает возможность определить искомую величину.

Для наблюдения и фиксирования геометрических размеров висящей капли использовали цифровую камеру с внешним источником света. Графическое изображение капли обрабатывалось с помощью лицензионной программы TopView.

По геометрическим параметрам капли, определенным в пикселях, рассчитывалось значение поверхностного натяжения (γ) по формуле:

$$\gamma = \frac{\Delta\rho g d_c^2}{H} \quad (1),$$

где $\Delta\rho$ – разность плотностей между фазами; d_c – экваториальный диаметр капли; g – ускорение свободного падения; $1/H$ – параметр капли, зависящий от ее формы.

Параметр $1/H$ определяется по специальным таблицам, исходя из расчета величины $S=d_s/d_c$. В свою очередь, параметр d_s равен диаметру капли, измеряемому на расстоянии d_c от основания капли (рис. 1).

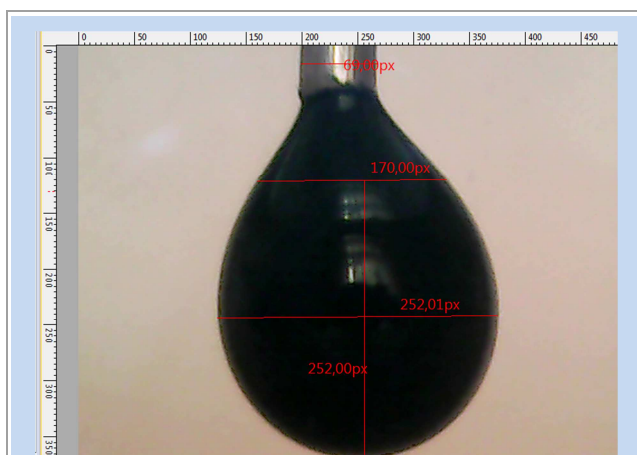


Рис. 1 Пример обработки микрофотоснимка капли газосборниковой смолы (образец 1) в аммиачном экстракте холодильниковой воды в кювете из оптического стекла: $d_c = 252$ px, $d_s = 170$ px, внутренний диаметр капилляра (иглы шприца) – 69 px (700 мкм)

Таблица 1

Показатели	Тип смолы			
	газосборниковая образец 1	ПГХ образец 1	газосборниковая образец 2	ПГХ образец 2
Плотность, кг/м ³ (20 °С)	1193	1172	1201	1119
Зольность, %	0,092	0,08	0,11	0,07
Содержание воды, %	3,5	2,3	1,0	1,2
Содержание веществ, нерастворимых в толуоле, %	11,3	8,8	3,5	2,2
Содержание веществ, нерастворимых в хинолине, %	6,9	4,2	1,4	0,4
<i>Фракционный состав (пределы выкипания), %:</i>				
до 180 °С	0,7	1,3	1,5	6,7
180-200 °С	0,7	0,7	0,8	6,4
200-230 °С	14,9	18,8	6,7	28,1
230-300 °С	7,8	11,5	6,0	8,5
300-360 °С	14,0	16,8	13,1	6,8
Остаток (пек)	61,9	51	71,9	43,5

Поверхностные свойства аммиачных экстрактов из смол различной степени пиролиза оценивали также на

основании измерения пенообразующей способности [11]. В цилиндр с пробкой помещали 10 мл испытуемо-

го раствора и после встряхивания в течение 20 с измеряли высоту всей системы ($H_{\text{сист}}$, мл), а также высоту слоя жидкости, не израсходованной на образование пены ($H_{\text{ост}}$, мл). По трем средним значениям величин рассчитывали высоту пены:

$$H_{\text{пены}} = H_{\text{сист}} - H_{\text{ост}} \text{ и кратность пены } \beta = \frac{H_{\text{пены}}}{10 - H_{\text{ост}}} \quad (2).$$

В табл. 2 приведены результаты измерения поверхностного натяжения аммиачных экстрактов из исследуемых образцов смол с различной концентрацией раст-

воров. Определения выполнены на границе раздела фаз «водный раствор – воздух».

В табл. 3 приведены полученные значения поверхностного натяжения образцов смолы, капля которой помещалась в аммиачный экстракт. Приведенные величины, таким образом, измерены на границе раздела фаз «смола – водный раствор».

В табл. 4 приведены данные по вспениваемости аммиачных экстрактов и значения кратности пен, образующихся при встряхивании.

Таблица 2

Экстракт из смолы ПГХ (1)		Экстракт из смолы газосборника (1)		Экстракт из смолы ПГХ (2)		Экстракт из смолы газосборника (2)	
$C_{\text{фен}}$, г/дм ³	γ , мН/м	$C_{\text{фен}}$, г/дм ³	γ , мН/м	$C_{\text{фен}}$, г/дм ³	γ , мН/м	$C_{\text{фен}}$, г/дм ³	γ , мН/м
0	72	0	72	0	72	0	72
0,4	58,3	0,2	58,8	0,3	61,1	0,1	61,9
1,2	54,0	0,7	50,6	1,1	56,6	0,4	61,2
3,5	53,0	2,0	49,1	3,0	53,9	1,2	59,6
6,4	52,2	3,7	48,5	5,5	52,5	2,3	58,0
12,8	50,3	7,3	46,8	11,0	48,0	4,6	56,7
19,2	49,6	11,0	46,1	16,5	45,9	6,9	55,0
38,5	47,7	22,0	43,5	33,0	45,2	13,7	52,8

Таблица 3

Измеряемая среда		Поверхностное натяжение на границе «смола – раствор», мН/м
Смола	Аммиачный экстракт из смолы (1)	
Газосборниковая, образец 1	газосборниковой	9,4
Газосборнико вая, образец 1	холодильниковой	11,4
Холодильниковая, образец 1	газосборниковой	13,8
Холодильниковая, образец 1	холодильниковой	13,2

Таблица 4

Экстракт из смолы	Тип смолы	$H_{\text{исх}}$, мл	$H_{\text{сист}}$, мл	$H_{\text{ост}}$, мл	$H_{\text{пены}}$, мл	β
Образец 1	газосборниковая	10	22,9	8,6	14,3	10
	ПГХ	10	22,2	8,3	13,9	8,3
Образец 2	газосборниковая	10	22,5	8,0	14,5	7,25
	ПГХ	10	20,0	7,3	12,7	4,75

Поверхностная активность вещества может быть охарактеризована его способностью влиять на поверхностное натяжение другого вещества. Вещества, обладающие большей поверхностной активностью, сильнее понижают поверхностное натяжение растворителя (в нашем случае – воды).

Справочные данные свидетельствуют о высокой поверхностной активности индивидуальных фенолов, которая возрастает с увеличением их молекулярной массы (рис. 2).

Согласно справочным данным, массовая доля одноатомного фенола (C_6H_5OH) в фенольных соединениях каменноугольной смолы составляет до 22,9 %. Чем ниже плотность смолы, тем выше содержание в ней

фенолов. Так, в смоле газосборникового цикла фенолов до 1,6 %, холодильникового цикла – до 4 % [10]. Таким образом, газосборниковый экстракт должен обладать более низким поверхностным натяжением, чем холодильниковая смола. Однако, в холодильниковой смоле сосредоточено больше фенольных соединений. То же самое можно сказать и о холодильниковой воде – до 1,80 г/дм³ растворенных фенольных соединений против 1,2 г/дм³ в газосборниковой воде [10].

На рис. 3 данные табл. 2 представлены в графическом виде. Сравнение графических зависимостей поверхностного натяжения от концентрации фенолов и фенолятов аммония показывает, что максимальное снижение γ происходит при существенно более низкой

концентрации фенолят аммония. Таким образом, фенолаты аммония являются значительно более поверхностно активными, чем фенолы.

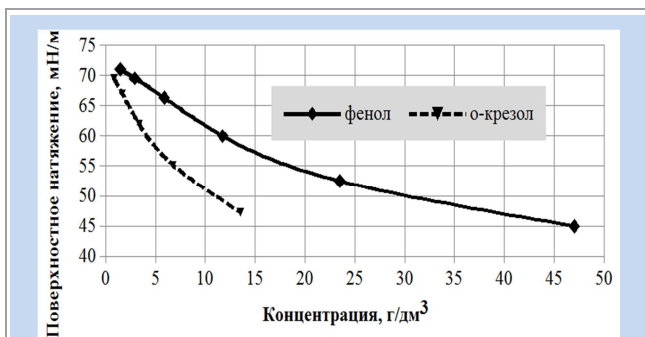


Рис. 2 Поверхностное натяжение водных растворов фенола на границе с воздухом, мН/м, построено по данным [12]

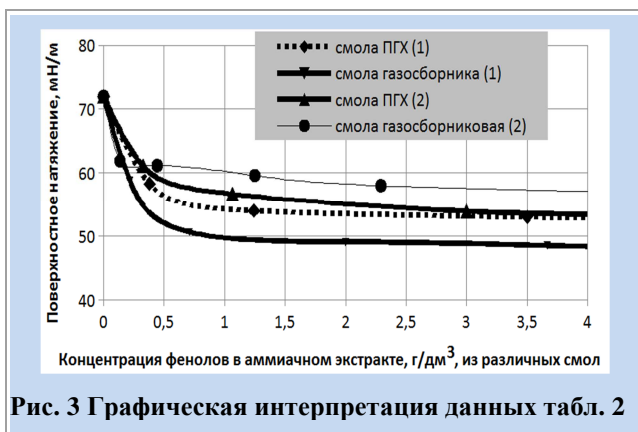


Рис. 3 Графическая интерпретация данных табл. 2

Газосборниковая смола 2 после хранения в пластиковом контейнере периодически контактировала с окружающим атмосферным воздухом и в течение 3,5 месяцев изменила свои свойства: аммиачный экстракт из нее содержал всего 13,6 г/дм³ фенолов, поэтому кривая на рис. 3 для нее находится выше остальных. Возможно, что «постаревшая смола» газосборникового цикла низкой степени пиролизованности на момент определения содержала уже прореагировавшие фенолы, что снизило как их содержание, так и поверхностную активность ее аммиачных экстрактов.

Экстракты смол ПГХ различной степени пиролиза содержали примерно одинаковое количество фенолов; поверхностная активность этих экстрактов практически одинакова.

Экстракт смолы 1 цикла газосборника показал высокую поверхностную активность при более низком содержании фенолов, чем в экстракте смол ПГХ. Это

может объяснить наличием в экстракте высокомолекулярных фенолов, которые обладают лучшей способностью понижать поверхностное натяжение раствора.

Чем ниже величина межфазного поверхностного натяжения, тем легче диспергируется дисперсная фаза и стабильней получаемая эмульсия. При помещении капли смолы в аммиачные экстракты, минимальное поверхностное натяжение на границе смолы и воды наблюдается при контакте газосборниковой смолы с газосборниковым экстрактом. Таким образом, высшие фенолы тяжелой смолы являются более эффективными эмульгаторами, чем фенолы легкой смолы холодильничного цикла. Однако, исходя из данных табл. 3, именно тип смолы определяет поверхностное натяжение на границе раздела фаз «смола – аммиачный раствор фенолят». Также видно, что смолы и их экстракты из этой же смолы обладают наибольшим сродством – поверхностное натяжение в этом случае для каждого типа смолы является минимальным.

Результаты определения пенообразующей способности (табл. 4) также подтверждают более высокую активность аммиачных экстрактов газосборниковой смолы. Как высота образующейся пены, так и ее кратность β выше для смол цикла газосборника. Устойчивость пены для газосборниковых экстрактов также была выше.

Исследованиями К.П. Медведева (УХИН) показано, что водная эмульсия газосборниковой смолы устойчива к разделению из-за ее высокой вязкости, плотности и высокого содержания нерастворимых в толуоле веществ. К этому бесспорному выводу можно добавить, что в газосборниковой смоле имеются соединения аммиака с высокомолекулярными фенолами, которые обладают более высокими поверхностными свойствами, чем фенолы холодильничной смолы.

Проверка эмульгирующей способности аммиачных экстрактов проводилась сравнением получаемых встряхиванием эмульсий на основе дистиллированной воды и растворов аммиачных экстрактов в зависимости от концентрации добавляемой смолы. Смеси подогревались до температуры 60 ± 5 °С. Встряхивание проводили в контейнерах с завинчивающимися пробками по подобранной схеме, с интервалами между толчками и с определенным количеством толчков:

- первый этап: пять серий по 20 интенсивных толчков с высокой амплитудой и малой частотой одновременно двух бутылок с параллельными пробками;
- второй этап: две серии по 100 толчков с малой амплитудой и высокой частотой с промежуточной остановкой.

Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

	Массовая доля смолы 1 в эмульсии, %		
	15	25	35
Эмульсия на основе воды дистиллированной	не образуется	не образуется	образуется на втором этапе
Эмульсия на основе аммиачного экстракта газосборниковой смолы-1 (8 % экстракта + 33 % воды)	не образуется	не образуется	образуется на первом этапе
Эмульсия на основе аммиачного экстракта холодильниковой смолы-1 (8 % экстракта + 33 % воды)	не образуется	не образуется	образуется на первом этапе

Экстракт на основе газосборниковой смолы образовывал более вязкую и нетекучую эмульсию, чем экстракт на основе холодильниковой воды.

Таким образом, полученные растворы с концентрацией 7,5 г/дм³ для экстракта холодильниковой смолы и 4,3 г/дм³ для экстракта газосборниковой смолы образовывали эмульсии при меньшей затрате энергии на перемешивание.

Тип получаемых эмульсий определялся по растворению в них небольшого количества горячей воды или горячей смолы. Все полученные эмульсии получились обратными, т.е. «вода в смоле».

Отсутствие образования прямой эмульсии может быть связано с более низкой растворимостью фенолов в аммиачной воде, чем, например, в растворах едкого натра. Также отмечалось, что при увеличении pH раствора выше 11 единиц поверхностное натяжение на границе «каменноугольная смола – вода» снижается ниже 3 мН/м, а система становится весьма подвижной в отличие от нейтральных и кислых сред [13]. Это дает возможность предположить возможность образования прямой эмульсии только при высоких значениях pH раствора.

Выводы

Результаты определения поверхностной активности аммиачных экстрактов показали, что соединения аммиака с фенолами являются более поверхностно активными соединениями, чем фенолы каменноугольных смол.

Аммиачные экстракты смол при смешивании способствуют менее энергозатратному образованию эмульсий, чем при эмульгировании смолы в дистиллированной воде. Однако, при этом образуются обратные эмульсии, более вязкие, чем требуется для промывки газового межтрубного пространства ПГХ.

Образование прямых или обратных эмульсий при контакте смол с водными растворами, возможно, в большей степени зависит от pH среды.

Библиографический список

1. **Кауфман А.А.** Технология коксохимического производства / **А.А. Кауфман, Г.Д. Харлампович; ред.**

Д.В. Стукова. – Екатеринбург : ВУХИН НКА, 2005. – 288 с.

2. **Крячук В.М.** Первичное охлаждение коксового газа. Его очистка от смолистых веществ и нафталина на электрофильтрах / **В.М. Крячук, В.Г. Ольхов, Н.Н. Лутохин, В.И. Экгаус** // *Кокс и химия.* – 2006. – № 12. – С. 19-21.

3. Пат. CN 102453552 A **Kumai**, МКИ F 28F19/00. *Naphthalene washing and purifying system for coal gas primary cooling* / **Chen, Gao Bing.** (**Kumai**); заявитель и патентообладатель **Zhong Yiqun.** – № CN 201010511342; заявл. 18.10.10; опубл. 16.05.10 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/CN102453552A>.

4. Пат. CN 102796542 A **Kumai**, МКИ C 10 B43/08. *Primary cooler cleaning method and cleaning system* / **Tang Chun, Wang star, Wu Yingzhong, Lizheng Qing, Zhang Guanghui, Liu Junlan** (**Kumai**); заявитель и патентообладатель **Four Chuanda Xing Energy Company Limited.** – № CN 201210290280; заявл. 15.08.12; опубл. 28.11.12 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/CN102796542A>.

5. Пат. CN 202329401 U **Kumai**, МКИ C 10K1/04. *One kind of the beginning of the cold wash naphthalene system* / **Guo Zhou Bolt.** (**Kumai**); заявитель и патентообладатель **Liyuan Coking Group Co., Ltd.** – № CN 201120352108; заявл. 20.09.11; опубл. 11.07.12 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/CN202329401U>.

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

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

8. Пат. РФ 2032656 Россия, МКИ C07C39/04, C07C37/72 Способ выделения фенола из фенольной смолы производства фенола и ацетона кумольным методом / **Дыкман А.С.; Горовиц Б.И.; Сомов А.М.;**

Тараненко С.А.; Поляков С.А.; Малиновский А.С.; Петров Ю.И.; Сорокин А.Д.; Краснов Л.М.. (Россия); заявитель и патентообладатель Дыкман Аркадий Самуилович. – № 2032656; заявл. 23.04.1992; опубл. 10.04.1995 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ru-patent.info/20/30-34/2032656.html>.

9. **Lingjun Kong** Characterization of mineral oil, coal tar and soil properties and investigation of mechanisms that affect coal tar entrapment in and removal from porous media [Electronic resource] // A thesis presented to the Academic Faculty Georgia Institute of Technology, July 2004. / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://smartech.gatech.edu/handle/1853/5093>.

10. Справочник коксохимика. В 6-ти томах. Том. 3. Улавливание и переработка химических продуктов

коксования [Под ред. Е.Т.Ковалева]. – Харьков: Издательский Дом «ИНЖЭК», 2009. – 450 с.

11. **Наумов В.Н.** Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебное пособие для студентов заочного отделения / В.Н. Наумов, В.А. Малов, О.Н. Ерньоко, Е.Е. Бибик. – СПб: СПбГТИ (ТУ). – 2007. – 146 с.

12. Справочник химика. В 6-ти томах. Том. 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы [Под ред. Б.П. Никольского] – Москва, Ленинград: Химия, 1964. – 1008 с.

13 **Barranco F.T.** Influence of aqueous pH on the interfacial properties of coal tar / F.T. Barranco, H.E. Dawson // Environmental science technology. – 1999. – 33. – p.1598-1603.

Рукопись поступила в редакцию 27.09.2016

ESTIMATION OF THE SURFACE ACTIVITY OF AMMONIAC EXTRACTS FROM COAL TARS FROM THE COLLECTING MAIN AND PRIMARY COOLER

© Pasternak A.A. (PJSC “AVDIIVKA COKE”), Bannikov L.P., PhD in technical sciences (SE «UKHIN»), Skripchenko N.P., PhD in technical sciences (PJSC “AVDIIVKA COKE”), Butko K.A. (SE «UKHIN»)

It is preferred to wash primary cooler's gas space with low viscosity liquids, i.e. direct emulsion. Sodium phenolate is a good emulsifier for such systems. It was suggested that ammonium phenolate had also interfacial properties and could be used for direct emulsion making. High interfacial ability of ammonium phenolate is proved in this article, but the emulsions on the base of ammonium phenolate were of direct type.

Keywords: ammonium phenolate, coal tars from the collecting main and primary cooler, interfacial tension, foam ability, emulsion.

УДК 662.764:669

ОЦІНКА ВІДПОВІДНОСТІ ПАРАМЕТРІВ КОКСОВОГО ГАЗУ ВИМОГАМ, ПОВ'ЯЗАНИМ З ЙОГО УТИЛІЗАЦІЄЮ

© Л.Л. Михальська¹, Е.Ю. Прохач², А.Р.Тімоніна³

ТОВ «Харківський науковий центр військової екології», 61177, м. Харків, вул. Залютинська, 8, Україна

¹Михальська Лідія Леонівна, канд. техн. наук, директор, e-mail: krcme@ukr.net

²Прохач Едуард Юхимович, докт. техн. наук, проф., заст. директора з наукової роботи, e-mail: krcme@ukr.net

³Тімоніна Алвард Разміківна, науковий співробітник, e-mail: krcme@ukr.net

Обґрунтована необхідність визначення складу коксового газу, який подається на агрегати, що виробляють електроенергію. Надані результати експериментального визначення масового вмісту Na, K, Ca, S, Cl та інших мікроелементів в коксовому газі, що утилізується в діючих в Україні сучасних агрегатах розробки MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD. Наведені апаратура та методи визначення масового вмісту зазначених речовин

Ключові слова: утилізація, коксовий газ, склад.

Одним з найактуальніших завдань промисловості України є зниження енергоспоживання та залежності від імпорتنних енергоносіїв. Вирішенню цієї проблеми сприяє утилізація газів металургійного виробництва,

зокрема коксового газу. Наразі в Україні створено підприємство, яке, застосовуючи агрегати розробки MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD, виробляє електроенергію за рахунок утилізації коксового, доменного і конверторного газів.

До параметрів газів, що утилізуються, висуваються специфічні вимоги. Відомо, що мікроелементи, які входять до складу коксового і доменного газів (Na, K, Ca, S, Cl та ін.) можуть викликати корозію на частині гарячого тракту турбіни та на газовому компресорі, утворювати відкладення на частині гарячого тракту, забивати форсунки камери згоряння і т. і. Отже однією з вимог до складу коксового і доменного газів є обмеження вмісту зазначених речовин. З іншого боку, склад газів, що утилізуються, повинен забезпечувати певну

енергоємність (теплоту згоряння). Періодичний контроль складу газів, що утилізуються, є необхідним для гарантування безпечної експлуатації газової турбіни (ГТ) і газового компресора (ГК), визначення необхідних термінів капітальних ремонтів ГТ і ГК, забезпечення відповідної ефективності роботи агрегатів.

Фахівцями Харківського наукового центру військової екології проводилось визначення складу газів, що утилізуються, та їх теплоти згоряння на етапі пусконаладжувальних робіт і в процесі експлуатації турбокомпресорного агрегату розробки MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.

Перелік речовин, що визначались, наведено в табл. 1, 2.

Таблиця 1

Забруднюючі речовини, що визначались для коксового газу на кожному етапі

№ з/п	Найменування речовини	№ з/п	Найменування речовини
1	Натрій	6	Фосфор
2	Калій	7	Хлор
3	Кальцій	8	Хлориди
4	Сірка	9	Соляна кислота
5	Марганець		

Таблиця 2

Речовини, що визначались на кожному етапі для розрахунків калорійності коксового газу

№ з/п	Найменування речовини	№ з/п	Найменування речовини
1	Оксид вуглецю (CO)	5	Етан (C ₂ H ₆)
2	(C ₆ H ₆)* - бензол і гомологи бензолу	6	Водень (H ₂)
3	Сірководень (H ₂ S)	7	Пропан (C ₃ H ₈)
4	Етилен (C ₂ H ₄)	8	Метан (CH ₄)

Проводилось визначення у відібраних пробах середньодобових значень масового вмісту речовин, наведених в табл. 1-2. За результатами визначення вмісту речовин, зазначених в табл. 2, розраховували калорійність доменного і коксового газів.

Визначення вмісту горючих газів (C_mH_n), сірководню (H₂S), хлору (Cl₂) проводили за допомогою сигналізатора-аналізатора газів багатокомпонентного індивідуального "Дозор-С-М". Вміст метану визначали за допомогою інтерферометра шахтного ШІ-11.

Масовий вміст бензолу, толуолу, етилбензолу, ксилолу, стирулу, ненасичених і насичених вуглеводнів визначали методом газової хроматографії / хромато-мас-спектрометрії. Як засіб вимірювальної техніки використовували газовий хроматограф HP-6890 з мас-

селективним детектором 5972A. Розділення суміші компонентів проводили на капілярній колонці HP-5MS (5% Diphenyl) 30м × 0,25мм × 0,25мм. Ідентифікацію речовин, що визначалися, проводили шляхом порівняння відповідних мас-спектрів із стандартними спектрами з електронної бібліотеки Wiley138 і Nist 02.

Кількісне визначення вмісту речовин проводили за атестованими методиками згідно градувальних залежностей.

Визначення масового вмісту оксиду вуглецю, ангідриду фосфорного, діоксиду сірки, хлористого водню проводили фотоколориметричним методом. Як засіб вимірювання використовували фотоколориметр КФК-3.

Результати вимірів вмісту речовин в коксовому газі (середньодобові значення) наведено в табл. 3.

Таблица 3

Вміст забруднюючих речовин в коксовому газі

Речовина, що визначається	Засіб (метод) аналізу	Вміст забруднюючої речовини	
		мг/м ³	об'ємний %
Вуглеводні (C _m H _n)	Сигналізатор-аналізатор газів багатокомпонентний індивідуальний "Дозор-С-М"	-	7,32
Сірководень (H ₂ S)		5004,83	0,33
Вільний хлор (Cl ₂)		45,88	0,0014
Метан (CH ₄)	Інтерферометр шахтний ШИ-11	150214,29	21,03
Водень (H ₂)	Сигналізатор-аналізатор водню однокомпонентний індивідуальний "Дозор-С-П"	46776,79	52,39
Оксид вуглецю (CO)	Фотометричний	43257,65	3,46
Сірка загальна	Фотометричний	4713,51	0,33
Ангідрид фосфорний	Фотометричний	н/в	н/в
Натрій	Атомно-емісійна спектрометрія	1,8248	180•10 ⁻⁶
Калій	Атомно-емісійна спектрометрія	0,192	11•10 ⁻⁶
Кальцій	Атомно-емісійна спектрометрія	0,1485	8,3•10 ⁻⁶
Марганець	Атомно- абсорбційна спектрометрія	0,0051	0,2•10 ⁻⁶
Бутадієн	Газова хроматографія /мас-спектрометрія	н/в	н/в
Бензол	Газова хроматографія /мас-спектрометрія	128,14	3700•10 ⁻⁶
Толуол	Газова хроматографія /мас-спектрометрія	234,483	5700•10 ⁻⁶
Етилбензол	Газова хроматографія /мас-спектрометрія	12,41	260•10 ⁻⁶
о-ксилол	Газова хроматографія /мас-спектрометрія	47,37	1000•10 ⁻⁶
п-ксилол	Газова хроматографія /мас-спектрометрія	183,394	3900•10 ⁻⁶
Стирол	Газова хроматографія /мас-спектрометрія	105,993	2300•10 ⁻⁶
Етинілбензол (фенілацетилен)	Газова хроматографія /мас-спектрометрія	12,35	270•10 ⁻⁶
1-етил-2-метилбензол	Газова хроматографія /мас-спектрометрія	12,327	230•10 ⁻⁶
1,2,4- триметилбензол	Газова хроматографія /мас-спектрометрія	33,07	620•10 ⁻⁶
1,2,3- триметилбензол	Газова хроматографія /мас-спектрометрія	58,47	1100•10 ⁻⁶
Бензонітрил	Газова хроматографія /мас-спектрометрія	15,85	350•10 ⁻⁶
4-метилбензонітрил	Газова хроматографія /мас-спектрометрія	39,73	760•10 ⁻⁶
1-етил-3-метилбензол	Газова хроматографія /мас-спектрометрія	39,73	760•10 ⁻⁶
2-бромциклопропилбензол	Газова хроматографія /мас-спектрометрія	39,73	760•10 ⁻⁶
2-етил-1,3-диметилбензол	Газова хроматографія /мас-спектрометрія	6,45	110•10 ⁻⁶

н/в: речовину в пробі не виявлено

За результатами аналізів сумарний вміст натрію і калію в пробах перевищує граничні значення, надані MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD (0,025 ppm wt.), однак слід зауважити, що на агрегаті використовується суміш доменного, конверторного і коксового газів, тому одержані дані стосовно коксового газу є

проміжними. Для остаточних висновків щодо відповідності вимогам виробника агрегатів складу суміші газів, що утилізуються, необхідно врахувати також склад доменного та конверторного газів. У деяких випадках певний інтерес має зміна в часі концентрацій речовин, що містяться в коксовому газі (таблиці 4, 5).

Таблица 4

Зміна концентрації речовин в часі C/C_n=f(t)

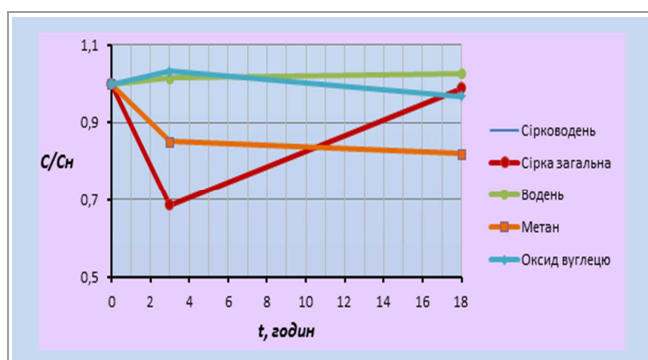
Термін, годин	Концентрація, мг/м ³		
	сірководень	водень	сірка загальна
0	1,0	1,0	1,0
3	0,685	1,015	0,685
19	0,990	1,027	0,990

Таблица 5

Зміна концентрації речовин в часі $C/C_n=f(t)$

Термін, годин	Концентрація, мг/м ³	
	метан	оксид вуглецю
0	1,0	1,0
3	0,852	1,033
19	0,820	0,967

Графіки залежностей концентрації речовин від часу спостережень наведено на рисунку.



Результати проведених вимірів дозволяють розрахувати нижчу теплоту згоряння коксового газу.

Розрахунки нижчої (корисної) теплоти згоряння сухого газу проводились за відомими залежностями [1, 2]:

$$Q_n = 29,96H_2 + 22,25CO + 80CH_4 + 13,2C_2H_2 + 31,42C_6H_6^* + 142,97C_nH_m + 55,93H_2S, \text{ ккал/м}^3 \quad (1)$$

де H_2 , CO , CH_4 , ... – об'ємний вміст даної речовини, %; $C_6H_6^*$ – об'ємний вміст бензолу та його гомологів, %.

Вихідні дані для проведення розрахунків, складені за результатами вимірювань, наведені в табл. 6.

Таблица 6

Вихідні дані, %

Речовина	H_2	CO	CH_4	C_2H_2	C_6H_6	C_nH_m	H_2S
Вміст у коксовому газі	52,39	3,46	21,03	-	0,0208	7,32	0,33

За результатами розрахунків нижча (корисна) теплота згоряння коксового газу $Q_{н.кок.} = 4394,64 \text{ ккал/м}^3$.

Бібліографічний список

1. *Теплотехника (курс общей теплотехники) [Под общ. ред. И.Н.Сушкина]. – М.: Металлургия, 1973. – 217 с.*

2. *Абрамов А.С. Топливо, топки и котельные установки / А.С. Абрамов, Б.И. Шейнин. – М.: Металлургия, 1953. – 273 с.*

Рукопис надійшов до редакції 06.06.2016

THE CONFORMITY ASSESSMENT OF PARAMETERS OF COG FOR REQUIREMENTS ASSOCIATED WITH ITS UTILIZATION

© Myhalska L.L., PhD in technical sciences, Prohach E.Y., Doctor of Technical Sciences, Timonina A.R. (Ltd "Kharkiv scientific center of military ecology")

The necessity has been proved of determining of the coke oven gas composition for its supplying to the units for electricity generating. The results has been presented of experimental determination of mass content of Na, K, Ca, S, Cl and other trace elements in coke oven gas that is utilized in operating in Ukraine today aggregates developed by MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD. Apparatus and methods have been given for determination of mass content of these components.

Keywords: recycling, coke oven gas composition.

МЕТОД ЭНЕГРЕТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ КОКСОХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

© Д.Ю. Билец¹, П.В. Карножицкий²

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» 61000 г. Харьков, ул. Фрунзе, 21, Украина

¹Билец Дарья Юрьевна, аспирант кафедры «Технологии переработки нефти, газа и твердого топлива», e-mail: dariabilets@gmail.com

²Карножицкий Павел Владимирович, канд. техн. наук, доц. кафедры «Технологии переработки нефти, газа и твердого топлива» e-mail: dariabilets@gmail.com

В статье предложен новый метод переработки побочных продуктов коксохимических предприятий в смеси с растительными остатками с получением генераторного газа. Предложенный метод позволит снизить загрязнение окружающей среды.

Ключевые слова: побочные продукты, каменноугольные фусы, двухступенчатая переработка, окислительный пиролиз, газификация, генераторный газ.

В числе побочных продуктов коксохимического производства образуются высоковязкие, пастообразные составляющие – каменноугольные фусы, остатки механической очистки хранилищ и механизированных осветлителей [1]. Энергетическое их использование затруднено либо практически невозможно вследствие особенностей их реологических свойств. В связи с этим, в качестве одного из возможных направлений предлагается проведение газификации таких продуктов, что позволит использовать их в качестве энергоносителей.

Учитывая высокую вязкость образовавшихся продуктов, в частности каменноугольных фусов и остатков механической очистки емкостей и механизированных осветлителей, было предложено подвергнуть газификации эти продукты совместно с твердым пористым носителем [2]. При этом переработку отходов предлагается осуществлять путем их низкотемпературной газификации с последующей высокотемпературной конверсией полученных продуктов до CO и H₂.

Пробы для исследований были взяты из хранилища каменноугольной смолы на ЧАО «Запорожжкокс» (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика фусов

Наименование пробы	Технический анализ, %			Элементный состав, %		
	W ^a , %	A ^d , %	S ^d _t , %	C ^d , %	H ^d , %	N ^d +O ^d , %
Фусы из хранилища смолы	10,21	3,87	0,5	89,95	4,11	1,24/0,33

В качестве твердых носителей исследовались скорлупа грецкого ореха и бурый уголь крупностью 3-5 мм (табл. 2).

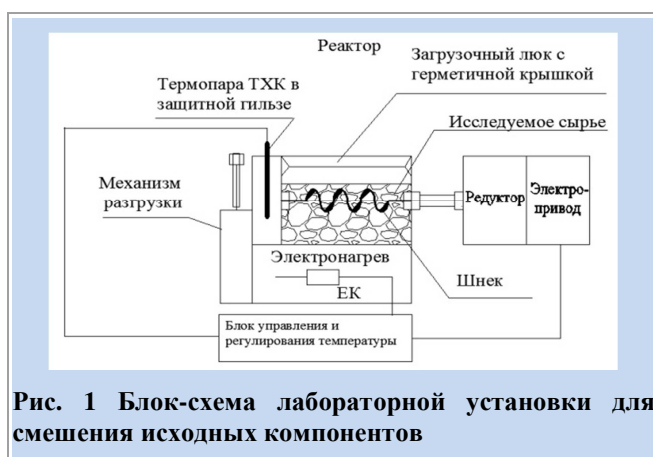
Таблица 2

Характеристика твердых носителей

Наименование проб	Технический анализ, %				Элементный состав, %				Высшая теплота сгорания, МДж/кг ккал/кг Q _s ^{daf}	Низшая теплота сгорания, МДж/кг ккал/кг Q _i ^r
	W ^a	A ^d	S ^d _t	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	O _d ^{daf}		
Бурый уголь	19,3	18,9	4,44	61,0	68,99	5,70	0,59	20,28	<u>28,15</u> 6724	<u>22,00</u> 5255
Скорлупа ореха	7,6	2,3	0,09	79,9	52,52	5,98	0,19	41,22	<u>20,99</u> 5013	<u>17,57</u> 4197

Выбор носителей был обусловлен их органическим происхождением, развитой пористостью материала (скорлупа) и доступностью. Важно также, что начало термической деструкции фусов и наполнителей практически совпадают.

По предлагаемой технологии фусы вначале наносятся на поверхность твердого носителя с помощью специального устройства, обеспечивающего равномерное распределение их на поверхности твердых частиц (рис. 1).



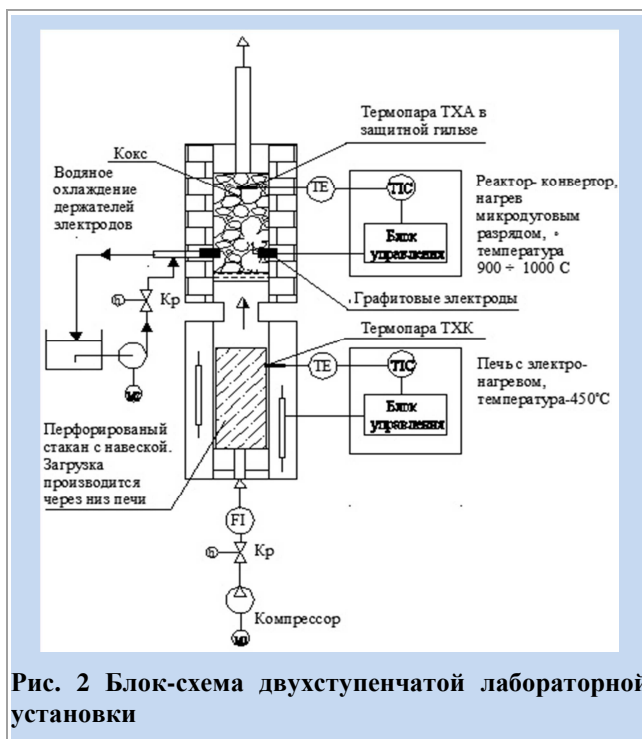
Твердый носитель и плотные побочные продукты сверху через загрузочный люк поступают в реактор, разогретый до заданной температуры (50-70 °С), и герметично закрывается крышкой. Тщательное и равномерное перемешивание обеспечивается при помощи шнека специальной конструкции. В данный реактор можно загружать компоненты в любом соотношении и любой вязкости, в том числе и пастообразные. После ряда проведенных исследований нами было выбрано оптимальное соотношение твердого носителя и побочных продуктов, которое составило 9:1. После такой подготовки полученная композиция не теряет сыпучести, что сохраняет возможность её транспортировки и загрузки.

Далее полученная смесь подается на 2-х ступенчатую установку по переработке вязких отходов (рис. 2).

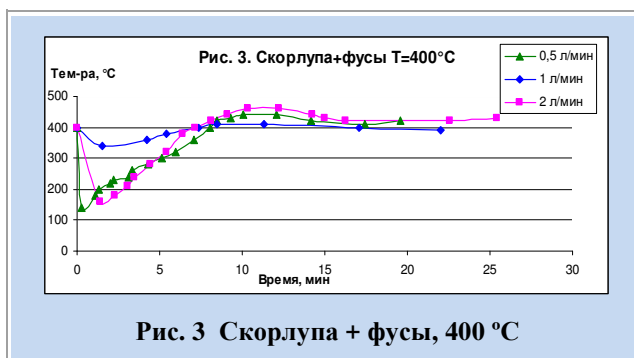
В печь, нагретую до заданной температуры (400-500 °С), снизу с помощью перфорированного стакана вводятся навеска. Туда же компрессором подается окислитель – воздух. Образующиеся продукты, представляющие паро- и газообразную смесь, поступает на конверсию в реактор-конвертор.

Нижняя зона реактора-конвертора – зона высоких температур (800 и 1000 °С), в которую из пиролизной печи подаются паро- и газообразные продукты на конверсию. В качестве углеродной насадки использовали каменноугольный кокс. Электронагрев осуществляется

при подаче электрического тока к графитовым электродам. В процессе работы предусмотрено автономное водяное охлаждение электродов [3]. В верхней части реактора происходит отбор проб образующегося газа.



Для обоснования условий проведения газификации нами проводились эксперименты по определению минимальной температуры процесса и расхода воздуха.



На рис. 3 и 4 представлен график зависимости изменения температуры внутри навески в зависимости от продолжительности опыта при установленном расходе воздуха. Как видно, при начальной температуре 400 и 500 °С для смесей скорлупа+фусы (С+Ф) и бурый уголь+фусы (БУ+Ф) соответственно, примерно на 5-й минуте от начала опыта имеет место повышение темпе-

ратуры на 100 °С, что свидетельствует о начале процесса горения. Окислительные процессы начинаются при расходе воздуха 0,5 и 1,0 л/мин для смесей С+Ф и БУ+Ф соответственно.

Приведенные графики – результат выполненных экспериментов на пиролизной печи. Проведение экспериментов на всей установке имело целью изучение состава продуктов газификации, прошедших электроконвертер. Результаты опытов представлены в табл. 3, из которой видно, что объемная доля СО в продуктах газификации достигают 15-25 %, что соответствует обычному составу генераторного газа. Концентрация водорода составила 7-9 %.

Влияние температуры в электроконвертере выражается прежде всего в снижении концентрации углеводородов (УВ), т.е. при температуре 1000 °С концентрация УВ ниже, чем при 800 °С.

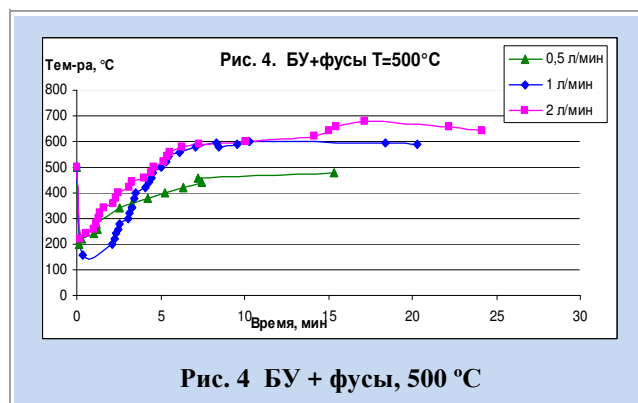


Рис. 4 БУ + фусы, 500 °С

В продуктах газификации отсутствуют оксиды серы, которая присутствует в виде H₂S.

Таблица 3

Состав полученного газа

№	Сырье	Расход воздуха, л/мин	Температура в пиролизере, °С	Температура в электроконвертере, °С	Объемная доля		
					СО	УВ	H ₂ S
1	С+Ф	1	400	800	24,3	2,55	0,09
2	С+Ф	2	400	800	14,0	0,75	0,06
3	С+Ф	3	400	800	25,4	4,12	0,09
4	С+Ф	1	400	1000	15,7	1,4	0,09
5	С+Ф	2	400	1000	13,4	1,38	0,04
6	БУ+Ф	2	500	800	2,6	0,48	0,01
7	БУ+Ф	3	500	800	10,5	2,13	0,05
8	БУ+Ф	4	500	800	16,4	2,02	0,1
9	БУ+Ф	3	500	1000	23,0	1,17	0,09
10	БУ+Ф	4	500	1000	16,9	1,23	0,08

При нагреве в окислительной среде в пиролизной печи образуется ряд продуктов деструкции и окисления, которые поступают в высокотемпературную зону. При этом происходит разложение углеводородов на раскаленном коксе, а также восстановление окислов серы до сероводорода. Общее содержание углеводородов в выходящем газе из конвертера уменьшается. Следует отметить, что высокое содержание водорода и кислорода в скорлупе ореха должно способствовать накоплению СО и H₂ в продуктах газификации.

Выводы

1. Вопрос энергетического использования высококачественных пастообразных продуктов КХП, таких как, каменноугольные фусы, можно решить с помощью процесса двухступенчатой газификации с наполнителем.

2. На первой ступени (низкотемпературный пиролиз в окислительной среде) происходит образование потока газо- и парообразных продуктов.

3. На второй ступени осуществляется конверсия тяжелых продуктов пиролиза.

Процесс позволяет получать из каменноугольных фусов генераторный газ, содержащий 15-25 % СО и 7-9 % H₂.

Библиографический список

1. Романюк И.В. Обращение с отходами на ПАО «ЕВРАЗ Баглейкокс»/ И.В. Романюк, Л.Д. Бакулин, Л.А. Панчишина, А.Л. Борисенко [и др.] // УглеХимический журнал. – 2012. – № 3-4. – С. 31-43.

2. Билец Д.Ю. Исследования по утилизации жидких органических отходов путем окислительного пиролиза / Д.Ю. Билец // Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2014. – № 4. – С. 113-115.

3. Слободской С.А. Электротермия в новых процессах углехимии / С.А. Слободской. – Харьков: Підручник НТУ "ХПИ", 2013. – 252 с.

Рукопись поступила в редакцию 08.08.2016

THE METHOD OF ENERGETICAL USING OF COKE ENTERPRISES BY-PRODUCTS

© Bilets D.Y., Karnozhitskiy P.V., PhD in technical sciences (NTU "KhPI")

The article suggests a new method for processing the by-products of coke enterprises mixed with plant residues to produce a generator gas. The proposed method will reduce environmental pollution.

Keywords: by-products, coal slurry, two-stage processing, oxidative pyrolysis, gasification, generator gas.
