

УДК 662.741:662.749.3

И.А. Ощепков, И.М.Ченченко

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

Часть 1. Образование каменноугольной смолы

Каменноугольная смола является неизбежным продуктом высокотемпературной деструкции органической массы угольных шихт при коксовании, удаляемым из коксовых камер совместно с другими летучими продуктами, с выходом 3-4 % от массы угольной загрузки. В каменноугольной смоле (КУС) насчитывается до 10 тысяч соединений, из которых к настоящему времени идентифицировано около 300. Большинство соединений содержится в смоле в количествах менее 1 % [1]. Главные компоненты – углеводороды ароматические, гетероциклические, серу-, кислород-, азот-содержащие. Химики давно заинтересовались КУС. В 1819 г. в составе смолы обнаружен нафталин, позднее – антрацен (1833 г.), анилин, фенол, хинолин (1834 г.), бензол (1845 г.), пиридин (1854 г.). Долгое время КУС была обременительным побочным продуктом и использовалась в качестве горючего. Рост производства кокса привел к необходимости поиска новых областей применения КУС.

Первый решительный шаг был сделан в 1860 г. Юлиусом Рутгерсом, который построил близ Берлина смолперегонную установку. Путем дистилляции смолы стали получать каменноугольные масла для пропитки железнодорожных шпал. К концу XIX и в XX веке с развитием промышленности органической химии КУС стала важнейшим источником для получения органических веществ. Интенсивно стали разрабатываться и внедряться в России и зарубежом технологии и схемы переработки КУС, основанные на процессах дистилляции (ректификации) её на фракции с последующей их переработкой физическими и химическими методами. Во второй половине XX произошли резкие изменения в технологии переработки КУС при повсеместном отказе от периодических схем и переход на непрерывные с максимальным извлечением целевых продуктов из фракций как товарных продуктов, так и в качестве сырья для промышленности органического синтеза.

Количественный выход и качественный состав смолы, образующейся при коксовании угольной шихт, зависят не только от входящих в её состав марок углей и условий её коксования, но и от наличия в шихте химических добавок – веществ с поверхностно-активными свойствами – ЩСПК [2], ХСТН [3], Проскан [4] разработанные в КузГТУ. Основу добавок составляют натриевые соли: низших карбоновых кислот, неорганических кислот и их смесей – побочных продуктов синтеза – капролактама и 4-изопропиламинодифениламина.

Установлено, что добавки являются не только средствами для улучшения размольных свойств углей (А.с. 1301491/БИ № 13, 1987), процессов коксования угольных шихт (в том числе, содержащих слабоспекающийся уголь марки СС), качества кокса [5], но и для профилактики пыления, выдувания, примерзания, смерзания углей при хранении и транспортировании (А.с. 1113568/БИ № 34, 1984, 1680750/БИ № 36, 1989), оптимизации тяжелосредного и флотационного обогащения [6], а так же в качестве вяжущих компонентов для бесцементных твердеющих закладок горных (угольных) выработок (А.с. 1550178/БИ № 10, 1990) [7], активизаторов минеральных примесей твердых топлив в процессе сжигания (А.с. 1477708/БИ № 17, 1989).

Результатами исследования установлено, что в процессе нагрева угольных шихт переход их органической массы в пластическое состояние у шихт с химическими добавками начинается при температуре на 50 °С меньшей, чем у шихт без добавок, протекает с более высокой скоростью и завершается раньше во времени. Этому способствует то обстоятельство, что в области температур вблизи 330 °С (603 К) процесс термического распада *N*-солей карбоновых кислот добавок «ЩСПК» [2] и «Проскан» [4] с образованием карбоната натрия сопровождается выделением тепловой энергии в количестве 43562,7 Дж/моль или 806,5 кДж/кг [8]. Это способствовало более равномерному прогреву шихты по толщине угольной загрузки в коксовой камере и ускорению продвижения температурного фронта от стен коксовой камеры к середине угольной загрузки.

Изучение ситового состава кокса опытного коксования шихт без добавок и с добавкой Проскана показало, что выход кокса класса более 60 мм из шихты с добавкой был на ~ 10 % больше, чем из бездобавочной шихты. Однако наблюдалось некоторое снижение выхода кокса классов 40 – 60 и 25 – 40 мм за счет некоторого увеличения доли класса 10 – 25 мм, что является положительным фактором пользы добавки.

Установлено, что химические средства в составе шихт влияли на выход отдельных фракций КУС: на ~ 18 % увеличивался выход фракции до 180 °С, на ~ 11 % фракции 180 – 210 °С и на ~ 8 % фракции 300 – 320 °С, а фракции 320 – 360 °С возрастал в 3 – 4 раза. Выход пека сократился на ~ 12 % [5].

Изменение в количественном выходе упомянутых выше фракций КУС можно объяснить каталитическим действием оксида натрия, образующе-

гося при термическом распаде карбоната натрия при температурах выше 700 °С, в свою очередь, продукта распада Na-солей карбоновых кислот, и оксида натрия – продукта распада свободного гидроксида натрия, присутствующего в добавках [2 – 4]. Оксид натрия совместно с оксидами алюминия, кремния, железа, образующимися при термическом распаде минеральных составляющих углей, а так же парамагнитными центрами углеродного каркаса кокса, обнаруженных ранее [9] в коксовых (углеродистых) отложениях на поверхности алюмомолибденового катализатора при гидрокрекинге парафинов и нафтенов – примесей «сырого» коксохимического бензола, создают каталитическую систему, способствующую гидрокрекингу высококипящих углеводородов КУС. Каталитический гидрокрекинг углеводородов легких фракций КУС отсутствовал, поскольку они успели эвакуироваться при коксовании шихты в объем (газосборник) при температурах ниже температуры образования каталитической системы, соответствующей температуре более 700 °С [10, 11].

Часть 2. Предварительная подготовка смолы к переработке

Перед переработкой КУС значительное внимание уделяется предварительной подготовке с целью её обезвоживания, обессоливания и обеззоливания, включающей разрушение дисперсных систем и удаление продуктов разложения – золы, воды с растворенными в ней солями, а также солей, содержащихся в смоле. Обеззоливание смолы заключается в удалении из неё дисперсной фазы – фусов в механизированных отстойниках-осветлителях, деканторах, вибросепараторах, центрифугах, в электрическом поле, что позволяет существенно снизить в ней содержание воды [12]. Известны сведения по обезвоживанию смолы с помощью ультразвука [13]. Сведения об очистке смолы перед её переработкой приводятся также в работах [14 – 17].

Соли, содержащиеся в смоле и надсмольной воде, имеют весьма сложный состав. Преобладающим компонентом (80 % от массы солей) является хлорид аммония. Содержатся также и другие аммонийные соли – роданиды, сульфиты, сульфаты, цианиды и др., что вызывает необходимость удаления воды без её испарения другими методами – центрифугированием, химическим и электрическим демульгированием [18, 19].

Часть 3. Переработка каменноугольной смолы ректификацией

Особенностями современных схем ректификации КУС являются: стремление к максимальному использованию вторичного тепла; лучшему управлению процессом путем применения стриппинг-колонн; второго питания колонн, дополнительного ввода в них тепла; переход к многоко-

лонным системам для ректификации с многократным непрерывным испарением.

К таким системам относятся: одноколонная атмосферная, двухколонная атмосферно-вакуумная, многоколонные схемы ректификации, схема ректификации с рециркуляцией пека. Сведения о некоторых из схем приведены в работах [20 – 23].

Одноколонная атмосферная ректификация реализована фирмой «Проабд» на коксохимзаводе Марьено во Франции [23]. По этой схеме сырая КУС через группу холодильников-теплообменников подается на 1-ю ступень трубчатой печи для принятия тепла фракций и пека. Остальная часть тепла используется в котле-утилизаторе для получения пара низкого давления, расходуемого на внутренние нужды. Нагретая смола направляется в 1-й испаритель для отделения воды и легкого масла. Обезвоженная КУС прокачивается через 2-ю ступень трубчатой печи во 2-й испаритель, пары из которого подают в ректификационную колонну, а пек – на грануляцию. Пары из испарителя 1-й ступени также подают в колонну в качестве второго питания. Избыточная часть обезвоженной КУС находится в рисайкле 1-й ступени. Верх колонны отделен в виде приколлонка, орошаемого легким маслом, являющимся верхним продуктом приколлонка. Нижний продукт – смешанная фенольно-нафталиновая фракция, часть которой возвращается на орошение основной части колонны. Поглощительная фракция отбирается из верхней основной части колонны, а из нижней её части – антраценовая фракция.

Особенность схемы: отбор смешанной фенольно-нафталиновой фракции, что позволяет выделять поглощительную фракцию с низким содержанием нафталина; применение второго питания колонны и рециркуляции обезвоженной КУС через испаритель 1-й ступени, что важно с точки зрения эксергии (работоспособности теплоты).

В отечественной практике применяется схема с однократным испарением, обеспеченной одноколонной атмосферной ректификацией КУС. Сырая КУС прокачивается через трубчатый пековый теплообменник, нагреваясь до 120 °С и подается в испаритель 1-й ступени, пары легкого масла и воды из которого направляются в качестве второго питания фракционной колонны ниже отбора фенольной фракции. Обезвоженная смола самотеком передается в хранилище обезвоженной смолы, далее насосом подается в трубчатую печь. Нагретая до 380 – 400 °С смола поступает в испаритель 2-й ступени, в котором пек отделяется от остальной части смолы и передается на грануляцию и охлаждение. Этот испаритель снабжают несколькими тарелками, орошаемыми антраценовой фракцией с целью удаления из паров смолы, увлекаемых из пека, смолистых веществ. Далее пары смолы направляются в низ фракционной колонны,

орошаемой легким маслом, отбираемым с верха колонны, прошедшим конденсатор-холодильник и сепаратор. Боковыми отборами, считая снизу вверх, отбирают 3-ю, 2-ю и 1-ю антраценовые фракции, поглотительную (через стриппинг-колонну), нафталиновую, фенольную и легкое масло, прошедшие через холодильники.

По этой схеме получение 3-й и 2-й антраценовых фракций высокого качества затруднено из-за ухудшения орошения, как результат сокращения потока флегмы из-за боковых отборов фракции.

Схемой предусмотрено использование части тепла, приобретенного обезвоженной смолой в трубчатой печи, для нагрева сырой КУС с целью её обезвоживания и выделения из нее пека с применением испарителей и теплообменника перед подачей смолы уже без пековой её части в качестве питания в колонну ректификации.

Представляет практический интерес установка по переработке КУС системы ВУХИНа, реализованная в России в 2000 году на ОАО «Алтай-Кокс» в Заринске. Установка включает в себя ступень обезвоживания и нагрева смолы в трубчатой печи, испарители 1-й, 2-й ступени, одноколонный агрегат для фракционирования смолы с отбором пяти фракций, а также испаритель 3-й ступени, работающий под вакуумом, трубчатые печи для «мягкого» пека и тяжелого остатка, а также кубы-реакторы для термоокисления пека при небольшом расходе воздуха.

Аппаратурное оформление системы таково, что позволяет осуществлять дистилляцию смолы по различным технологическим схемам: однократным испарением; с использованием двухступенчатой атмосферно-вакуумной схемы; с термоокислением пека для производства электродного кокса.

Двухколонная атмосферно-вакуумная ректификация осуществлена фирмой «Копперс Гезельшафт фюр Терфервертунг» на заводе Руркеля в Индии [23, 24].

КУС, нагретая в трубчатой печи до температуры однократного испарения (при частичном испарении смолы), подается в испаритель атмосферной колонны. Испарившееся смесь разделяется на фракции с температурами кипения, °С: легкое масло (78-170), фенольную (170-205) и смешанную нафталино-поглотительную (210-230), которая направляется в стриппинг-колонну, пары которой возвращаются в атмосферную колонну, а нижний продукт направляется в нафталиновый приколонок. Верхний его продукт – концентрированная нафталиновая фракция (210-230), боковой отбор – 1-я поглотительная (230-270). Данный продукт, включающий высококипящую часть поглотительной фракции (270-300), высококипящие углеводороды (свыше 300), пройдя через трубчатую печь для дополнительного перегрева, поступают в вакуумную колонну с верхним приколоном, с верха которого отбирается 2-я поглотитель-

ная фракция (270-300), с низа – антраценовая (до 360 отгона – 60 %), а промежуточная фракция возвращается в вакуумную колонну, нижний продукт которой – пек с температурой размягчения 76 – 84 °С [23].

Особенностями схемы являются: двухступенчатое испарение при атмосферном и пониженном давлениях. В паровую фазу на первой ступени переходит только часть нафталина, оставшаяся его часть, а также часть фенолов теряется переходя в дальнейшем во 2-ю поглотительную и антраценовую фракции; предусмотрена экономия тепловой энергии за счет использования тепла отходящих из колонн продуктов.

Многоколонные схемы ректификации КУС нашли применение в нашей стране и за рубежом, что стало возможным в связи с удачным технологическим решением – вводом тепла в донную часть трубчатых печей с беспламенным горением.

По способу Рютгерс-Верке в Германии [23] смола, нагретая парами воды и легкого масла в дефлегматоре колонны для обезвоживания, поступает на обезвоживание. В колонне пары легкого масла и воды отделяются от смолы, конденсируются и далее разделяются в сепараторе. Легкое масло в качестве 2-го питания подается в первую ректификационную колонну. Обезвоженная смола из данной части обезвоживающей колонны перекачивается через дефлегматоры 1-й и 3-й ректификационных колонн и пековый теплообменник, где нагревается до 300 °С, и в качестве питания поступает в 1-ю колонну, имеющую стриппинг-колонну. Верхний продукт 1-й колонны – легкое масло вместе с фенольной фракцией. Из стриппинг-колонны отбирают нафталиновую фракцию. Данный продукт 1-й колонны рециркулирует через трубчатую печь и подается в качестве питания во 2-ю колонну. Из 2-й колонны в качестве верхнего продукта отбирают метил-нафталиновую фракцию, а из стриппинг-колонны – высококачественную поглотительную фракцию. В качестве промежуточной отбирают флуореновую фракцию. Донный продукт 2-й колонны рециркулирует через трубчатую печь и в качестве питания подается в 3-ю колонну, из верха которой отбирают высококачественную антраценовую фракцию. Донный продукт рециркулирует через трубчатую печь и через паровой теплообменник подается на охлаждение.

Способ позволяет проводить отдельный отбор метил-нафталиновой и флуореновой фракции, получать высококачественную узкую поглотительную фракцию, свободную от нафталина. Отбор антраценовой фракции с температурой отгона 360°С улучшает как качество антраценовой фракции, так и сырого антрацена.

Длительная ректификация пека повышает его выход, дополняет термическую обработку с целью увеличения глубины его поликонденсации и улучшает качество как сырья для производства

электродных изделий.

На ряде коксохимических заводов в России функционируют более совершенные по сравнению с зарубежными установки системы Гипрококса с многоколонными схемами ректификации КУС в комплексе с трубчатыми печами, снабженные антраценовой, фракционной, отпарной (для пека) колоннами. Предусмотрен отбор 2-х антраценовых фракций: отбор 1-й фракции с 3-й или 4-й тарелок, считая снизу, а 2-ю – из нижней царги этой же колонны. В нижнюю часть антраценовой колонны вводится водяной пар для отдува антраценовой (хризеновой) фракции. Для четкой ректификации смолы в качестве флегмы в антраценовую колонну подается поглотительная фракция. В качестве флегмы во фракционную колонну подают безводное легкое масло [22]. Из фракционной колонны отбираются легкое масло, фенольная, нафталиновая, поглотительная фракции.

Система Гипрококса предусматривает максимальное использование вторичного тепла отбираемых фракций КУС.

Ректификация с рециркуляцией пека по схеме Вильтона организована на одном из заводов в Японии [23]. КУС подвергают двукратному испарению: на первой ступени её нагревают до 350 °С

путем рециркуляции данного продукта испарителя через трубчатую печь при коэффициенте рециркуляции 4; на второй ступени остаток из испарителя нагревают до 400 °С. В 1-й фракционной колонне с 46 тарелками отбирают сверху легкое масло, а с 38 тарелки – фенольную фракцию, с 18-й тарелки – нафталиновую. На 2-й колонне с 36 тарелками отбирают сверху предгон, возвращаемый в 1-ю колонну, а с 18 тарелки – поглотительную фракцию, с 6-й – антраценовую. При диаметрах колонны 2400 и 2000 мм и расходе пара около 7 % от смолы производительность установки составляет 21 т/ч. Сосредоточение нафталина в нафталиновой фракции – 90 % при извлечении 78 %.

Недостатком схемы является высокая кратность циркуляции КУС, что требует дополнительного расхода электроэнергии на перекачку смолы.

Для зарубежных и отечественных схем переработки каменноугольной смолы характерна тенденция к сокращению расхода тепла за счет использования вторичного тепла. Следует обратить внимание, что удельный расход тепла на отечественных передовых предприятиях больше, чем на лучших зарубежных. Решению проблем оптимизации схем переработки каменноугольной смолы должно уделяться повышенное внимание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник коксохимика. М.: Металлургиздат. 1966. – Т. 3. – С. 229.
2. Технические условия ТУ 113-03-488-84 «ЩСПК – щелочной сток производства капролактама» / Руковод. разработ. И.А. Ощепков и др. М., Кемерово, 1984. – 40 с.
3. Технические условия ТУ 6-03-13-23-80 «ХСТН – водный раствор» с извещением об изменении ТУ от 01.01.83 / Руковод. разработ. И.А. Ощепков. Кемерово, 1980. – 19 с.; Технические условия ТУ 113-03-13-88 «Солут» / Руковод. разработ. И.А. Ощепков и др. Кемерово, 1988. – 21 с.
4. Технические условия ТУ 113-03-498-86 «Проскан» взамен ТУ 6-03-13-14-80 «ХСТН – раствор сухих солей» / Руковод. разработ. И.А. Ощепков и др. Кемерово, 1986. – 26 с.
5. Исследование влияния добавки отходов производства капролактама и диафена «ФП» на процессы коксования углей: Отчет о НИР / КузГТУ; Руковод. работы И.А. Ощепков, Кемерово, 1984. - № ГР 81076938. – 57 с.; Ощепков И.А. Химическая переработка твердых топлив на стадиях подготовки и переработки / И.А. Ощепков // Уголь. 2002. – № 12. – с. 49-50.; Ощепков И.А. О коксовании углей с добавками Na-солей органических и минеральных кислот / И.А. Ощепков // Вестник КузГТУ. 2006. – № 5. – с. 102-104.
6. Исследование влияния добавки отходов производств капролактама и диафена «ФП» на процессы обогащения и дробления каменных углей: Отчет о НИР / КузГТУ; Руковод. работы И.А. Ощепков, Кемерово, 1984. – № ГР 81076938. – 59 с.
7. Ощепков И.А. Бесцементные бетонные смеси для закладки подземных выработок / И.А. Ощепков // Известия вузов. Горный журнал. 2002. – № 4. – С. 105-110.
8. Ощепков И.А. Термодинамическое обоснование влияния натриевых солей карбоновых кислот на высокотемпературные процессы синтеза алюмосиликатных конгломератов / И.А. Ощепков, П.Т. Петрик, М.И. Ощепков // Вестник КузГТУ. 2000. – № 4. – С. 28-30.
9. Ощепков И.А. Исследование и разработка процесса получения чистого бензола на активированном алюмомолибденовом катализаторе / И.А. Ощепков // Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. Кемерово. 1977. – 140 с.
10. Ощепков И.А. О коксовании углей с добавками Na-солей органических и минеральных кислот / И.А. Ощепков // Вестн. Кузбасского гос. тех. ун-ва. 2006. – № 5. – С. 102-104.
11. Ощепков И.А. Химическая обработка твердых топлив на стадиях подготовки и переработки / И.А. Ощепков // Уголь. 2002. – № 12. С. 49-50.
12. Корж А.Ф. Очистка каменноугольной смолы в электрическом поле / А.Ф. Корж // Кокс и химия. 1980. – № 10. – С. 28-30.

13. Дьячков М.И. Обезвоживание каменноугольной смолы с помощью ультразвука / М.И. Дьячков // Кокс и химия. 1972. – №8. – С. 47-49.
14. Мишин И.Ф. Очистка смолы одноступенчатой промывкой различными технологическими водами / И.Ф. Мишин // Кокс и химия. 1974. – № 2. – С. 27-30.
15. Коробчанский В.И. Подготовка каменноугольной смолы для переработки / В.И. Коробчанский и др. // Кокс и химия. 1990. – № 10. – С.27-31.
16. Сабирова Т.М. Установка подготовки смолы к переработке / Т.М. Сабирова и др. // РЖХим. 1995. – 23П79П.
17. Петюлин И.Н. Межмолекулярное взаимодействие в системе «каменноугольная смола-вода» / И.Н. Петюлин и др. // РЖХим. 1990. – 5П43.
18. Труды ВУХИН. Свердловск. 1965. – Вып.3. – С. 278.
19. Патент 3147205 США, МКИ кл. 208-45, 1964.
20. Лазорин С.Н. Каменноугольная смола. Получение и переработка / С.Н. Лазорин, Е.А. Скрипник // М.: Metallurgy. 1985. – 118 с.
21. Чистяков А.Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол / А.Н. Чистяков // Челябинск: Metallurgizdat. 1990. – 160 с.
22. Брон Я.А. Переработка каменноугольной смолы / Я.А. Брон // М.: Metallurgy. 1963. – 271 с.
23. Эльберт Э.И. Переработка каменноугольной смолы и её фракций / Э.И. Эльберт, И.А. Ощепков // М.: Черметинформация. 1969. – Серия 10. – Информация 2. – 12 с.
24. Литвиненко М.С. Химические продукты коксования для производства полимерных материалов / М.С. Литвиненко, Н.М. Носалевич // Харьков: Издат.-во почерной и цветной металлургии. 1962. – 430 с.

□ Авторы статьи:

Ощепков
Иван Аввакумович
– канд. техн. наук, доцент каф. технологии основного органического синтеза, научный руководитель научно-исследовательской лаборатории охраны окружающей среды
Тел. 3842-58-10-55

Ченченко
Инна Михайловна
студентка гр. ХО – 041
Тел. 3842-58-10-55

УДК 661.183.123.3

В. А. Журавлев

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВВЕДЕНИЯ В СТИРОЛДИВИНИЛБЕНЗОЛЬНУЮ МАТРИЦУ ХЛОРМЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Процесс введения хлорметильной группы в полимерную матрицу сополимера стирола и дивинилбензола является первой стадией при синтезе анионитов типа четвертичных аммониевых осно-

ваний. К таким продуктам относится в частности производимый в нашей стране под маркой АВ-17 высокоосновный анионит. Под различными фирменными названиями аниониты этого класса вы-

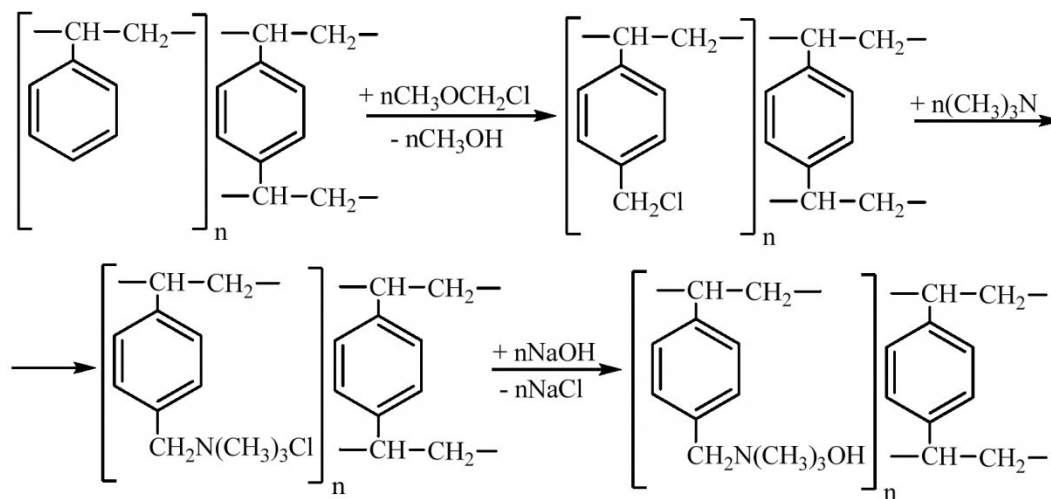


Рис. 1