



МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA

(11) 120022

(13) U

(51) МПК

C10B 43/08 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2017 02062**

(22) Дата подання заявки: **03.03.2017**

(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **25.10.2017**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **25.10.2017, Бюл.№ 20**

(72) Винахідник(и):

**Пастернак Олександр Олександрович
(UA),
Банніков Леонід Петрович (UA),
Ковальов Євген Тихонович (UA),
Скрипченко Микола Павлович (UA),
Нестеренко Сергій Вікторович (UA)**

(73) Власник(и):

**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ МІСЬКОГО
ГОСПОДАРСТВА ІМЕНІ О.М. БЕКЕТОВА,
вул. Маршала Бажанова, 17, м. Харків,
61002 (UA)**

(54) СМОЛОКОНДЕНСАТНА ЕМУЛЬСІЯ ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ ОРГАНІЧНИХ ВІДКЛАДЕНЬ ТРАНСПОРТУ КОКСОВОГО ГАЗУ З ТЕПЛОБІМІННОЇ ПОВЕРХНІ

(57) Реферат:

Смоло-конденсатна емульсія для видалення органічних відкладень транспорту коксового газу з теплообмінних поверхонь містить кам'яновугільну смолу або її фракцію, емульгатор - продукт лужної обробки поглинальної фракції кам'яновугільної смоли та конденсат коксового газу.

UA 120022 U

Запропонована корисна модель належить до виробництва коксу, переважно до складів та способів очистки теплообмінного обладнання від органічних відкладень транспорту коксового газу.

Найбільш близьким аналогом є відомі способи боротьби з органічними відкладеннями, використання промивки обладнання гарячими рідинами кам'яновугільної смоли або її фракції та аміачної води [1, 2].

Недоліками даних складів є низька розчинна спроможність органічних відкладень на основі кам'яновугільної смоли. Крім того, кам'яновугільна смола при охолодженні густіє і може утворювати власні відкладення, наприклад при промивці холодильників з горизонтальними трубами. Використання поглинальної або фенольної фракцій економічно дуже дороге, що пов'язано з малим ресурсом їх виробництва.

Задачею запропонованої корисної моделі є підвищення ефективності видалення відкладень за рахунок підбору ефективного розчинника на основі кам'яновугільної смоли або її фракцій та способу його реалізації.

Найбільш близькими за технічною суттю є засіб підготовки складу розчинника та його спосіб використання [3], у якому як розчинник використовують смолоконденсатну суміш надсмольної води та 3-7 % об. кам'яновугільної смоли, що включає 25-30 об. % легкої смоли, яка виділяється в газових холодильниках та газодувках.

Недоліком даного складу розчинника є низька ефективність промивки, що зумовлена неоднорідністю промивної рідини, а також утворення згустків смоли, які забивають міжтрубний простір апаратів. Крім того, дана промивна рідина малоефективна для видалення нафталінових відкладень, тому її застосування потребує багато часу на промивку обладнання. По своєму хімічному складу ця рідина являє собою грубу механічну суміш кам'яновугільної смоли в надсмольній воді.

Поставлена задача вирішується тим, що смолоконденсатна емульсія для видалення органічних відкладень транспорту коксового газу з теплообмінних поверхонь, що містить кам'яновугільну смолу або її фракцію, згідно з корисною моделлю, додатково містить емульгатор - продукт лужної обробки поглинальної фракції кам'яновугільної смоли та конденсат коксового газу при наступному співвідношенні компонентів, мас., %:

продукт лужної обробки	
поглинальної фракції	
кам'яновугільної смоли	0,5-4,0
кам'яновугільна смола або її	
фракція	10-40
конденсат коксового газу	до 100.

Згідно з корисною моделлю, емульгатор - продукт лужної обробки поглинальної фракції кам'яновугільної смоли містить вільний луг (гідроксид натрію), феноляти натрію, нефенольні домішки та воду при співвідношенні компонентів, мас., %:

вільний луг (гідроксид натрію)	1-5
феноляти натрію	10-25
не фенольні домішки	20-40
вода	до 100.

Технічний результат використання розробленого складу розчинника є в тому, що утворена промивна рідина є однорідною речовиною і має малу в'язкість. По своєму хімічному складу ця рідина належить до емульсій прямого типу "масло-вода" (М/В, частки смоли розміром у 20-40 мкм рівномірно розподілені в воді і стабілізовані органічними поверхнево-активними речовинами). Використання цієї рідини як промивної зумовлює ефективне та оперативне видалення органічних та нафталінових відкладень з теплообмінних поверхонь, що збільшує теплообмін та продуктивність технологічного обладнання. Експериментально показано, що використання продукту лужної обробки поглинальної фракції кам'яновугільної смоли як емульгатора є ефективним завдяки присутності високомолекулярних фенолів та піридинових основ з високою поверхневою активністю [4].

Високу ефективність запропонованої емульсії можна пояснити тим, що емульгатор проявляє поверхнево-активні властивості за рахунок адсорбції фенольних масел та піридинових основ, які містяться в фенолятах на між фазній межі М/В [5]. Необхідно відмітити, що при введенні запропонованої добавки у склад смоли у кількостях 0.5-10 % мас. вона ефективно стабілізує емульсію М/В. Ефективне видалення органічних відкладень залежить від їх солюбілізації і переходу в розчинений стан, та стан, який є диспергованим.

Визначення ефективності видалення органічних відкладень проводили експериментальним методом на спеціально виготовленій установці для виміру швидкості розчинення органічних

відкладень (так, як органічні відкладення приблизно на 98 % складаються із нафталіну, тому всі експерименти були проведені на зразках нафталіну марки ХЧ.). Установка зібрана на базі лабораторних аналітичних ваг, до коромисла яких для зважувального зразка підвісили зразок нафталіну. Цей зразок масою 2 г занурювали в термостатовану ємність з дослідною промивною рідиною, масою 25 г. Втрата ваги зразка нафталіну є мірою розчинної здатності дослідної рідини.

Для приготування емульсії "вода в смолі" застосовували механічну мішалку з числом оборотів 600 хв⁻¹. Час перемішування становив 10 хв., температура смоли, яку емульгували становила 70 °С, температура розчину феноляту 60 °С. В результаті підбору концентрацій реагентів з максимально можливою кількістю смоли і мінімально можливою концентрацією емульгатора визначили стабільність емульсії. Результати представлені в табл. 1, 2.

Таблиця 1

Характеристика одержаних прямих емульсій

Рецептура	Вміст води, %	Вміст смоли, мас. %	Вміст розчину феноляту натрію, мас. %, %	Час життя емульсії, хв.	Стабільність емульсії
1	59,5	40	0,5	1	нестабільна
2	59	40	1	3	нестабільна
3	57	40	3	20	нестабільна
4	55	40	5	>40	стабільна

Таблиця 2

Розчинна здатність емульсій

Рецептура	Вміст води, мас. %, %	Вміст смоли, мас. %, %	Вміст розчину феноляту натрію мас. %, %	Приріст нафталіну у емульсії, мас. %, %
1	92	5	3	0,8
2	87	10	3	1,3
3	77	20	3	2,4
4	57	40	3	4,4
5	47	50	3	4,25

Тип отриманої емульсії визначали як візуально, по високій рухливості суміші, так і на мікроскопі Неофот, що наведено на фіг. 1, де а - розчин фенолятів, б - штучна пряма емульсія, в - зворотна емульсія. Таким чином, на основі аналізу даних табл. 1. можна зробити висновок, що оптимальна кількість розчину феноляту натрію, % мас. становить 0,5-4, % мас. Збільшення кількості феноляту натрію призводить до утворення дуже стійких емульсій, що не є допустимим, так, як веде до ускладнення технології переробки кам'яновугільної смоли. Недостатня кількість емульгатора приводе до швидкого розділення суміші і неефективної промивки. Виходячи з даних табл. 2, витікає, що оптимальна кількість кам'яновугільної смоли в емульсії становить 10-40 % мас. Підвищення вмісту смоли до 50 % мас. приводе до погіршення поглинання нафталіну. Зниження вмісту смоли до 5 % мас. приводе також до погіршення поглинання нафталіну. Таким чином на основі даних табл. 2 можна зробити висновок, що оптимальна кількість смоли в емульсії становить 10-40 % мас. У результаті одержали емульсію прямого типу (М/В), що визначили мікроскопічними дослідженнями на мікроскопі Неофот. Розчин фенолятів також може бути віднесений до емульсії прямого типу. Для порівняння наведено знімок зворотної емульсії вода в смолі, отриманої при відборі проби з механізованого освітлювача.

Визначення динаміки розчинення нафталіну промивними розчинами проводили на спеціально виготовленій установці для визначення швидкості розчинення нафталіну ваговим методом.

Досліджувалися проби кам'яновугільної смоли, як стандартного розчинника нафталіну - кам'яновугільної смоли, водного розчину фенолятів, емульсії № 4 типу "смола в воді" за рецептурою (табл. 2). Результати експериментів наведені на фіг. 2.

Результати показують, що водний розчин чистого феноляту натрію не розчиняє нафталін, хоча і є емульсією прямого типу. Найкращим розчинником нафталіну є кам'яновугільна смола, отриманий зразок прямої емульсії має проміжну здатність до розчинення органічних відкладень.

Експерименти показали, що розчинююча здатність прямої емульсії в порівнянні з чистою смолою погіршується, швидкість розчинення нафталіну при 50 °С знижується з 11,2 мг/хв для смоли до 2,9 мг/хв для емульсії (в $\approx 3,9$ рази). При 60 °С швидкість розчинення нафталіну емульсією приблизно така ж, як і для смоли при 50 °С. Однак, ці висновки справедливі в перерахунку на всю масу рідини, а не на її органічну частину. При одній і тій же температурі 50 °С в смолі знаходиться приблизно вдвічі більше розчинника (власне смоли), ніж в емульсії (40 %). Неемульсована смола розчинила 8 % додатково нафталіну щодо своєї маси і не досягла рівноваги. Смола у водосмоляній емульсії розчинила додатково 12 % нафталіну по масі і досягла відносної рівноваги. Більш значна питома розчинність нафталіну в емульсії може бути пояснена високою дисперсністю крапельок смоли і, як наслідок, збільшеною поверхнею масопередачі. Присутність фенолятів натрію також прискорює процес солюбілізації старих відкладень та залучає до процесу диспергування вже існуючі відкладення смоли.

Таким чином, емульсія з вмістом фенолятів натрію має значний миючий ефект. Наявність піридинових основ і нейтральних масел в виробничому розчині феноляту натрію приводить до утворення фенол-піридинових комплексів, що веде до додаткової стабілізації емульсії. Це дозволяє підвищити стабільність емульсії при низьких концентраціях емульгатора в прямий емульсії і підвищує ефективність видалення органічних відкладень транспорту коксового газу при промивці запропонованою рідиною (прямою емульсією). Для виготовлення зразка оптимального складу були використані продукти лужної промивки поглинальної фракції кам'яновугільної смоли ПРАТ "АКХЗ"

Фенолят - 1	
вільний луг (гідроксид натрію)	1 %
фенолят натрію	10 %
нефенольні домішки	20 %
вода	100 %
Фенолят - 2	
вільний луг (гідроксид натрію)	3 %
фенолят натрію	17.5 %
нефенольні домішки	20 %
вода	- до 100 %
Фенолят - 3	
вільний луг (гідроксид натрію)	5 %
фенолят натрію	20 %
нефенольні домішки	20 %
вода	- до 100 %

Ефективність використання запропонованих складів (у кількості фенолятів 5-10 %) було використано для промивки ПГХ "АКХЗ" емульсією з вмістом смоли 5,10, 25, 40,50 % мас. при температурі 60-64 °С (табл. 3, 4, 5). Опір холодильника, мм вод. стовпа визначали після повної промивки обладнання, при початковому опорі ПГХ - 100 мм вод. стовпа. Опір холодильника є мірою ступеня відмивки обладнання від органічних відкладень.

Таблиця 3

Опір холодильника (ПГХ) нижня секція, мм вод. стовпа

Промивна рідина	0,1 % феноляту 1	0,5 % феноляту 1	1 % феноляту 1	4 % феноляту 1	5 % феноляту 1
5 % емульсія смоли	93	36	35	54	55
10 % емульсія смоли	91	16	16	17	23
25 % емульсія смоли	55	15	16	15	24
30 % емульсія смоли	46	14	16	15	26
40 % емульсія смоли	42	15	16	17	25
50 % емульсія смоли	40	26	37	43	46

Таблиця 4

Опір холодильника (ПГХ) нижня секція, мм вод. стовпа

Промивна рідина	0,1 % феноляту 2	0,5 % феноляту 2	1 % феноляту 2	4 % феноляту 2	5 % феноляту 2
5 % емульсія смоли	90	25	24	27	28
10 % емульсія смоли	91	11	14	11	16
25 % емульсія смоли	52	12	12	11	18
30 % емульсія смоли	46	13	13	12	17
40 % емульсія смоли	37	12	13	12	18
50 % емульсія смоли	39	27	28	27	22

Таблиця 5

Опір холодильника (ПГХ) нижня секція, мм вод. стовпа

Промивна рідина	0,1 % феноляту 3	0,5 % феноляту 3	1 % феноляту 3	4 % феноляту 3	5 % феноляту 3
5 %	92	78	55	66	67
10 % емульсія смоли	91	11	12	12	24
25 % емульсія смоли	65	12	11	12	22
30 % емульсія смоли	56	12	12	11	22
40 % емульсія смоли	47	12	13	12	18
50 % емульсія смоли	40	22	23	22	20

- 5 Порівняння ефективності промивки ПГХ по розробленій та існуючих технологіях приведено в табл. 6. Ефективність промивки обладнання (ПГХ), визначали по опору нижньої секції, мм. вод. стовпа. Початковий опір ПГХ-100 мм вод. стовпа.

Таблиця 6

Тривалість промивки, год.	Вихідна смола (базовий варіант)	Рецептура по авторському свідоцтву SU № 1407947 C10B43/08	Запропонована промивна рідина на базі кам'яновугільної смоли (30 %), продуктів лужної промивки поглинальної фракції (5 %) та аміачної води (до 100 %).
Опір холодильника ПГХ (нижня секція) мм вод. стовпа			
2	95	96	89
5	54	84	43
10	25	65	20

- 10 Таким чином, запропонована смолоконденсатна емульсія дозволяє ефективно та оперативно видаляти органічні відкладення транспорту коксового газу з теплообмінної поверхні. По своїй здатності запропонована емульсія більш ефективна, ніж базовий варіант та найближчий аналог.

Джерела інформації:

1. Петренко В.Г., Авдеев Ю.Е., Антонов А.В., Кирилов В.А. Очистка насадки бензольных скрубберов каменноугольной смолой и горячей амиачной водой // Кокс и химия - 1973 - № 10 - С. 32;
- 5 2. Корчаков С.А., Трофимов Е.Г. и др. Размывание обложений в теплообменной аппаратуре бензольного отделения // Кокс и химия - 2000 - № 5 - С. 31.
3. Быхало Б.И., Шинев В.С., Передирый И.Т. Способ очистки газосборника коксовых печей от высоковязких обложений. Авторское свидетельство SU № 1407947 C10B 43/08.
4. Справочник химика. Т1. Москва-Ленинград: Химия. - С. 1966. - С. 1072 под ред. Б.П. Никольского. Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника.
- 10 5. Харлампович В.Н., Чуркин Ю.В. Фенолы. М., Химия, 1974, 375 с.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

15

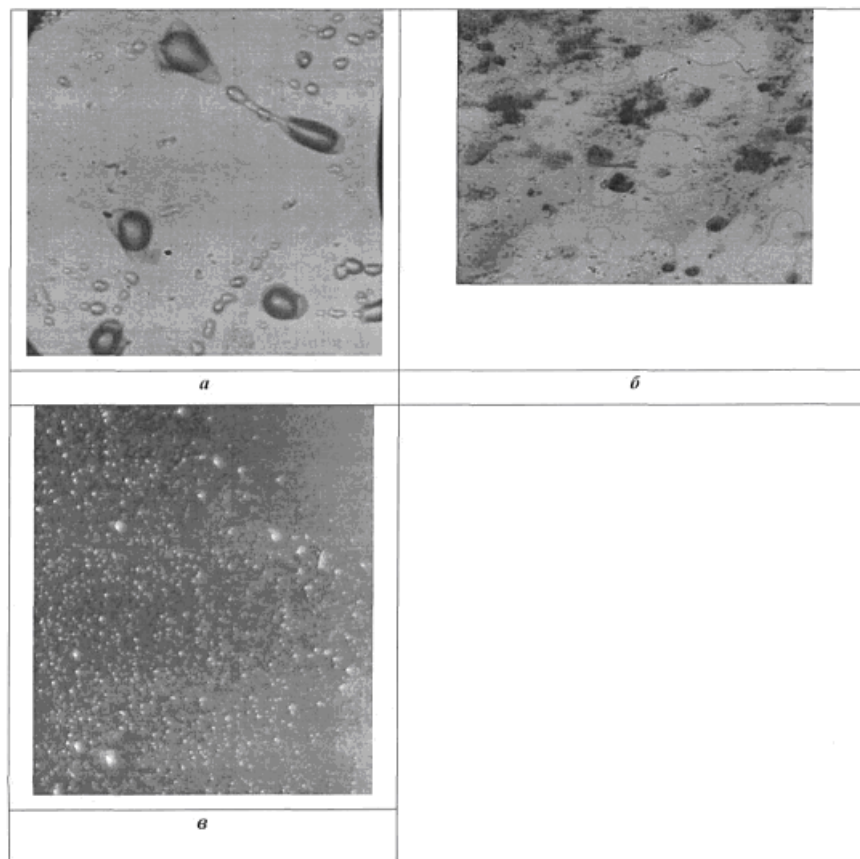
1. Смолоконденсатна емульсія для видалення органічних відкладень транспорту коксового газу з теплообмінних поверхонь, що містить кам'яновугільну смолу або її фракцію, яка **відрізняється** тим, що додатково містить емульгатор - продукт лужної обробки поглинальної фракції кам'яновугільної смоли та конденсат коксового газу, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

20

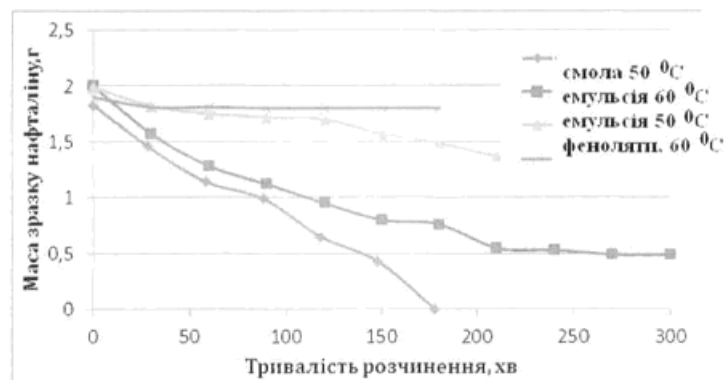
продукт лужної обробки поглинальної фракції	0,5-4,0
кам'яновугільної смоли	
кам'яновугільна смола або її фракція	10-40
конденсат коксового газу	до 100.

2. Смолоконденсатна емульсія за п. 1, яка **відрізняється** тим, що емульгатор - продукт лужної обробки поглинальної фракції кам'яновугільної смоли містить вільний луг (гідроксид натрію), феноляти натрію, нефенольні домішки та воду, при співвідношенні компонентів, мас. %:

вільний луг (гідроксид натрію)	1-5
феноляти натрію	10-25
нефенольні домішки	20-40
вода	до 100.



Фіг. 1



Фіг. 2

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601