

ПЕРЕРАБОТКА СМОЛИСТЫХ ОТХОДОВ КОКСОХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

¹Власов Г.А., ¹Клешня Г.Г., ²Чешко Ф.Ф.

¹ ОАО «Авдеевский коксохимический завод», Украина

² Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)

Производство кокса из каменного угля является одним из основных переделов, обеспечивающих работу горнометаллургического комплекса Украины. Помимо кокса в данном производстве получают ценные химические продукты, в первую очередь - коксовый газ, бензол, серную кислоту и каменноугольную смолу. Разгонкой последней производят ряд фракций, находящих применение в химической и др. отраслях промышленности, а также каменноугольный пек - сырье для электродной продукции, используемой в цветной и черной металлургии. И смола, и различные сорта каменноугольного пека в значительных объемах реализуются на экспорт, в том числе в такие промышленно развитые страны, как Англия, Италия, Япония и др.

Большое количество единиц высокопроизводительной аппаратуры, используемой в процессах улавливания и переработки химических продуктов коксования, а также особенности некоторых технологических процессов обуславливают значительные объёмы образования смолистых вторичных продуктов. До недавнего времени основным способом их утилизации было производство дорожных вяжущих материалов - дегтей, тяжелых смол и др. Однако, в последнее время ужесточение экологических требований существенно затруднило реализацию дорожных вяжущих на каменноугольной основе.

В настоящее время основным способом утилизации вторичных смолистых продуктов коксохимических производств является вовлечение их в угольную шихту, идущую на коксование. Целым рядом работ показано, что такие материалы, как, например, фусы механизированных осветлителей и другие смолистые органические отложения, не оказывают негативного влияния на процесс коксования, а в некоторых случаях способны положительно влиять на качество кокса. Вторичные материалы, отдельные качественные показатели которых осложняют их утилизацию и несовместимы с нормальным протеканием процесса коксования (например, слишком низкий или высокий уровень рН), как правило, могут подаваться в шихту в виде компаундов с другими материалами, полностью или частично нейтрализующими их отрицательные последствия.

Однако внесение смолоподобных добавок в шихту без предварительной обработки возможно только при их нагревании до текучего состояния. Это, в свою очередь, связано с дополнительными проблемами вследствие коррозионной опасности, а также склонности ряда вторичных материалов к активной полимеризации даже при незначительном нагреве. Последнее обстоятельство может приводить к отложениям продуктов полимеризации на внутренней поверхности трубопроводов и к их забивке. Способность утилизируемых материалов к значительному паро- и газовыделению при повышенных температурах осложняет экологическую обстановку в коксовых цехах коксохимических предприятий.

Вследствие специфических свойств ряда смолообразных вторичных продуктов, перед подачей в шихту их предварительно нейтрализуют. В настоящее время подобная нейтрализация на предприятиях Украины осуществляется главным образом содой или аналогичными реагентами. Такой технологический прием приводит к дополнительному накоплению в коксе щелочных металлов, что ухудшает его свойства.

Наиболее технологичный из реализованных в настоящее время способов дозировки смолообразных материалов в шихту разработан на ОАО «Авдеевский КХЗ». Подача смолистых материалов осуществляется в углеза-грузочный вагон посредством устройства, расположенного на верху коксовой батареи под угольной башней. В отличие, например, от подачи струей на слой шихты, перемещаемый транспортерной лентой, этот способ позволяет более успешно решать перечисленные выше проблемы. Тем не менее, в настоящее время существует острая необходимость поиска других технологий утилизации вторичных смолистых материалов КХП, не связанных с образованием новых отходов.

В качестве одного из путей решения этой проблемы на некоторых предприятиях рассматривается возможность возврата смолистых материалов в каменноугольную смолу.

Провести ректификацию смолы в присутствии большего количества добавки нам не удалось из-за вспенивания жидкой фазы и ее выбросов в паровую линию. Следует отметить, что именно по этой причине подача аналогичных материалов в смолу в промышленных условиях без предварительной обработки (подготовки) практически невозможна.

В табл. 1 представлены результаты выполненной нами разгонки каменноугольной смолы с добавкой 0,5% смолистого материала - вторичного продукта КХП.

Таблица 1.

Показатели	Изменение значения показателей, абс. ед.	Изменение сернистости фракций, абс. %
Выкипает, % > в интервале, °С;		
До 180	-0,3	-0,15
180-200	-0,13	+0,04
200-230	-2,60	+0,04
230-300	+3,48	-0,10
300-360	-8,26	-0,08
360-380	-0,06	-0,07
Пек, %	+7,36	+0,137
Температура размягчения пека, °С	-21,0	

Как видно из приведенных данных, внесение добавки оказывает существенное влияние на процесс разгонки смолы - в плане изменения как выхода товарных фракций и пека, так и их качества (в частности - содержания в них серы, массовая доля которой должна быть минимальной). Прирост выхода высоколиквидного пека более чем на 7% может быть однозначно отнесен к положительным эффектам. Вероятно, добавка интенсифицирует процессы уплотнения и наращивания полимерных цепей в смоле, приводя к увеличению выхода невыкипающего остатка. Однако процессы эти протекают не глубоко - на это, в частности, указывает вызываемое добавкой значительное снижение температуры размягчения пека. Приведенные данные позволили предположить, что вторичные смолистые продукты КХП могли бы при правильном применении решить одну из проблем производства качественного электродного связующего, стоящую в настоящее время перед промышленностью Украины.

Здесь следует отметить следующее.

Плотность, а также групповой и химический состав каменноугольной смолы оказывают определяющее влияние на технологические свойства получаемого из нее пека. Исходные пеки, производимые по существующим в настоящее время технологиям дистилляции каменноугольной смолы, не могут непосредственно использоваться в качестве электродных материалов. Целый ряд требований, предъявляемых потребителями к этим видам сырья, вызывает необходимость осуществления специальных приемов обработки «мягких» пеков, а зачастую и исходных каменноугольных смол. Эти приемы направлены на формирование состава каменноугольного пека, способного обеспечить его технологическую применимость.

К началу 70- годов прошлого века в Украине сформировалась устойчивая тенденция к преобладанию в общем объеме производства доли смол, характеризующихся высокой плотностью и значительным содержанием высокомолекулярных фракций, в том числе - нерастворимых в хинолине веществ, т. наз. первичной α_1 -фракции. В настоящее время ситуация изменилась. Для подавляющего большинства коксохимических производств Украины характерно преобладание средне- и низкопиролизированных смол с постоянным увеличением доли последних.

В то же время существующий на Украине метод производства электродного пека (термическая обработка невыкипающего остатка ректификации каменноугольной смолы - «мягкого» пека) разрабатывался в середине прошлого века и в силу вышеизложенных обстоятельств рассчитан на получение качественного электродного связующего на основе смол средней степени пиролиза.

В нынешних условиях при осуществлении традиционной технологии производства доведение группового состава электродного пека (прежде всего, массовых долей α и α_1 -фракций - веществ, нерастворимых в толуоле и хинолине) до требуемых значений зачастую становится несовместимым с обеспечением на должном уровне остальных качественных показателей (прежде всего температуры размягчения).

Таким образом, возникла необходимость разработки технологических приемов, позволяющих осуществлять направленное формирование свойств электродного пека в процессе его производства. В частности, необходима разработка приемов, позволяющих накапливать α и α_1 -фракции и снижать выход летучих веществ при замедлении (в сравнении с действующей окислительной термообработкой) прироста температуры размягчения.

Вследствие вышеизложенного, специалисты ОАО «Авдеевского КХЗ» и Украинского углехимического института г. Харьков разработали технологию производства электродного пека с использованием в качестве модифицирующей добавки специальным образом подготовленных вторичных смолистых материалов КХП. В табл. 2 представлены свойства пеков, полученных традиционным (1) и разработанным нами (2) методами.

Как видно из приведенных данных, полученный нами образец пека (2), несмотря на меньшую температуру размягчения, характеризуется существенно большим содержанием ценной α -фракции и значительно меньшим выходом летучих веществ.

Таблица 2

Наименование показателя	1	2
Температура размягчения, °С	99,0	92,5
Массовая доля α -фракции, %	26,6	30,5
Массовая доля α_1 -фракции, %	8,2	8,1
Выход летучих веществ, %	59,4	56,0
Массовая доля золы, %	0,24	0,25
Массовая доля серы, %	0,60	0,52

Таким образом, разработанная технология одновременно решает два актуальных вопроса: улучшение качества высоколиквидного продукта и утилизации смолистых отходов коксохимических предприятий.

Исследования химического состава и свойств каменноугольных пеков, полученных с применением вторичных смолистых отходов коксохимических предприятий [1] показали их пригодность к использованию в качестве связующих материалов для производства анодной массы.

- 1 Клешня Г.Г., Чешко Ф.Ф., Питюлин И.Н., Пактер М.К., О влиянии термохимической обработки среднетемпературного пека на химический состав и структуру электродных связующих // Углекимический журнал.- 2007.- №6. С.52-59