

**ВЛИЯНИЕ МАСШТАБНОГО ФАКТОРА
НА ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ
КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ**

© 2010 Чешко Ф.Ф., к.т.н. (УХИИ)

В статье представлены сопоставимые результаты лабораторных и промышленных экспериментов по термохимическому воздействию на компоненты каменноугольной смолы. Сделаны обоснованные предположения о влиянии масштабного фактора на результаты подобных процессов.

In the article the comparable results of laboratory and industrial experiments for thermochemical influence on the coal tar components are. The suppositions about influence of scale factor on the results of similar processes are done.

Ключевые слова: каменноугольная смола, компоненты, термохимическая обработка, масштабный фактор.

.....

Изучение технологических процессов на лабораторных установках широко применяется в исследовательской практике. В полной мере это относится и к коксохимии. Так, вследствие сложности химического состава сырья и продуктов коксохимического производства, принцип лабораторного воспроизведения положен в основу ряда методик оценки качественных показателей исходных и конечных материалов. В качестве одного из примеров можно привести лабораторную методику определения выхода выкипающих фракций каменноугольной смолы (КУС) [1], которая и в настоящее время используется как в заводских, так и в исследовательских лабораториях для прогнозирования поведения сырья в соответствующем промышленном процессе.

Проверка на лабораторных установках применяется также при разработке новых технологических приемов, для оценки эффективности действующих производственных процессов, при поиске оптимальных условий технологического режима, с целью оценки применимости различных сырьевых материалов и т.д. В частности, в УХИНе разработаны и на протяжении многих лет успешно используются для исследования окислительной дегидрополиконденсации каменноугольного пека лабораторные кубы-реакторы с электрическим обогревом [2-4]. Значительное количество работ, выполняемых по договорам с коксохимическими предприятиями, продемонстрировало достаточно высокий уровень адекватности получаемых результатов условиям реального производственного процесса – в плане влияния на ход процесса изменения свойств сырья, отдельных технологических параметров и пр.

При лабораторном исследовании новых технологических приемов результаты корректнее сравнивать не с производственными показателями, а с данными, полученными в сопоставимых условиях (т.е. на той же установке). Окончательные же выводы о целесообразности нового процесса выносятся,

как правило, по результатам его производственных испытаний. Причина этого заключается в том, что результаты, полученные в лабораторных и промышленных условиях, могут существенно различаться вследствие так называемого масштабного фактора («эффект массы»). Под последним принято понимать комплекс факторов, возникающих при переходе от количеств обрабатываемого материала, измеряемых сотнями граммов, к крупнотоннажным аппаратным загрузкам.

Известно, что на протекание термохимических процессов может влиять не только температура, но и количество тепла, необходимого для ее поддержания (т.е. количество нагреваемого вещества). Поэтому, например, пожароопасным порогом в промышленных условиях принято считать температурный уровень, составляющий 80 % от температуры воспламенения материала, определенной лабораторным методом [5].

К составляющим «эффекта массы» можно отнести и давление столба жидкости, и продолжительность контакта обрабатываемого расплава с компонентами, испаряющимися из нижней части рабочего объема (то и другое актуально в т.ч. при термической обработке пека в стандартном промышленном кубе-реакторе емкостью 30 или 50 м³), и т.д. Влияние каждой из составляющих масштабного фактора на технологический процесс может быть предсказуемым, однако заранее учесть все факторы и с достаточной степенью точности предсказать их воздействие не по отдельности, а в комплексе, зачастую крайне затруднительно.

Когда речь идет об изучении действующих процессов, влияние масштабного фактора можно определить путем постановки сопоставительных экспериментов (на одном и том же сырье в идентичных условиях) и, если упомянутое влияние носит постоянный характер, впредь при лабораторных исследованиях вносить в результаты соответствующую поправку.

Сложнее обстоит дело при разработке новых процессов, технологические особенности которых не позволяют осуществить предварительное опробование на действующем производственном оборудовании.

Примером может служить исследование по термической переработке КУС и ее фракций в присутствии различных химически активных добавок. Этот прием используется в странах, располагающих развитой коксохимической промышленностью; исследования в этом направлении активно проводятся и в Украине [6-10].

Следует отметить, что внесение посторонних веществ в КУС и ее компоненты сопряжено с известным технологическим риском. Во-первых, этот прием может потребовать специального оборудования, целесообразность закупки и монтажа (а тем более – создания) которого необходимо доказать. Во-вторых, как сами добавки, так и продукты их термического разложения и взаимодействия с компонентами смолы могут проявлять значительную коррозионную активность либо другие побочные негативные эффекты. Поэтому для проведения промышленной стадии исследований требуется предварительное определение пороговых количеств добавок, не приводящих к порче оборудования. Оба упомянутых вопроса могут

быть решены только путем лабораторного эксперимента. Однако воспроизведение разработанного в лаборатории технологического приема на производственном уровне может потребовать серьезной корректировки параметров.

В УХИНе выполнялись исследования по разработке химически активной добавки, применение которой могло бы способствовать изменению выхода фракций КУС при ее термо-фракционировании. На лабораторной стадии процесс термического разделения каменноугольной смолы на фракции изучали с помощью установки периодического действия (масса разовой загрузки КУС составляла 300 г). В качестве исходного материала использовалась каменноугольная смола, характеризующаяся следующими показателями: плотность – 1174 кг/м³, массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле – 4,2 %. В табл. 1 представлены результаты лабораторной разгонки исходной КУС и ее же в присутствии исследуемой добавки. При этом количество и природа вносимой добавки исключало непосредственное влияние продуктов ее разложения на выход фракций, эффект достигался исключительно за счет инициирования реакций полимеризации и поликонденсации во фракциях КУС при нагреве.

Таблица 1

Показатели лабораторной разгонки КУС

| Фракции | Выход фракций КУС, % | |
|----------------------------|----------------------|------------|
| | Без добавки | С добавкой |
| Легкая | 0,8 | 0,2 |
| Фенольная | 0,6 | 0,3 |
| Нафталиновая | 27,7 | 26,4 |
| Поглотительная | 8,9 | 10,4 |
| Антраценовая общая | 16,4 | 15,3 |
| Пек (невскипающий остаток) | 45,2 | 46,8 |
| Потери | 0,4 | 0,6 |

Как видно из данных табл. 1, внесение в КУС исследовавшейся добавки в лабораторных условиях привело к заметному изменению выхода продуктов разгонки. Учитывая, что в промышленных условиях четкость разделения выкипающих фракций не

всегда адекватна возможностям лабораторных определений, наиболее показательным в данном случае представляется выход невскипающего остатка – пека. В результате реакций уплотнения, инициированных добавкой, прирост этого показателя при

лабораторной разгонке составил 1,6 % абс. по сравнению с разгонкой исходной смолы. Прирост выхода пека объясняется переходом в него сконденсированной (сполимеризованной) части более легких фракций, которые в отсутствии добавки испаряются.

Аналогичный эксперимент был проведен на действующей промышленной установке перегонки смолы по периодической кубовой технологии. Разовая загрузка КУС в смолоперегонный куб составляла 30 т.

Плотность смолы, использовавшейся в промышленном эксперименте, составляла 1204 кг/м³, массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине – 6,0 %. Разгонка проводилась как в присутствии добавки, так и в ее отсутствии. Количество и свойства вносимой добавки были идентичны аналогичным показателям лабораторного эксперимента. Промышленные данные по выходу фракций КУС представлены в табл. 2.

Таблица 2

Материальный баланс разгонки смолы на промышленной кубовой установке

| Фракции | Выход фракций КУС, % | |
|--------------------|----------------------|------------|
| | Без добавки | С добавкой |
| Легкая + фенольная | 1,5 | 0,8 |
| Нафталиновая | 17,0 | 15,7 |
| Поглотительная | 3,0 | 4,9 |
| Антраценовая обшая | 21,1 | 10,8 |
| Пек | 56,8 | 67,3 |
| Потери | 0,6 | 0,5 |

Как видно из данных табл. 2, воспроизведение разработанной на лабораторной установке технологии в промышленных условиях привело к увеличению выхода невыкипающего остатка на 10,5 %. Это почти в 6,6 раз превышает эффект, достигнутый в лаборатории.

Следует отметить, что методика лабораторной разгонки КУС [1], послужившая базой для лабораторной стадии эксперимента, наилучшим образом воспроизводит промышленный процесс именно по кубовой, периодической схеме. Однако лабораторной установке присуще еще одно значимое отличие от промышленной (кроме массы разовой загрузки): продолжительность сгонки фракций.

Хорошо известно, что продолжительность термохимического (например, термоокислительного) воздействия на компоненты КУС, особенно на наиболее высокомолекулярные из них, является значимым фактором полноты протекания полимеризационных и поликонденсационных процессов [2, 3, 6]. При разгонке каменноугольной смолы продолжительность термического воздействия на

компоненты ее химического состава фактически определяется продолжительностью отгонки фракций.

В описанных выше экспериментах продолжительность лабораторных разгонок составляла около 60 мин. Продолжительность разгонки одной загрузки КУС на промышленном кубе превысила 18 часов. На этом основании можно было бы предположить, что различие в результатах лабораторной и промышленной разгонки с применением равных количеств химически активной добавки вызвано тем, что в последнем случае компоненты каменноугольной смолы гораздо дольше подвергаются комбинированному воздействию температуры и добавки. Также можно было бы предположить, что упомянутые различия вызваны тем, что для лабораторных и промышленных экспериментов использовалась смола разных партий.

С этой точки зрения показательны результаты промышленных испытаний той же химически активной добавки на установке непрерывного действия ЗАО «Макеевкокс» [9].

При разгонке КУС по непрерывной схеме (технология однократного испарения) продолжительность термохимического воздействия на испаряемые фракции определяется, главным образом, периодом пребывания смолы с добавкой в змеевике второй ступени нагрева, расположенного в радиантной зоне теплопередачи трубчатой печи.

Расход смолы на вторую ступень нагрева на промышленной стадии эксперимента составлял 6,2-6,4 м³/ч. Принимая объем змеевика второй ступени трубчатой печи равным 3 м³, получаем продолжительность пребывания смолы с добавкой в зоне термического воздействия на уровне 0,47-0,48 ч. Таким образом (с учетом теоретической возможности протекания реакций уплотнения, инициированных

добавкой, также и в испарителе второй ступени) продолжительность термохимического воздействия на компоненты КУС в лабораторных и промышленных условиях в данном случае сопоставимы.

Испытаниям подвергалась каменноугольная смола со следующими показателями: плотность – 1177 кг/м³, массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле – 6,8 %, массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине – 3,3 %. На лабораторной установке конечная температура разгонки составляла 380 °С, в промышленном процессе температура КУС после второй ступени поддерживалась на уровне 380-395 °С. В табл. 3 представлены результаты лабораторной разгонки исходной КУС и ее же в присутствии исследуемой добавки.

Таблица 3

Показатели лабораторной разгонки КУС

| Фракции | Выход фракций КУС, % | |
|----------------------------|----------------------|------------|
| | Без добавки | С добавкой |
| Легкая | 2,0 | 1,8 |
| Фенольная | 0,8 | 0,7 |
| Нафталиновая | 16,4 | 16,6 |
| Поглотительная | 9,6 | 9,6 |
| Антраценовая I | 6,3 | 6,1 |
| Антраценовая II | 7,8 | 8,1 |
| Пек (невскипающий остаток) | 56,5 | 56,9 |
| Потери | 0,4 | 0,2 |

Как видно из данных табл. 3, прирост выхода пека в результате введения добавки на лабораторном этапе исследований составил 0,4 % абс.

Промышленные данные по выходу фракций КУС при ее разгонке на установке однократного испарения представлены в табл. 4.

При анализе данных табл. 3 и 4 в первую очередь обращает на себя внимание несоответствие фракционного состава КУС по лабораторным и производственным данным. Подобное же несоответствие можно отметить и по данным табл. 1 и 2, однако следует учитывать, что в том случае анализировались

разные смолы и, следовательно, результаты разгонок не сопоставимы.

По данным табл. 3 и 4 выход пека из смолы как с добавкой, так и без ее, по лабораторным данным существенно ниже производственных результатов (несмотря на то, что температура разгонки в промышленных условиях несколько превышала аналогичный показатель лабораторного процесса, что способствует некоторому снижению выхода неувскипающего остатка за счет соответствующего прироста количества широкого дистиллята). В связи с этим следует напомнить, что использованная лабораторная методика разгонки смолы разработана и, как правило, используется для сопоставительного

анализа КУС различных партий. Проблема создания адекватной модели промышленного процесса (особенно, по непрерывной технологической схеме), позволяющего в

лабораторных условиях предсказывать выход продуктов ректификации конкретной партии смолы, требует отдельного рассмотрения.

Таблица 4

Материальный баланс разгонки смолы на промышленной установке непрерывного действия

| Фракции | Выход фракций КУС, % | |
|---------------------------|----------------------|------------|
| | Без добавки | С добавкой |
| Легкая | 1,0 | 1,5 |
| Фенольная | 2,7 | 2,3 |
| Нафталиновая | 6,7 | 8,6 |
| Поглотительная | 5,6 | 3,4 |
| Антраценовая общая | 16,1 | 13,2 |
| Пек (среднетемпературный) | 65,6 | 68,5 |
| Потери, % | 2,3 | 2,5 |

Что же касается воздействия химически активной добавки, то на промышленной установке непрерывного действия прирост выхода пека составил 2,9 %. Таким образом, при соизмеримой продолжительности лабораторного и промышленного процессов эффект, полученный в производственных условиях, значительно (больше, чем в 7 раз) превысил результат, полученный в лаборатории.

На основании приведенных результатов можно сделать обоснованное предположение о том, что при термохимическом воздействии на компоненты каменноугольной смолы масштабный фактор срабатывает в сторону интенсификации процессов уплотнения и приводит к более выраженному результату по сравнению с лабораторным экспериментом. В практическом плане это означает смещение оптимальных условий, найденных в лаборатории, в сторону снижения количества добавки либо (если это возможно) температуры и продолжительности процесса.

Библиографический список

1. Глузман Л.Д., Эдельман И.И. *Лабораторный контроль коксохимического производства*. – М.: Металлургия, 1968. – 472 с.

2. Привалов В.Е., Степаненко М.А. *Каменноугольный пек. Производство, переработка, применение*. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.

3. Питюлин И.Н. *Научно-технологические основы создания каменноугольных углерод-содержащих материалов для крупнобаритных электродов*. – Харьков: ИПЦ «Контраст», 2004. – 480 с.

4. Клешня Г.Г., Чешко Ф.Ф., Питюлин И.Н. *О некоторых технологических приемах формирования качественных показателей каменноугольного электродного пека // Углехимический журнал*. – 2007. – № 3-4. – С. 54-58.

5. *Правила технической эксплуатации коксохимических предприятий*. – Харьков: Гипрококс, 2001. – 309 с.

6. Гоголева Т.Я., Шустиков В.И. *Химия и технология переработки каменноугольной смолы*. – М.: Металлургия, 1992. – 256 с.

7. Чешко Федір Федорович. *Дослідження та розробка способів спрямованого формування властивостей кам'яноугільних пеків різного призначення: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.07 «Хімічна технологія палива, горючих та змащувальних матеріалів»*. – Харків, 2007. – 24 с.

8. Клешня Г.Г., Скрипченко Н.П., Чешко Ф.Ф. и др. Управление качеством каменноугольных пеков – сырья для электродного производства – на стадии ректификации каменноугольной смолы // *Машиностроение и техносфера XXI века: материалы XIV междунар. конфер., 17-22 сентября 2007 г. – Севастополь, 2007. – 311с.*

9. Карпин Г.М., Кондратов В.К. Об управлении качеством электродного пека из

каменноугольной смолы методом комплексобразования-поликонденсации // *Кокс и химия. – 2007. – № 9. – С. 32-35.*

10. Базов С.В., Тарасюк Ю.Я., Бука А.А., Питюлин И.Н., Цыгичко Э.Б. Управление качеством электродного пека // *УглеХимический журнал. – 2007. – № 5. – С. 67-71.*

Рукопись поступила в редакцию 12.01.2010