

**ЭМУЛЬГИРУЕМОСТЬ
КАМЕННОУГОЛЬНОГО
ПОГЛОТИТЕЛЬНОГО МАСЛА ВОДОЙ В
ПРОЦЕССАХ КОНЕЧНОГО
ОХЛАЖДЕНИЯ КОКСОВОГО ГАЗА**

© 2011 Скрипченко Н.П. (ОАО «АКХЗ»),
Ковалев Е.Т., д.т.н.,
Банников Л.П., к.т.н.,
Мирошниченко Д.В., к.т.н.,
Карчакова В.В., Григорьева В.Д. (УХИИ)

Внедрение процесса удаления нафталина поглотительным маслом при конечном охлаждении коксового газа связано с задачей разрушения водомасляной эмульсии. Исследования под микроскопом дали возможность определить соотношение вода:масло, обеспечивающее образование наименее стойкой эмульсии.

Implementing of wash oil naphthalene removing process while coke oven gas final cooling is connecting with the task of emulsion breaking. Microscopic investigation showed desirable water concentration under condition of emulsion forming for the emulsion breaking.

Ключевые слова: коксовый газ, конечное охлаждение, нафталин, конденсат, эмульсия, микроскопия.

.....
Конечное охлаждение коксового газа на предприятиях Украины осуществляется как в холодильниках непосредственного действия, так и при отсутствии контакта газа с охлаждающей водой. В любом случае в результате охлаждения образуется конденсат газа и сублимированный нафталин, который откладывается на поверхностях теплообмена. Исследования внутренней поверхности теплообменника показали кристаллический характер

отложений [1]. Это доказывает, что они состоят из частиц, которые были растворены в насыщенном растворе и выкристаллизовались на поверхности, а не образованы отложениями веществ, входящих в состав суспензий. Поэтому промывка поверхности теплообмена растворителем (чаще всего – поглотительным маслом) приводит к ликвидации отложений.

Проблема образования отложений на внутренних поверхностях конечных газовых холодильников заставляет в настоящее время зарубежные фирмы разрабатывать новые конструкции теплообменных аппаратов. Так, например, запатентована специальная конфигурация охлаждающих элементов в виде тарелок, образующих газовые каналы для потока коксового газа, вместе с которыми применяется оросительное устройство, устанавливаемое в верхней части холодильника [2].

Для предотвращения образования отложений, ведущих к повышению гидравлического сопротивления конечного газового холодильника и к снижению его эффективности (коэффициента теплопередачи), отечественными проектными решениями предусматривается подача в газовое пространство аппарата водосмоляной или водомасляной эмульсии. При этом переход на водомасляную промывку считается прогрессивным решением, в т.ч. ввиду более благоприятных реологических свойств водомасляной эмульсии.

Применение поглотительного масла вместо смолы для извлечения нафталина при конечном охлаждении коксового газа позволяет:

- избежать загрязнения промывной воды смолистыми веществами;
- повысить растворимость нафталина в промывном агенте.

В установках систем Отто, Брунса и Кригера поглотительное масло используется в качестве среды для прямого охлаждения коксового газа и для вымывания нафталина перед бензольными скрубберами [3].

Образующийся при охлаждении коксового газа водный конденсат способен эмульгиро-

вать поглотительное масло. Для разделения подобных эмульсий предлагаются достаточно сложные процессы, включающие, например, центрифугирование и дистилляцию [4].

Несмотря на имеющиеся многочисленные разработки по промывке теплообменной аппаратуры с применением каменноугольного поглотительного масла в различных схемах конечного охлаждения коксового газа, на украинских коксохимических заводах по-прежнему широко используется промывка водосмоляной эмульсией. Основными причинами этого являются отмеченная выше склонность поглотительного масла образовывать стойкие эмульсии при контакте с водой и необходимость переработки насыщенного нафталином поглотительного масла после разделения эмульсии.

На ОАО «АКХЗ» впервые для охлаждения коксового газа применили холодильники спирального типа фирмы «Alfa Laval». Охлаждение коксового газа осуществляется через металлический лист, уложенный в виде спирали внутри холодильника. В таком аппарате нафталин не вымывается водой, а постепенно откладывается на стенках холодильника, что приводит к необходимости промывки. В настоящее время последняя осуществляется в периодическом режиме (2-4 ч в сутки) с объемным расходом водосмоляной эмульсии 8-12 м³/ч при температуре 55-85 °С. Данный технологический прием обеспечивает снижение гидравлического сопротивления газового холодильника с 120 до 70 мм вод. ст. Необходимость периодического выполнения трудоемких операций промывки, возможность уноса капель водосмоляной эмульсии далее по газовому тракту в бензольное отделение заставляют на практике осваивать промывку газового пространства холодильника поглотительным маслом. При этом вопрос разрушения эмульсии поглотительного масла с водой приобретает особую остроту.

Основным способом разделения эмульсий «поглотительное масло – вода» считается

применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) и нагрев до температуры порядка 50 °С [3].

Термическое разрушение эмульсий разного рода является широко распространенным способом деэмульгирования. Например, при работе бензольного отделения на соляровом поглотителе отстаивание эмульсии проводилось в емкости-деэмульсаторе в течение 8-12 ч при температуре около 80 °С [5]. Это довольно экстенсивный и малопроизводительный способ разделения эмульсий.

Что касается использования ПАВ, то основная задача этого технологического решения состоит в индивидуальном подборе реагента для определенного типа масла с учетом всевозможных механических и химических загрязнений: минеральных и органических частиц, солей, растворенного аммиака и др.

Основными недостатками применения деэмульгаторов является их высокая цена и значительный расход.

Так, например, в нефтехимии для разрушения нефтяных эмульсий применяются неионогенные ПАВ, расход которых составляет 50-75 г/т нефти. Расход анионоактивного деэмульгатора типа «нейтрализованный черный контакт» (НЧК), который представляет собой соли водорастворимых сульфонафтеновых кислот, в 10-14 раз выше. Стоимость деэмульгатора может составлять от 16000 до 19700 грн. за тонну [6].

Для интенсификации обезвоживания каменноугольной смолы УХИНОм в 90^е годы исследовались следующие неионогенные деэмульгаторы: ОЖК, диссолван 4411, проксанолы 146, 186 и 305, проксамин 385 и полимер В. Исследования по разрушению эмульсий на основе газосборниковых и смешанных смол заводов Юга Украины показали, что расход реагентов составляет в среднем 100 г/т смолы. К практическому применению рекомендовался 2 %-ный водный раствор деэмульгатора ОЖК (оксигилированные жирные кислоты) [7]. Кроме того установлено, что разбавление

газосборниковой смолы легкой смолой цикла первичных газовых холодильников эквивалентно применению деэмульгатора ОЖК при указанном выше значении его расхода. Аналогичное решение было несколько позже запатентовано за рубежом, причем деэмульгирующее действие легкой смолы объяснялось действием содержащихся в ней гидрокарбоната и карбоната аммония [8].

По нашему мнению, для разработки промышленной технологии разделения эмульсии «поглотительное масло – вода» необходимо в лабораторных условиях определить оптимальное (с точки зрения минимизации устойчивости системы) соотношение количеств образующегося конденсата коксового газа и поглотительного масла.

С этой целью мы провели исследования под микроскопом в проходящем свете структуры эмульсии «поглотительное масло – вода». Для получения микрофотографий использовали цифровой фотоаппарат и лабораторный микроскоп «Leitz» с тридцатикратным увеличением. Выбор увеличения был осуществлен таким образом, чтобы доступными наблюдениям оказывались только наиболее крупные из частиц дисперсной фазы, т.е. те из них, которые в силу своих размеров могут быть удалены из эмульсии без применения сложных дорогостоящих методов, применяемых для разрушения стойких дисперсных систем.

Каплю эмульсии заданной концентрации помещали на предметное стекло и с помощью микрометрической шкалы фиксировали размер капель дисперсной фазы. Минимальный размер частицы, который возможно было зафиксировать, составлял 18 мкм.

Из серии наблюдений для каждой эмульсии лучшие по качеству снимки отбирали для дальнейшего анализа. Для каждого наблюдения фиксировали максимальные и минимальные размеры частиц (капель) дисперсной фазы. Для исследований применяли эмульсии, приготовленные на основе оборотного масла

бензине («Б»), и дебензине («ДБ») и дистиллированной воды. Масло дебензине характеризовалось следующими показателями: плот-

ность – 1082 кг/м^3 , вязкость – $1,81 \text{ }^\circ\text{Э}$; масло бензине: плотность – 1033 кг/м^3 , вязкость – $1,47 \text{ }^\circ\text{Э}$.

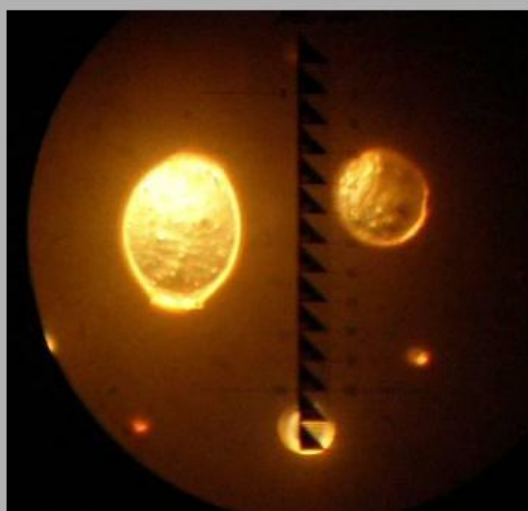


Рис. 1 Масло бензине, 20 % масла, 80 % воды, максимальный размер капли 525 мкм

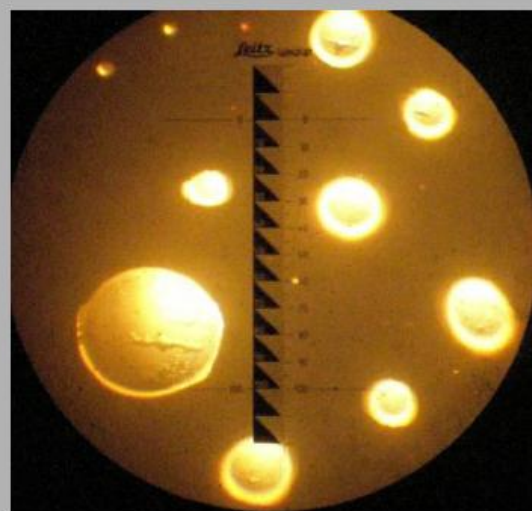


Рис. 2 Масло дебензине, 20 % масла, 80 % воды, максимальный размер капли 1122 мкм

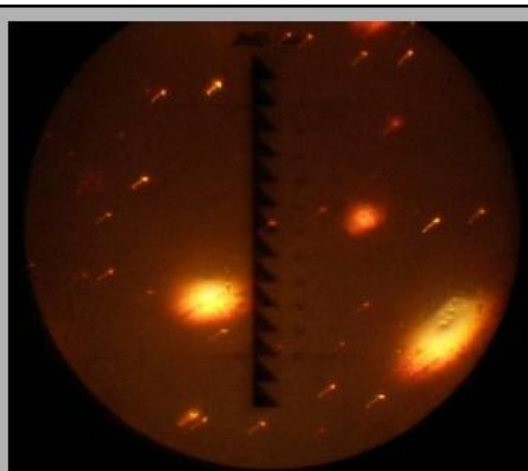


Рис. 3 Масло бензине, 34 % масла, 66 % воды, максимальный размер капли 543 мкм

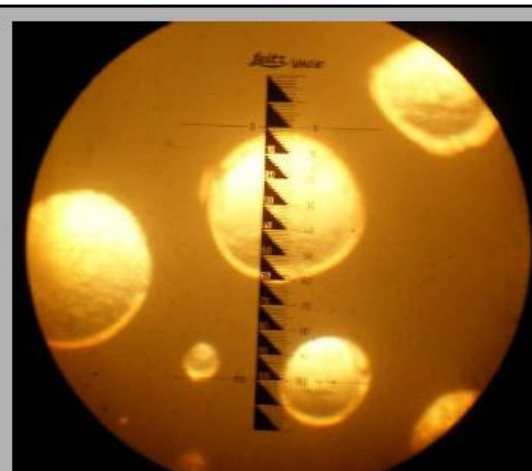


Рис. 4 Масло дебензине, 34 % масла, 66 % воды, максимальный размер капли 1122 мкм

Тип эмульсии («вода в масле» или «масло в воде») определяли по ее отношению к водной среде: капля эмульсии «вода в масле» на

предметном стекле не сливается с каплей воды.

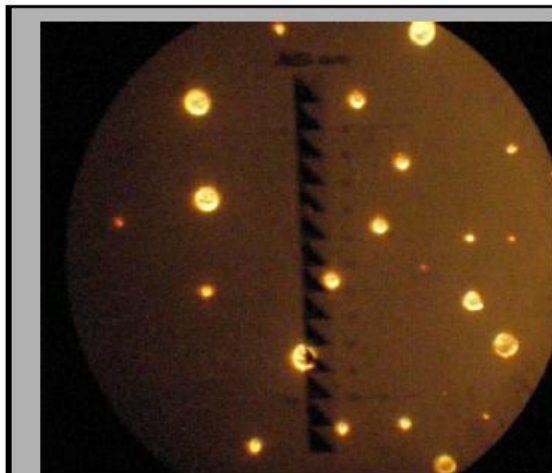


Рис. 5 Масло бензине, 50 % масла, 50 % воды, максимальный размер капли 199 мкм

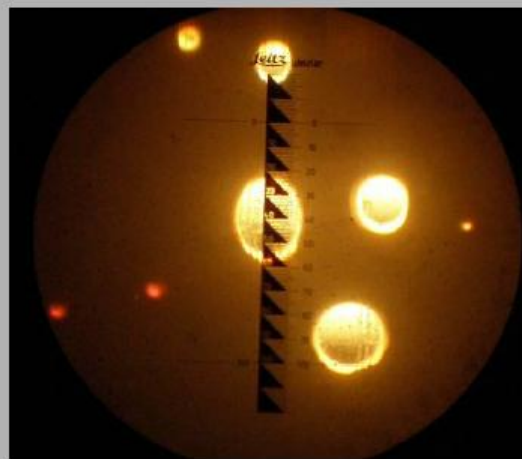


Рис. 6. Масло дебензине, 50 % масла, 50 % воды, максимальный размер капли 543 мкм

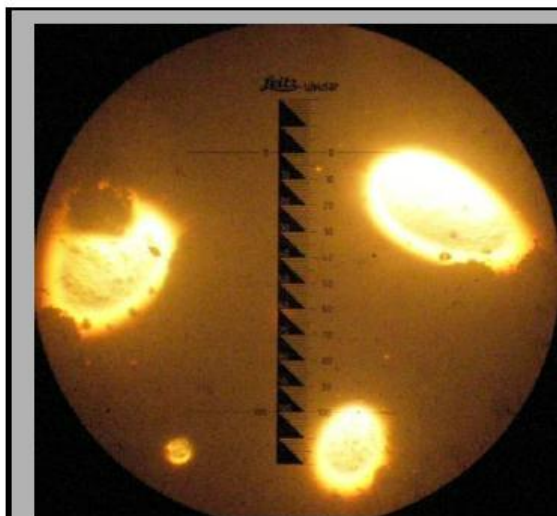


Рис. 7 Масло бензине, 60 % масла, 40 % воды, максимальный размер капли 869 мкм

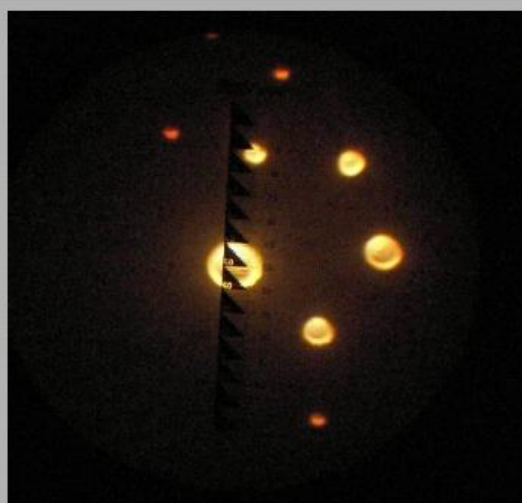


Рис. 8 Масло дебензине, 60 % масла, 40 % воды, максимальный размер капли 362 мкм

В условиях наблюдения для разбавленных эмульсий с содержанием 20 % поглотительного масла характерен размер капель 525-1200 мкм (рис. 1 и 2), при повышении концентрации масла в эмульсии до 35 % максимальный размер капель остается достаточно высоким – 270-540 мкм (рис. 3 и 4). На рис. 3. наблюдается слияние частиц капелек масла с образованием овальных структур. Таким образом, в области концентраций поглотительного масла до 35 % в эмульсиях наблюдается способность частичек масла укрупняться. В данной области концентраций эмульсии являются неустойчивыми и легко разрушаются.

С повышением концентрации масла в эмульсии до 50 % наблюдается уменьшение размера частиц до 200 мкм и разделение эмульсии затрудняется (рис. 5 и 6). С дальнейшим увеличением концентрации масла до 60 % для эмульсии на основе масла дебензине размер частиц снижается до 350 мкм, а для эмульсии на основе масла бензине наблюдается рост размера частиц до 870 мкм и их коалесценция (рис. 7). На рис. 7 в каплях воды наблюдаются включения частиц масла, что свидетельствует о наличии многофазной эмульсии типа «масло – вода – масло».

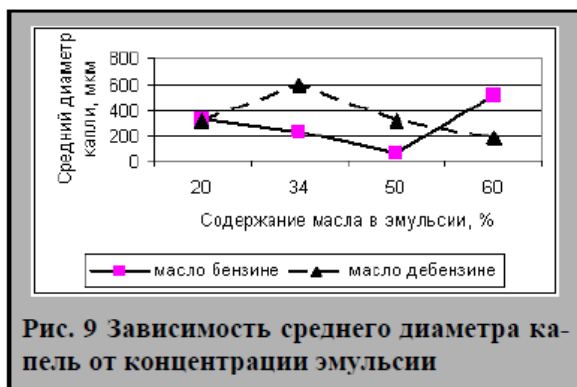


Рис. 9 Зависимость среднего диаметра капель от концентрации эмульсии

Подсчет среднего диаметра капель показал (рис. 9), что при соотношении фаз «масло бензине» : «вода», равном 1:1, образуются структуры с минимальным размером капель, которые устойчивы к разделению. При соотноше-

нии фаз «масло дебензине» : «вода», равном 34:66, капли воды имеют максимальный средний диаметр, что свидетельствует о легком разрушении эмульсии.

Выводы

1. При организации промывки газового пространства конечного газового холодильника спирального типа поглотительным маслом возможно образование эмульсии вследствие выделения конденсата коксового газа.

2. Исследования структуры эмульсий под микроскопом показали, что при соотношении 20-60 % каменноугольного поглотительного масла и соответственно 80-40 % воды образуются эмульсии типа «вода в масле».

3. При соотношении «масло» : «вода», равном 34:66, размер капель воды максимален, что позволяет в дальнейшем легко разрушить образовавшуюся эмульсию.

4. Повышение соотношения «масло» : «вода» выше значения 34:66 приводит к образованию стойких эмульсий. Для минимизации затрат по разрушению эмульсий рекомендуется не превышать указанное отношение.

Библиографический список

1. Пат. 4234384 СИЛА, МКИ С 10 К 1/00. Cooling naphtaline bearing waters and gas stream / Lynn James B., Homberg Otto A., Burcaw Jr., Kenneth R. (СИЛА); заявитель и патентообладатель Bethlehem Steel Corporation. – № 06/013583; заявл. 21.02.79; опубл. 18.11.80. Режим доступа к пат.: <http://www.patentstorm/US/patents/4234384>.

2. Пат. 7566049В2 СИЛА, МКИ В 01 F 3/04. Cooling device for coke-oven gas / Hogler Thielert (Германия); заявитель и патентообладатель Uhde GmbH. – № 10/538272; заявл. 02.18.2003; опубл. 28.07.2003. Режим доступа к пат.: <http://www.freepatentsonline.com/7566049В2.html>.

3. Гребенюк А.Ф. Улавливание химических продуктов коксования / Гребенюк А.Ф., Ко-

робчанский В.И., Власов Г.А., Кауфман С.И. – Донецк.: Східний видавничий дім, 2002. – 228 с.

4. Пат. 4286971 США, МКИ В 01 D 19/00. Removal of naphthalene from recirculated wash oil / Kenneth R. Burcaw, Jr., Robert E. Watkins, Jr. (США); заявитель и патентообладатель Bethlehem Steel Corporation. – № 82372; заявл. 05.10.79; опубл. 01.09.81. Режим доступа к пат.: <http://www.freepatentsonline.com/4286971.html>.

5. Гомельский А.З. Аппаратчики коксохимических производств / Гомельский А.З. – М: Металлургияиздат. – 1953. – 384 с.

6. Топільницький П.І. Лабораторні та промислові дослідження вітчизняного демульгатора ПМ / Топільницький П.І., Мак-

симик В.Я. // Нафтова і газова промисловість. – 1998. – № 3. – С. 47-49.

7. Исследование, разработка и внедрение новых методов обезвоживания и обеззоливания каменноугольной смолы: Отчет о НИР / Укр. гос. научн. иссл. ин-т «УХИН». – № 26/1970-71. – Харьков: 1971. – 74 с.

8. Пат. 4065273 США, МКИ В 01 D 47/00. Process for breaking emulsion in a tar containing aqueous condensate / Paul Rudolph, Bad Homburg (Германия); заявитель и патентообладатель Metallgesellschaft, Frankfurt am Main. – № 663880; заявл. 04.03.77; опубл. 27.12.77. Режим доступа к пат.: <http://www.freepatentsonline.com/4065273.html>.

Рукопись поступила в редакцию 20.08.2010

