

ОЦЕНКА СООТНОШЕНИЯ ВЫХОДА КОНДЕНСАТОВ СМОЛ ГАЗОСБОРНИКОВОГО И ХОЛОДИЛЬНИКОВОГО ЦИКЛОВ© А.А. Пастернак¹

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

Л.П. Банников², В.П. Белонощенко³

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

Н.П. Скрипченко⁴

ЧАО «Авдеевский коксохимический завод», 86066, г. Авдеевка, проезд Индустриальный, 1, 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.com³Белонощенко Николай Павлович, ст. научн. сотрудник, e-mail: xo@ukhin.org.ua⁴Скрипченко Николай Павлович, канд. техн. наук, нач. техн. отдела, e-mail: Nikolaj.Skripchenko@akhz.com.ua

Оценка количества конденсатов, образующихся в различных точках газового тракта является важным, но трудно определяемым параметром работы химического крыла коксохимического производства. Для определения количества сконденсировавшихся водяных паров известны и широко применяются специальные расчетные методики. Оценить количество конденсирующейся каменноугольной смолы труднее из-за сложности ее компонентного состава, в который входит значительное количество неидентифицированных соединений. В данной статье изложен подход к вычислению условной молекулярной массы каменноугольной смолы, основанный на содержании нафталина в жидкой смоле и в газовой фазе в состоянии равновесия. Расчетное значение молекулярной массы позволяет определить общую концентрацию компонентов каменноугольной смолы в газовой фазе. Таким образом, зная выход смолы при коксовании, можно рассчитать соотношение конденсатов смол газосборникового и холодильникового циклов.

Ключевые слова: каменноугольная смола, нафталин, закон Генри, молекулярная масса, газосборниковый и холодильниковый циклы.



Современное отделение конденсации и охлаждения коксового газа обеспечивает необходимые условия для последующего эффективного извлечения из парогазовой фазы химических продуктов коксования, и, в определенной степени, позволяет корректировать качество вырабатываемой смолы и избыточной надсмольной воды. Изменения угольной сырьевой базы и условий коксования в настоящее время на ряде предприятий Украины требуют повышения степени пиролизованности каменноугольной смолы, поступающей на производство электродного пека. Одним из путей «утяжеления» фракционируемой смолы может быть переработка только смолы газосборникового цикла. В настоящее время на ЧАО «АКХЗ» происходит накопление опыта получения электродного пека марки «В» из каменноугольной смолы газосборникового цикла ЦУ № 1.

Для этого необходима точная количественная оценка ресурсов смолы газосборникового цикла (далее – «тяжелой»), как впрочем, и холодильниковой смолы (далее – «легкой»). Кроме того, разделение смол по вышеназванным циклам определяет их способность растворения нафталиновых отложений в межтрубном пространстве ПГХ промывной жидкостью. Соотношение легкой и тяжелой смол особенно важно для нормального отстаивания смолы, так как на практике используют смешивание этих смол для понижения вязкости и улучшения эффективности процесса. Кроме того, количество легкой смолы может влиять также на содержание смолистых веществ в избыточной воде, выводимой на переработку в аммиачные колонны.

В литературе приводятся различные данные по фактическому распределению смолы между газосборниковым и холодильниковым циклом: от 50/50 до 70/30 соответственно [1-3]. По результатам обследований коксохимических предприятий РФ, выполненных под руководством В.Г. Назарова, в газосборнике выделяется от 61,6 до 81,4 % от общего количества каменноугольной смолы [4].

Логично предположить, что количественное соотношение легкой и тяжелой смол зависит от термических и гидравлических условий их формирования в камере коксования и от температурного режима газосборника и ПГХ. По данным [5], содержание смолы в коксовом газе (г/м^3) после газосборника описывается эмпирическим уравнением:

$$G_1 = 46 \times t_1^2 \times 10^{-4} + 0.4876 \times t_1 - 44,04 \quad (1),$$

а после ПГХ:

$$G_1 = 0,0071 \times t_2^2 + 0.4414 \times t_2 + 8,4 \quad (2),$$

где t_1 и t_2 – соответственно температуры газа после газосборника и ПГХ.

Приведенные в [5] зависимости позволяют определить долю газосборниковой смолы в конденсате при заданной температуре конденсации. Так, на рис. 1 [5] представлена линейная зависимость доли смолы, сконденсировавшейся в газосборнике, от температуры в нем для следующих условий: выход смолы – 3,0 % по массе, выход газа – 330 $\text{м}^3/\text{т}$ шихты, температура газа после ПГХ – 26 °С. Точками представлена полиномиальная зависимость, полученная по методу, приведенному ниже.

Зависимость [5] не учитывает свойства конденсирующейся смолы, например, смола более высокой степени пиролиза будет конденсироваться преимущественно в газосборнике. Более легкая смола, напротив, увеличит долю холодильникового цикла.

Более точной оценкой распределения смол между циклами представляется расчет на основе парциального давления паров смолы. Впрочем, поставленная задача существенно усложняется присутствием в коксовом газе аэрозолей. При охлаждении коксового газа, выходящего из камеры коксования, первоначально в результате спонтанной конденсации паров углеводородов образуется смоляной туман. При коалесценции мелких капель тумана образуются более крупные, которые и формируют конденсат смолы газосборникового цикла. Считается, что капли смолы размером 0,2-7,0 $\mu\text{м}$ уносятся из газосборника далее по газовому тракту, количество аэрозольной смолы при этом составляет 15-30 % от выхода общей смолы [4]. Таким образом, следует вносить поправку на унос аэрозолей из газосборникового цикла, или определять их содержание аналитическими методами.

Относительные доли газосборниковой и холодильниковой смол могут быть вычислены по содержанию паровой смеси ароматических углеводородов при соответствующей температуре и по обобщенной характеристике их состава. Такой характеристикой является условная молекулярная масса.

Содержание паров смолы X , (кг/кг газа) в таком случае равно [6]:

$$X = \frac{M_n}{M_T} \times \frac{P_n}{P - P_n} \quad (3),$$

где: P_n , P – парциальное давление паров смолы и общее давление газа; M_T , M_n – молекулярная масса паров смолы и газа.

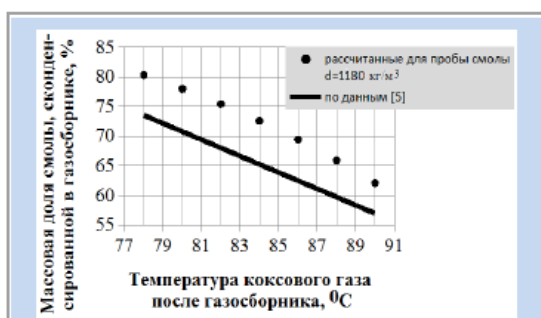


Рис. 1 Расчетная доля сконденсированной смолы в зависимости от температуры газа после газосборника

Для упрощения определения P_{II} и M_{II} в работе [7] применили параметры модельных веществ (антрацена и карбазола). Давление паров этих соединений при температуре ниже 100 °C определено экспериментально. Однако такой подход дает явно заниженное содержание смолистых веществ в коксовом газе. Поэтому для расчетов воспользовались выражением, приведенным в [6] для определения упругости паров компонентов смолы в зависимости от их молекулярной массы:

$$P = \alpha \exp(-\beta \times M^{\gamma} / T) \quad (4)$$

где: P – упругость паров смолы, атм; M – средняя молекулярная масса смолы; T – температура, К; α , β , γ – коэффициенты уравнения.

Коэффициенты могут быть выбраны согласно имеющимся литературным данным, табл. 1 [6].

Таблица 1

Авторы, годы публикаций	α	β	γ
Suuberg (1979)	123000	236	0,654
Suuberg (1985)	5765	255	0,586
Niksa (1988)	70,1	1,6	1,0
Niksa, Kerstein (1991)	300000	200	0,6
Fletcher (1992)	87060	299	0,59
Oh (1989)	623000	561	0,474
Скорректированы в данной работе*	623000	232	0,6

*-подбором по уравнению (4) для условий табл. 2, при выходе смолы 3% и выходе коксового газа 330 м³/т шихты

В связи с значительными расхождениями эмпирических данных коэффициентов уравнения (4), нами были выполнены соответствующая корректировка значений α , β и γ . Новые коэффициенты уравнения (4) отвечают принятым условиям расчета: концентрация паров смолы до газосборника 90,9 г/м³; молекулярная масса смолы – 279-311 а.е.м.; температура 35-90 °C

Уравнение (4) сходно с уравнением Клайперона-Клаузиуса и основано на предположении, что теплота испарения компонента пропорциональна его молекулярной массе.

Молекулярная масса смолы является условным понятием, и ее величина варьируется в зависимости от методов определения. Наиболее часто для определения молекулярной массы каменноугольной смолы пользуются вискозиметрией, осмометрией и расчетным методом на основании закона Рауля [8].

Для определения молекулярной массы смолы мы воспользовались классическими газовыми законами, касающимися парциального давления нафталина над его раствором в жидкой смоле. Такой подход представляется наиболее практичным, так как содержание наф-

талина в смоле и в коксовом газе является контролируемым параметром технологического процесса. К слову, расчеты молекулярной массы смолы на основе закона Рауля применены к системе «вода – смола» [8]. Для условий конденсации смолы в газосборнике и ПГХ система «нафталин – смола» представляется предпочтительней, так как содержание нафталина в ней составляет самую значительную долю.

По данным [9], для растворов нафталина в маслах приемлемо применение закона Генри. Следовательно, с определенной степенью приближения возможно также и его применение к смоле (как к смеси масел). Известны [7, 10] зависимости растворимости нафталина в маслах от температуры, а также от упругости паров для чистого нафталина, приведенные в преобразованном виде (для интервала температур $0 \leq t \leq 80,27$ °C):

$$x'_n = e^a \quad (5)$$

$$p'_n = e^b \quad (6)$$

где x'_n – предельное содержание растворенного нафталина в углеводородном растворителе при данной температуре t , мольные доли; p'_n – упругость паров над

чистым нафталином при t , mm Hg; a , b – константы, зависящие от температуры:

$$a = 6,56875 - \frac{2320,0805}{273+t} \quad (7),$$

$$b = \frac{13,3778 \times (t - 50,0569)}{118,39+t} \quad (8).$$

Максимальная концентрация парообразного нафталина в коксовом газе при данной температуре имеет место в случае присутствия в нем дисперсных частиц (сублимата) нафталина, либо в случае наличия растворенного нафталина в дисперсных смолистых примесях в количествах, соответствующих пределу растворимости его в смоле при температуре газа. Такое состояние газодисперсной системы, с точки зрения фазового распределения нафталина, имеет место при охлаждении коксового газа в первичных газовых холодильниках. Содержание парообразного нафталина в газе в таком случае принято рассчитывать по формуле [11]:

$$c_1 = \frac{100 \times 1000 \times M_n \times P_t}{760 \times 22,4} \times \frac{273}{273+t}, \text{ г/100 м}^3 \text{ газа} \quad (9),$$

где P_t – упругость насыщенных паров нафталина при температуре t , mm Hg; M_n – молекулярная масса нафталина, равная 128,16 кг/моль; t – температура газа, С.

Согласно закону Генри, в состоянии фазового равновесия парциальное давление распределяемого компонента (нафталина) в газовой фазе над раствором нафталина в смоле будет равно (для идеальных систем):

$$P_n = x_n \times E = y_n \times P \quad (10),$$

где x_n , y_n – равновесное содержание нафталина соответственно в жидкой и газовой фазе, мольные доли; P – общее давление газовой смеси над смолой, mm Hg; E – коэффициент пропорциональности (константа Генри).

В соответствии с уравнением (9), взаимозависимость равновесного содержания нафталина в газовой фазе ($C_{гг}$) и равновесного давления его паров над смолой (равного парциальному давлению его паров в газе) может быть выражена следующей формулой:

$$C_{гг} = \frac{K_0 \times P_n}{273+t}, \text{ г/м}^3 \quad (11),$$

где P_n – равновесное давление нафталина над смолой, содержащей x_n мольных долей растворенного нафталина, равное парциальному давлению его паров в газе, содержащем y_n мольных долей паров нафталина, mm Hg; t_n – температура газовой и жидкой фазы в условиях равновесия, С; K_0 – постоянная для данных условий величина, равная:

$$K_0 = \frac{1000 \times M_n}{R} = \frac{1000 \times 128,16}{62,36} = 2055 \text{ г} \times \text{С/мм рт ст} \times \text{м}^3 \quad (12).$$

Из уравнений (10) и (11) получаем:

$$y_n = \frac{P_n}{P} = x_n \frac{E}{K_0 \times P} = C_{гг} \quad (13).$$

Содержание растворенного нафталина в жидкой фазе определяется следующей зависимостью, включающей содержание нафталина в смоле ($C_{нж}$, % по массе), а также молекулярные массы смолы (M_n) и нафталина (M_n):

$$x_n = \frac{K_1 \times C_{нж}}{K_2 + C_{нж}} = \frac{M_n}{M_n + K} \quad (14),$$

где:

$$K_1 = \frac{M_n}{M_n - M_n} \quad (15),$$

$$K_2 = \frac{100 \times M_n}{M_n - M_n} \quad (16),$$

$$K = \frac{M_n(100 - C_{нж})}{C_{нж}} \quad (17).$$

Воспользовавшись зависимостью (10), а также приняв условие, что при постоянной температуре и изменении содержания нафталина в смоле в пределах $0 \leq x_n \leq x'_n$, равновесное давление паров этого вещества над смолой изменяется в пределах $0 \leq P_n \leq P'_n$, причем, соотношение их сохраняется постоянным, и с учетом (5) и (6) составляет:

$$E = \frac{P_n}{x_n} = \frac{P'_n}{x'_n} = e^z \quad (18),$$

где величина z является функцией температуры (см. (7) и (8)):

$$z = b - a \quad (19).$$

Таким образом, при известных значениях температуры t_n , а также равновесных содержаний нафталина в газовой ($c_{гг}$, г/м³) и жидкой ($c_{нж}$, % по массе) фазах по формуле (18) может быть определено значение величины E , затем из равенства (13) определяется значение величины x_n , на основе которого с использованием выражений (14) и (17) определяется условное значение молекулярной массы растворителя M_n :

$$M_n = \frac{x_n \times K}{1 - x_n} \quad (20).$$

По приведенной методике, пользуясь экспериментальными данными [12] по равновесному содержанию нафталина в парах над смолой газосборникового цикла (плотность обезвоженной смолы 1180 кг/м³), рассчитали величину молекулярной массы для каждого соотношения $c_{нж}$ и $c_{гг}$. Результаты расчета приведены в табл. 2.

Приведенные в табл. 2 значения условной молекулярной массы смолы относятся к ее углеводородной части без учета содержания нафталина. Из массива данных табл. 2, можно выделить область относительно близких значений молекулярной массы при разных температурах. Такая область соответствует содержанию нафталина в смоле 7,6 % и молекулярной массе смолы 323-335 а.е.м (среднее – 329).

Следует помнить, что молекулярная масса, рассчитанная на основании закона Генри, не должна иметь разные значения при разных температурах, так как состав такой системы (нафталин + смола) остается почти постоянным. Принимая во внимание, что молекулярная масса для разных температур примерно постоянна именно при содержании нафталина 7,6%, логично предположить, что такое содержание нафталина соответствует его концентрации в отобранной пробе газосборниковой смолы. Все остальные эксперименты в работе [12], вероятно, проводились препарированием смесей. Для расчета молекулярной массы смолы $M_{гг}$ с учетом

содержания нафталина следует воспользоваться формулой:

$$M_{\text{ус}} = \frac{100 \times M_{\text{n}} \times M_{\text{n}}}{100 \times M_{\text{n}} + C_{\text{нж}}(M_{\text{n}} - M_{\text{n}})} \quad (21).$$

Таблица 2

Содержание нафталина в смоле, $C_{\text{нж}}$, %	Равновесное содержание нафталина в парогазовой фазе ($C_{\text{нж}}$) и расчетная молекулярная масса смолы (M_{n}) при температуре					
	35 °С		40 °С		45 °С	
	$C_{\text{нж}}$, г/м ³	M_{n}	$C_{\text{нж}}$, г/м ³	M_{n}	$C_{\text{нж}}$, г/м ³	M_{n}
2,73	0,38	401	0,50	379	0,59	327
4,99	0,57	336	0,83	355	0,98	304
10,05	1,03	321	1,43	322	2,16	371
12,61	1,31	343	1,85	351	2,60	401
15,03	1,58	366	2,13	351	3,05	382
17,31	1,78	372	2,49	378	3,56	413

Значения условной молекулярной массы смолы, полученные на основе приведенных выше расчетов, находятся в пределах 279-379 а.е.м (рис. 2), что входит в интервал данных для каменноугольных смол, определяемых другими экспериментальными методами [8].

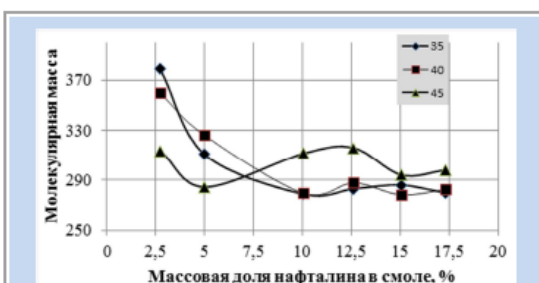


Рис. 2 Расчетные значения молекулярной массы смолы при 35, 40 и 45 °С по экспериментальным данным [12]

Результаты определения молекулярной массы для температуры 35 и 40 °С удовлетворительно совпадают. Таким образом, по данному образцу смолы (плотность – 1180 кг/м³) молекулярную массу газосборниковой смолы с массовой долей нафталина 7,6 % для последующих расчетов можно принять $M_{\text{см}} \approx 290$ а.е.м.

Таким образом, предлагается следующая методика оценки соотношения легкой и тяжелой смол:

- определение по формуле (4) парциального давления паров компонентов смолы в зависимости от температуры и рассчитанной молекулярной массы смолы;
- расчет содержания паров смолы X в коксовом газе, (кг/кг газа) по формуле (3) с учетом температуры и молекулярной массы;
- расчет доли газосборниковой смолы на основе данных по выходу смолы и коксового газа в текущих условиях.

Коксовый газ, поступающий в газосборник, содержит 65-125 г/м³ смолы [13]. Для усредненных значений выхода смолы и коксового газа от массы коксуемой шихты (соответственно 3 % и 330 м³/т) концентрация смолы в газе составит 90,9 г/м³. Для приведенных диапазонов концентрации смолы, нормального температурного режима газосборника и в пределах значений молекулярной массы 279-311 а.е.м, коэффициенты в табл. 1 нами скорректированы. Результаты расчета доли газосборниковой смолы приведены на рис. 1. Выполненные на ЧАО «АКХЗ» замеры фактического количества газосборниковой и холодильниковой смол показали их массовое соотношение 73/27.

Выводы

Предложен подход к определению молекулярной массы каменноугольной смолы на основе закона Генри, а именно по концентрации основного компонента (нафталина) и с учетом равновесной концентрации нафталина в газовой фазе. Согласно полученным выражениям, снижение концентрации нафталина в смоле способствует повышению молекулярной массы, причем даже без учета разбавления смолы нафталеном.

Условное значение усредненной молекулярной массы позволяет рассчитать парциальное давление паров компонентов смолы в зависимости от температуры, что может быть использовано для определения количества смоляного конденсата в различных точках газового тракта и аппаратуры.

Данный подход может быть использован при расчете количества смолы, необходимой для растворения заданных количеств нафталина, например, на верхних секциях ПГХ

Библиографический список

1. Кауфман А.А. Технология коксохимического производства / А.А. Кауфман, Г.Д. Харлампович. – Екатеринбург: ВУХИИ НКА, 2005. – 288 с.

2. Медведев К.П. Исследование эффективности новой схемы отстоя каменноугольной смолы / К.П. Медведев, В.Е. Привалов // Кокс и химия. – 1971. – № 11. – С. 40-43.
3. Ковалев Е.Т. О производстве смолы каменноугольной марки А / Е.Т. Ковалев, В.М. Зайченко, И.И. Збыковский, П.И. Вовк, В.Я. Нехаенко // Кокс и химия. – 1987. – № 1. – С. 50-51.
4. Назаров В.Г. Научные основы процессов очистки коксового газа от нафталина и смолистых веществ в отделении первичного охлаждения и конденсации / В.Г. Назаров // Кокс и химия. – 2016. – № 6. – С. 19-31.
5. Саранчук В.И. Влияние температурного режима газосборника коксовых печей на работу первичных газовых холодильников / В.И. Саранчук, В.М. Луганский // Кокс и химия. – 2003. – № 4. – С. 9-12.
6. Suuberg E.M. Vapor pressures and heats of vaporization of primary coal tars. / E.M. Suuberg, V. Oja // Quarterly technical progress report, July 1 – September 30. – 1995 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.osti.gov/servlets/purl/774960.
7. Назаров В.Г. Давление насыщенных паров некоторых продуктов переработки каменноугольной смолы / В.Г. Назаров, Н.А. Четверикова, Г.Д. Харлампович // Вопросы технологии улавливания и переработки продуктов коксования. – Вып. 5. – 1976. – С. 55-59.
8. Brown D.G. Raoult law-based method for determination of coal tar average molecular weight / D.G. Brown, L. Gupta, H.K. Moo-Young, A.J. Coleman // Environmental Toxicology and Chemistry. – Vol. 24. – № 8. – 2005. – P. 1886-1892.
9. Справочник коксохимика. В 6-ти томах. Том 3. Улавливание и переработка химических продуктов коксования [Под ред. Е.Т. Ковалева]. – Харьков: ИД «ИНЖЭК», 2009. – 450 с.
10. Справочник коксохимика. В 6-ти томах. Том 3. Улавливание и переработка химических продуктов коксования [Под ред. А.К. Шелкова]. – М.: Металлургия, 1966. – 391 с.
11. Михайлов Н.Ф. К вопросу о концентрации насыщения нафталина в коксовом газе / Н.Ф. Михайлов, В.М. Зайченко, Л.П. Коломиец // Кокс и химия. – 1969. – № 12. – С. 26-28.
12. Михайлов Н.Ф. Изучение равновесия «жидкость-пар» в системе «нафталин-газосборниковая смола» / Н.Ф. Михайлов, В.М. Зайченко, З.С. Гончарова // Вопросы технологии улавливания и переработки продуктов коксования. Тематический отраслевой сборник. – 1976. – № 5. – С. 14-18.
13. Руководство к коксованию. В 2-х томах. Том 2. [Под ред. О. Гросскинского]. – М.: Металлургия, 1966. – 607 с.

Рукопись поступила в редакцию 27.09.2016

EVALUATION OF YIELD OF COAL TARS FROM COLLECTING MAIN AND PRIMARY COOLER CYCLES

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

Estimating the amount of condensate at different points in the coke oven gas path is important, but it is difficult to specify the parameters. Amount of water condensate are easy calculated, despite of condensing coal tar due to its multi-component composition, containing most of the unidentified compounds. The article describes an approach to the calculation of apparent molecular weight of coal tar on the base naphthalene content in the coal tar and in the gas phase at equilibrium. Calculated coal tar molecular weight is useful to determine the tar concentration in the coke oven gas path. Knowing the coal tar yield during coking, one can calculate the ratio of tar condensates from collecting main and primary cooler cycles.

Keywords: coal tar, naphthalene, Henry's law, the molecular weight, collecting main and primary cooler cycles.