

**ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО
СОСТАВА ТВЕРДОЙ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ
КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ НА
ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЕЕ ВЫДЕЛЕНИЯ В
ЦЕНТРИФУГЕ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ**

© 2012 Мукина Н.В.
(КХП ПАО «АМКР»),
Банников Л.П., к.т.н.,
Чешко Ф.Ф., к.т.н.,
Ачкасова Г.Г. (УХИИ)

Выполненными исследованиями показано, что при центрифугировании высокопиролизованной каменноугольной смолы без разбавителя с использованием трикантерных шнековых центрифуг непрерывного действия не удастся удалить частицы менее 9-13 мкм. Снижение содержания мелкодисперсных частиц в таких условиях возможно только за счет их участия в образовании агрегатов.

Performed investigations show that centrifugation of highly pyrolyzed coal tar without of diluent by trikanter auger centrifuges of continuous operation can not remove particles less than 9-13 microns. Decreasing the amount of fine-dispersed particles in such conditions is possible only through their participation in the formation of aggregates.

Ключевые слова: каменноугольная смола, трикантер, обезвоживание, обеззоливание, дешламация, дисперсная фаза, выделение.

.....
Как известно, отделение конденсации и дешламации каменноугольной смолы, помимо собственно конденсации, призвано решать три основные задачи:

- обезвоживание каменноугольной смолы до уровня содержания влаги $\leq 4\%$;
- удаление твердых грубодисперсных шламов (фусов);
- снижение зольности каменноугольной смолы.

В последнее время на ряде коксохимических предприятий остро встает проблема эффективности выполнения всех трех указанных функций. Одним из вариантов достижения этой цели является установка после действующих механизированных осветлителей отстойных центрифуг – практика, широко применяемая за рубежом. В качестве наиболее перспективных конструкций активно рассматриваются трикантеры – высокопроизводительные шнековые центрифуги непрерывного действия, предназначенные для одновременного отделения смолы от

твердого шлама и надсмольной воды. В отечественной коксохимии опыт эксплуатации подобных аппаратов отсутствует. В настоящее время трикантерная центрифуга имеется только на КХП «АрселорМиттал Кривой Рог», однако ее эксплуатация находится на стадии пуска и освоения. В то же время имеется значительное количество литературных данных [1-3] об успешных испытаниях дешламационных отстойных центрифуг периодического действия для целенаправленного снижения содержания в смоле твердой дисперсной фазы – вплоть до уровня менее 1 %. Однако заметный положительный результат достигался лишь при соблюдении достаточно жестких параметров технологического процесса: температура в роторе центрифуги – до 100 °С; продолжительность отстоя – до 30-45 мин и более, введение в смолу до 20 % разбавителя. Но частота вращения ротора дешламационных центрифуг, описанных в вышеупомянутых источниках, существенно (в 2-3 раза и более) уступала аналогичному показателю промышленных декантеров и трикантеров непрерывного действия.

Для выбора конструкции дешламационно-обезвоживающего аппарата и для достижения его эффективной работы большое значение имеет определение параметров обрабатываемой смолы, как дисперсной системы.

Известно [1-4], что каменноугольная смола проявляет все свойства, характерные для дисперсных систем. Дисперсная фаза смолы в виде, главным образом, твердых и жидких частиц распределена в дисперсионной среде, в роли которой выступает многокомпонентная смесь органических соединений и их надмолекулярных образований. Таким образом, смола является одновременно эмульсией и суспензией. При этом сложность дисперсной системы каменноугольной смолы определяется не только разнородностью и различным фазовым состоянием компонентов

дисперсной фазы, но и их гранулометрическим составом.

Основным эмульгированным компонентом является вода, массовая доля которой в смоле после первичного обезвоживания (в механизированных осветлителях) иногда достигает 8-10 %. Диаметр глобул эмульгированной воды составляет от 2-3 до 500 мкм [5].

Суспендированная твердая фаза представлена, гл. обр., веществами, нерастворимыми в хинолине. К ним относятся зольные частицы угля, полукочка, кокса и печной кладки, уносимые коксовым газом из камеры коксования (т. наз. α_1 -унос), а также продукты парофазного пиролиза углеводородов в подсодовом пространстве коксовой печи. По отчасти формальному технологическому признаку твердая фаза каменноугольной смолы подразделяется на два компонента: наиболее грубодисперсная часть, которая выделяется в виде шлама в механизированных осветлителях или выпадает в осадок в коммуникационных трубопроводах и технологических емкостях – соответственно, жидкие и плотные фусы, а также тонкодисперсная (преимущественно) часть, остающаяся в смоле, которая поступает на дальнейшую переработку – α_1 -фракция. Массовая доля этого последнего компонента, в зависимости от технологических факторов коксования угля и дешламации смолы, может составлять от 1 до 10-12 %.

Крупность основной массы фусов лежит в пределах от десятков микрон до нескольких миллиметров (хотя вместе с крупными частицами в осадок выпадают и тонкодисперсные – гл. обр. за счет агрегирования).

Что касается крупности частиц тонкодисперсной α_1 -фракции, то данные различных исследователей весьма противоречивы: интервалы колебаний размеров частиц составляют от 1-2 мкм [6, 7] до 0-125 мкм [8]. Достаточно широкий диапазон результатов объясняется в первую очередь тем, что во всех упомянутых исследованиях объектом

изучения служила α_1 -фракция, выделенная из исходной пробы. В основе методик подобного выделения лежит фильтрование смолы (в т.ч. под давлением), центрифугирование или экстракция. Выделенные осадки имеют вид плотной слежавшейся массы. Полученный осадок подвергается диспергированию (иногда с применением ультразвука [9, 10]), неоднократным промывкам растворителями и т.д. Это не может не привести к погрешностям при определении размеров частиц. Еще одним фактором, способным оказывать влияние на результат исследований, является неполное выделение из исследуемой смолы фузов, что, вероятно, и приводит к обнаружению в составе нерастворимых в хинолине веществ частиц крупностью до 60 мкм и более, неправильной формы и с выраженной пористой структурой – как, например, в работах [9, 10]. По мнению самих авторов полученные в результате применения подобных методик результаты не могут в полной мере давать представление об истинном размере частиц α_1 -фракции [7]. В этом плане более информативными представляются попытки изучения нерастворимых в хинолине веществ по методикам, не предусматривающим извлечение частиц – например, микроскопирование растворов смолы в хинолине [2, 11, 12].

Следует отдельно отметить тот факт, что все упомянутые методики чрезвычайно трудоемки, продолжительны, и требуют специального оборудования, не входящего в стандартное оснащение лабораторий коксохимических производств.

Анализ и обобщение данных по гранулометрическому составу α_1 -фракции каменноугольных смол, выполненных различными способами, позволяет прийти к следующим выводам [3]. Основная часть (85-95 %) твердой фазы смолы состоит из частиц размером менее 40 мкм с зольностью 1-2 %. Основное количество этих частиц представляют собой углеродистые высокомолекулярные соединения, образующиеся в

процессе парофазного пиролиза в подслое пространства коксовых печей. Частицы размером более 40 мкм составляют незначительную долю в твердой фазе смолы и зольность их находится в интервале 3,5-6,0 %. Зольность смолы в основном определяется массовой долей золы в частицах размером менее 40 мкм. Размеры основной массы частиц, нерастворимых в хинолине, в смолах разной степени пиролизованности при отсутствии нарушений ПТЭ в работе отделения дешламации колеблются от 0-7,0 до 0-20 мкм. Массовая доля α_1 -фракции в смоле определяется гл. обр. частицами крупностью 3-4 мкм.

В настоящей статье представлены результаты исследований, призванных уточнить влияние гранулометрического состава твердой дисперсной фазы на процессы дешламации и обеззоливания каменноугольной смолы для условий применения высокопроизводительной центрифуги непрерывного действия.

Для исследований использовали каменноугольную смолу следующей характеристики:

– плотность, кг/м ³	1215;
– влажность, %	11,8;
– рН водной вытяжки	8,85
– зольность, %	0,25;
– массовая доля, %, веществ, нерастворимых в:	
толуоле	11,3;
хинолине	6,5;
– вязкость (условная), °Э	2,26.

Для определения гранулометрического состава нами были наработаны препараты:

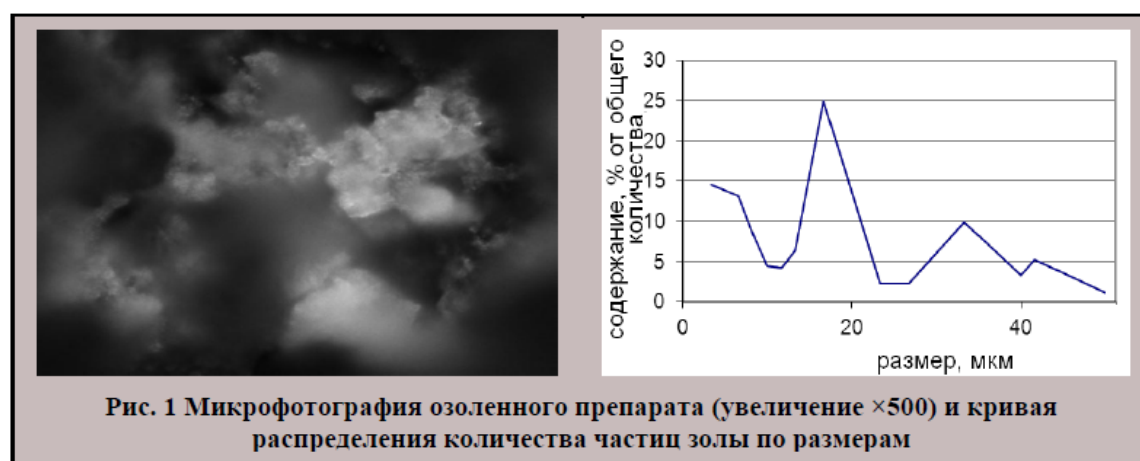
– α_1 -фракции, выделенной по стандартизированной методике определения массовой доли веществ, нерастворимых в хинолине, методом горячего фильтрования;

– озоленного остатка, полученного по стандартной методике определения зольности каменноугольной смолы (из осадка на фильтре после определения массовой доли веществ, нерастворимых в толуоле).

Из полученных препаратов были изготовлены аншлифы по ГОСТ 9414.2-93, которые исследовались на петрографическом комплексе Лео (основной аппарат – модульный микроскоп BX51/BX52) с использованием программы Lucia Vitrinite и двух воздушных (безиммерсионных) объективов – UM Plan FI 100 и UM Plan FI 50. Для

количественной оценки использовали метод точечного подсчета, применяемый в петрографии. Объем выборки составлял около 400 частиц.

На рис. 1 представлены наиболее характерный снимок частиц озоленного препарата и кривая их распределения по размерам.



Данные результаты носят иллюстративный характер, поскольку позволяют лишь косвенно оценить крупность зольной составляющей дисперсной фазы смолы. Исходя из способа получения препарата (на основе веществ, нерастворимых в толуоле), он представляет золуобразующие компоненты, входящие в состав не только твердодисперсной фазы. Кроме того, в процессе озоления (сжигания при температуре 800-820 °С) минеральные частицы вспучиваются и сплавляются, что существенным образом искажает их истинные размеры. Также остается неясным истинное фазовое состояние в исходной смоле золуобразующих компонентов.

Тем не менее, исследование озоленного остатка (ввиду его более высокой отражающей способности, чем у углеро-

дистых частиц) позволило нам отработать способ определения гранулометрического состава.

На рис. 2 приведены наиболее показательные фотографии частиц α_1 -фракции, а на рис. 3 – ее гранулометрический состав.

Следует отметить, что образование, показанное на рис. 2, а по внешнему виду соответствует описанному в работе [9] агрегату мелкодисперсных частиц на поверхности полый коксовой сферы, а агрегаты частиц α_1 -фракции на рис. 2, б сходны со снимками, представленными в работе [10].

Результаты определения гранулометрического состава показывают:

– отсутствие частиц крупностью более 20 мкм, что коррелирует с данными работ

[2, 11] и свидетельствует об эффективной работе механизированных осветлителей;

– форма кривой (наличие выраженного пика на уровне 3-4 мкм и характерный изгиб в левой ветви) распределения частиц по классам крупности также соответствует результатам исследований частиц α_1 -фракции в растворах смол в хинолине [2, 11], что свидетельствует

об информативности и адекватности метода, использованного нами в настоящей работе;

– основное количество частиц, нерастворимых в хинолине, по размерам не превышают 5 мкм;

– около 40 % частиц имеют размер около 3 мкм.



Полученные результаты хорошо согласуются с приведенными выше литературными данными [1] и могут быть использованы при оценке применимости конкретных конструкций промышленных центрифуг для выделения из смолы части веществ, нерастворимых в хинолине и предельной крупности частиц, поддающихся удалению в центробежном поле.

Имеющиеся литературные данные по применению промышленных трикантеров и декантеров (последние – это сходные по принципу действия но более простые центрифуги, предназначенные для разделения двухфазных дисперсных систем «жидкость – твердое») показывают, что подобным аппаратам свойственны достаточно жесткие

ограничения по крупности выделяемых частиц твердой дисперсной фазы – в частности, веществ, нерастворимых в хинолине. Так, например, в рекламных проспектах трикантеров [13] указывается, что при центрифугировании удаляется 95 % всех частиц более 71 мкм (частота вращения ротора 3250 об./мин, длина ротора – 1725 мм, диаметр ротора – 425 мм). При практической эксплуатации декантера на коксохимическом заводе «Дургапур Стил Планта» в Индии (диаметр ротора 110 мм, частота вращения – 3250 об./мин, производительность аппарата – 7 м³/час), обеспечивалось снижение содержания нерастворимых в хинолине веществ с 12,1 до 9,2 %. Частицы менее 10 мкм при центрифугировании не выделялись [14].

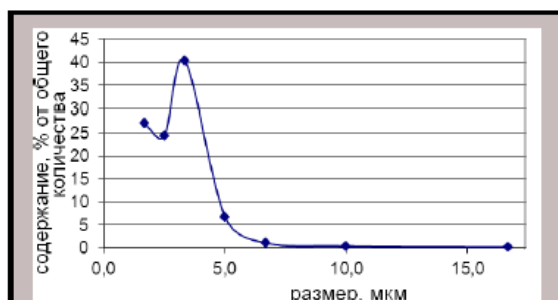


Рис. 3 Кривая распределения количества частиц α_1 -фракции по размерам

Глубина очистки смолы от нерастворимых в хинолине веществ в центробежном поле и предельные размеры удаляемых частиц зависят от следующих параметров:

- производительность центрифуги по смоле (чем она выше, тем меньше эффективность разделения);
- угловая скорость или частота вращения ротора (с повышением данного параметра увеличивается эффективность выделения более мелких классов частиц);
- вязкость дисперсионной среды (чем выше вязкость, тем больше гидравлическое

сопротивление движению частицы к периферии ротора);

– разница плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды (при прочих равных условиях эффективность разделения находится в прямой зависимости от значения этого показателя);

– толщина слоя смолы в роторе центрифуги (чем тоньше слой, тем меньший путь должна пройти выделяемая частица и тем выше эффективность выделения).

Численно взаимосвязь этих параметров работы шнековой центрифуги с диаметром выделяемых частиц может быть выражена уравнением [14] (следует, однако, помнить: уравнение выведено с допущением, что форма частиц приближена к шарообразной):

$$D = \sqrt{\frac{9Q \cdot \mu \cdot S}{(\rho - \rho_1) \cdot V \cdot l \cdot r}} \quad (1).$$

Ниже, в таблице представлены физический смысл переменных, входящих в уравнение (1), и их средние значения применительно к характеристикам и условиям работы трикантера Z5E-4/441в отделении дешламации КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог».

Параметры уравнения (1) применительно к условиям работы трикантера Z5E-4/441

Условное обозначение	Физический смысл	Размерность	Среднее значение
D	средний диаметр выделяемой частицы	м	$12,7 \times 10^{-6}$
Q	расход смолы на трикантер	м ³ /сек	0,0023
μ	вязкость смолы	кг/м ³ ×сек	0,035
S	толщина слоя смолы в центрифуге	м	0,232
ρ	плотность частиц дисперсной фазы	кг/м ³	1320
ρ_1	плотность дисперсионной среды (учитывая количество и свойства дисперсной фазы допустимо принять этот параметр равным плотности смолы)	кг/м ³	1215
V	объем смолы в центрифуге	м ³	0,195
l	угловая скорость вращения ротора	рад/сек	314
r	радиус ротора	м	0,512

Подстановка приведенных значений в уравнение (1) позволяет прийти к выводу, что для данных условий эксплуатации и для данной модели трикантера максимальный диаметр удаляемых частиц составляет 12-13 мкм (угловая скорость 314 рад/сек соответствует частоте вращения ротора, равной 3000 об/мин).

Очень важным фактором интенсификации извлечения частиц дисперсной фазы является температурный режим работы центрифуги – прежде всего, за счет зависимости вязкости дисперсионной среды от температуры в рабочем объеме ротора (t). Взаимосвязь этих показателей может быть выражена следующим уравнением [15]:

$$\lg(\mu \cdot 10^4) = 8,1996 - 2,9326 \times \lg t \quad (2).$$

На рис. 4 представлен график зависимости вязкости каменноугольной смолы от температуры.

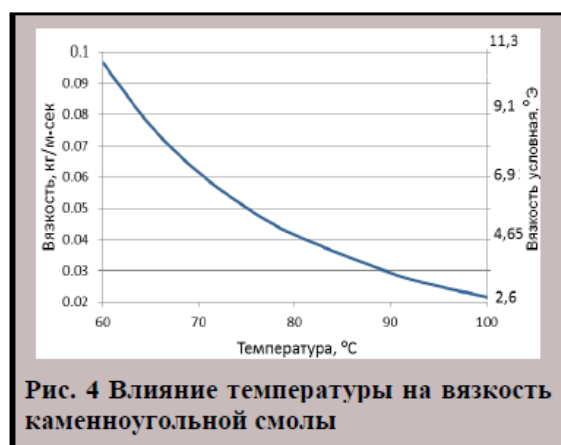


Рис. 4 Влияние температуры на вязкость каменноугольной смолы

Таким образом, поддержание максимальной температуры (в пределах эксплуатационных возможностей) дешламинируемой смолы обеспечивает увеличение эффективности разделения.

Глубина выделения нерастворимых в хинолине частиц зависит от их природы,

которая обуславливает их плотность. В таблице приведена плотность частиц, которая соответствует плотности фусов и данным по плотности нерастворимых в хинолине веществ [8]. Сходный результат показывают исследования, описанные в работе [16]: 1329-1418 кг/м³. Вероятно, в зависимости от технологических параметров процесса коксования угольной шихты (например, при увеличении глубины пиролиза паров углеводородов в подсводовом пространстве коксовой камеры) этот показатель может еще возрасти. Так например есть сведения [2], что плотность частиц нерастворимых в хинолине может достигать 1700 кг/м³, что способствовало бы эффективности их осаждения в центробежном поле.

На рис. 5 приведены графики зависимостей минимального диаметра выделяемых частиц от каждого из перечисленных параметров технологического режима трикантерования.

Расчеты показывают, что для выделения частиц α_1 -фракции диаметром $\geq 1,6$ мкм необходимо, например, снижение вязкости дисперсионной фазы (смолы) до 0,0005 кг/м·сек (0,955 °Э). Данное условие не может быть осуществлено только за счет нагрева, т.к. в этом случае значение температуры в роторе превысит как уровень, допустимый при эксплуатации трикантера, так и нормы ПТЭ, действующих в коксохимической подотрасли Украины.

Если говорить о частоте вращения ротора, то для выделения частиц упомянутого размера этот показатель должен составлять около 13000 об/мин., что значительно превышает возможности серийных промышленных центрифуг. При этом остальные параметры работы центрифуги (производительность и температура в роторе) должны находиться на предельно возможных уровнях (минимальной и максимальной соответственно).

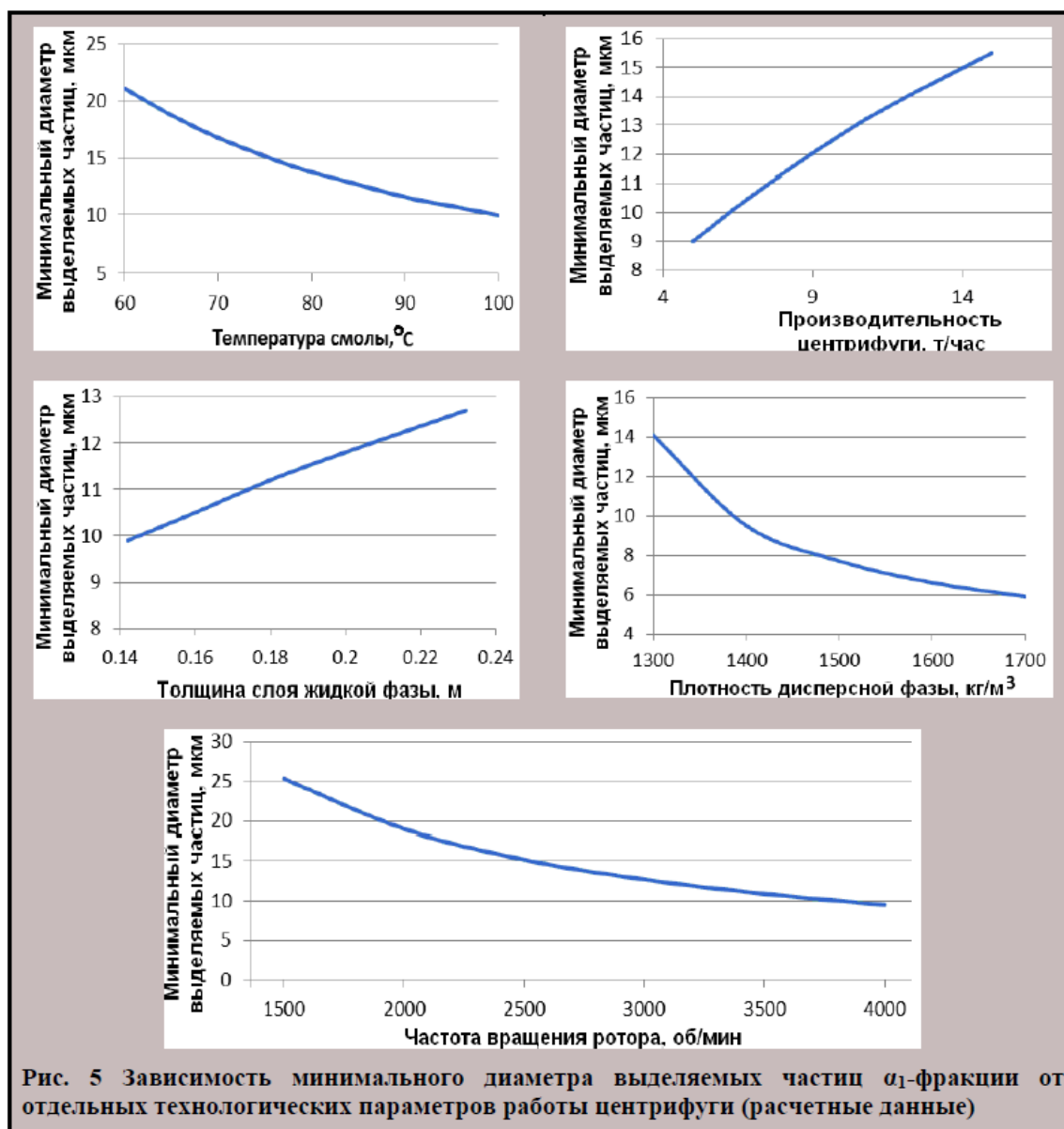


Рис. 5 Зависимость минимального диаметра выделяемых частиц α_1 -фракции от отдельных технологических параметров работы центрифуги (расчетные данные)

Из приведенных данных можно сделать следующие основные выводы:

- отработаны основы упрощенной методики определения гранулометрического состава нерастворимых в хинолине веществ;
- подтверждены данные литературных источников о том, что крупность основной

массы частиц α_1 -фракции не превышает 5-6 мкм:

- при центрифугировании высокополимеризованной каменноугольной смолы с использованием трикантерных шнековых центрифуг непрерывного действия типа Z5E-4/441 параметры оборудования не позволяют

осуществить выделение частиц крупностью менее 9-13 мкм, т.е. добиться кардинального снижения массовой доли нерастворимых в хинолине веществ;

– снижение содержания более мелко-дисперсных частиц в описанных выше условиях возможно только за счет их участия в образовании агрегатов, поведение которых в центробежном поле сходно с поведением более крупных частиц;

– вариантом интенсификации процесса может послужить снижение вязкости смолы за счет введения разбавителя.

Библиографический список

1. Гоголева Г.Я. Химия и технология переработки каменноугольной смолы / Г.Я.Гоголева, В.И.Щустиков – М.: Металлургия, 1992. – 256 с.
2. Питюлин И.Н. Научно-технологические основы создания каменноугольных углерод-содержащих материалов для крупногабаритных электродов / Игорь Наркиссович Питюлин. – Харьков: ИПЦ «Контраст», 2004. – 480 с.
3. Справочник коксохимика. Т. 3. Улавливание и переработка химических продуктов коксования [под ред. Ковалева Е.Т.]. – Харьков: ИД ИНЖЭК, 2009. – 450 с.
4. Ковалев Е.Т. Научные основы и технология переработки высококипящих фракций каменноугольной смолы с получением полициклических углеводородов / Евгений Тихонович Ковалев. – Харьков: Контраст, 2001. – 216 с.
5. Медведев К.П. Дисперсные системы каменноугольной смолы и их физико-химические свойства / К.П.Медведев, Э.Н.Кучерявый, Л.М.Харькина // Кокс и химия. – 1973. – № 3. – С. 28-31.
6. Rotovacek G.R. Estimating the concentration of secondary quinoline insolubles / Rotovacek George R. // Carbon. – 1986. – Vol. 24. – № 4. – P. 417-422.
7. Бабенко Э.М. Особенности состава каменноугольных пеков с различным содержанием нерастворимых в хинолине веществ / Э.М.Бабенко, В.М.Слепова, В.П.Балыкин // Сырьевые материалы электродного производства. Сб. научн. тр. НИИГрафит, ГОСНИИЭП. – М.: НИИГрафит, 1986. – С. 81-90.
8. Марков В.В. О получении каменноугольной смолы с низким содержанием веществ, нерастворимых в хинолине / В.В.Марков, В.М.Петропольская, Т.С.Батыева [и др.] // Кокс и химия. – 1984. – № 8. – С. 31-36.
9. Карпин Г.М. Изучение α_1 -фракции каменноугольной смолы методом оптической микроскопии / Г.М.Карпин, Т.М.Тесаловская, А.Н.Решетко [и др.] // Кокс и химия. – 1987. – № 5. – С. 32-34.
10. Тесаловская Т.М. Исследование свойств α - и α_1 -фракции смол и пеков / Т.М.Тесаловская, Г.М.Карпин, Е.И.Андрейков [и др.] // Кокс и химия. – 1987. – № 10. – С. 32-36.
11. Чешко Ф.Ф. Методика оценки гранулометрического состава α_1 -фракции каменноугольной смолы / Ф.Ф.Чешко, И.Н.Питюлин, А.И.Пырин [и др.] // Углехимический журнал. – 1995. – № 1-2. – С. 53-56.
12. Cheshko F. Microscopic Study of the Coal Tar Carbonaceous Dispersed Phase / Fedir Cheshko // Chemistry & Chemical Technology. – 2011. – № 5(3). – С. 355-362.
13. Декантерные центрифуги в коксохимии // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.ost-group.com.ua.
14. Barman P.K. Limitation of centrifugal decantation for improving quality of coke oven tars in sail plants / P.K.Barman // The coke oven manager year book. – P. 170-176. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.coke-oven-managers.org/PDFs/barman_2001.pdf.
15. Привалов В.Е. Каменноугольный пек. Производство, переработка, применение /

В.Е.Привалов, М.А.Степаненко. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.

16. Чешко Федір Федорович. Дослідження та розробка способів спрямованого формування властивостей кам'яновугільних пеків різного призначення: автореф. дис. на

здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.07 «Хімічна технологія палива» /Федір Федорович Чешко. – Харків, 1997. – 24 с.

Рукопись поступила в редакцию 11.10.2011

