

**ПРИЧИНЫ ПОЛУЧЕНИЯ
КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ РАЗЛИЧНОГО
КАЧЕСТВА В ЦЕХАХ УЛАВЛИВАНИЯ ПАО
«АКХЗ»**

**THE REASONS FOR PRODUCTION OF COAL
TAR OF VARIOUS QUALITY AT CHEMICAL
PLANTS OF THE PJSC "AVDIIVKA COKE"**

© 2013 Пастернак А.А., Клешня Г.Г., к.т.н.,
Лаврова О.Ю. (ПАО «АКХЗ»),
Ковалев Е.Т., д.т.н., Банников Л.П., к.т.н.
(ГП «УХИИ»)

**Pasternak A.A.,
Kleshnya G.G., PhD in technical sciences,
Lavrova O.U. (PJSC "AVDIIVKA COKE"),
Kovalyov E.T., Doctor of Technical Sciences,
Bannikov L.P., PhD in technical sciences
(SE "UKHIN")**

В статье рассматриваются причины получения каменноугольной смолы различного качества в цехах улавливания № 1 и № 2. Установлено влияние температуры подсводового пространства, и факторов, определяющих данную температуру.

The article discusses the reasons of differences in quality of yielding coal tar at the chemical products recovery plants № 1 and № 2. Effect of tunnel head temperature was estimated as well as factors that determined this temperature.

Ключевые слова: каменноугольная смола, качество, степень пиролиза, коксовая батарея, факторы.
Keywords: coal tar, the quality, the degree of pyrolysis, coke battery, factors.

Формирование компонентного состава смолы связано со сложным комплексом физико-химических процессов, происходящих при нагреве и коксовании угольной шихты [1-3]. Показатели качества вырабатываемой товарной смолы зависят от конструкции печей, условий коксования и характеристики углей. На ПАО «АКХЗ», имеющем в своем составе производственные мощности по переработке каменноугольной смолы и продуктов на ее основе, возможность влияния на формирования показателей качества этого вида сырья представляет постоянный интерес.

Наиболее существенными факторами, влияющими на выход смолы и ее качество, являются выход летучих веществ из шихты и величина разовой загрузки в коксовую камеру. С увеличением загрузки уменьшается величина подсводового пространства, что в свою очередь, приводит к снижению температуры и уменьшению времени пребывания парогазовых продуктов в зоне вторичного пиролиза. Недогруз и коксование сильно усадочных шихт приводит к обратным последствиям – к углублению процессов пиролиза.

При углублении пиролиза в смоле снижается содержание фенолов и метилгомологов нафталина и увеличивается содержание нафталина и таких высококипящих углеводородов, как фенантрен, антрацен, пирен, хризен, флуорантен. Конечным продуктом пиролиза в подсводовом пространстве следует считать твердодисперсные углеродистые вещества, входящие в состав нерастворимого в хинолине компонента каменноугольной смолы. Такая направленность пирогенных процессов в подсводовом пространстве влияет и на физико-химические свойства конечных продуктов. Увеличение степени пиролизованности смолы повышает ее плотность и вязкость, при этом возрастает выход пека, а также содержание веществ, нерастворимых в толуоле (α -фракция) и в хинолине (α_1 -фракция). Каждый из этих показателей или сочетание некоторых из них могли бы служить мерой пиролизованности каменноугольной смолы.

Однако, как показывает практика, не всегда соблюдается соответствие в изменении перечисленных показателей при повышении степени пиролизованности смол. Даже при одинаковом составе хроматографируемой части смолы такие показатели, как плотность, вязкость, содержание веществ, нерастворимых в хинолине, могут различаться. Это происходит в том случае, когда в смолу по тем или иным технологическим причинам попадает угольная или коксовая пыль, невыделяемая на технологической стадии дешламации смолы (α_1 -унос). Наличие таких мелкодисперсных частиц завышает показатель «массовая доля α_1 -фракции» (оценивающий содержание в смоле конечных продуктов парофазного пиролиза углеводородов) и способствует приросту плотности и вязкости смолы.



Наиболее корректным для оценки степени пиролизованности смолы следует признать использование данных хроматографического анализа хроматографируемой части смолы. Для этой цели предложено соотношение содержания в смоле таких компонентов, как аценафтилен и аценафтен (чем больше соотношение их массовых долей, тем ниже пиролизованность смолы). Соотношение *аценафтилен* : *аценафтен* с довольно высокой степенью достоверности характеризует пиролизованность смолы, однако оно менее надежно чем соотношение *нафталин* : *монометилнафталин*. Следует отметить, что в процессе хроматографирования аценафтилен может полимеризоваться, а затем разлагаться с образованием аценафтена и декацилена, искажая тем самым истинное содержание этих соединений в смоле. Деалкилирование же метилнафталинов в процессе хроматографии невозможно. Кроме того, содержание соединений нафталинового ряда в каменноугольной смоле значительно превышает содержание других соединений, в том числе и аценафтилена и аценафтена. Поэтому в качестве критерия пиролизованности смолы следует использовать отношение мольного содержания нафталина к суммарному содержанию метилнафталинов, которое и является коэффициентом пиролизованности.

Предложенный коэффициент пиролизованности отражает взаимосвязь всего комплекса технологических факторов, определяющих выход и состав смолы. Чем выше температура коксования и зон вторичного пиролиза, чем больше объем подсводового пространства, тем больше коэффициент пиролизованности, отражающий более высокое содержание в смоле нафталина, многоядерных ароматических соединений и пека, а также пониженное содержание алкилированной ароматики и фенолов, более высокую плотность смолы и большее содержание веществ, нерастворимых в толуоле и хинолине. Более полная загрузка печей, применение шихт, характеризующихся меньшей вертикальной усадкой, – факторы, которые обеспечивают снижение степени пиролизованности каменноугольной смолы [4].

Влияние состава угольной шихты на качество смолы высокотемпературного коксования является весьма спорным. Нельзя отрицать следующие очевидные факты [5, 6, 7]:

- низкотемпературно метаморфизированные угли образуют смолы с высоким содержанием фенолов и парафиновых углеводородов;
- угли с высоким содержанием кислорода образуют более легкие и менее пиролизованные смолы с повышенным содержанием фенолов;
- выход каменноугольной смолы на протяжении всего процесса карбонизации зависит от степени метаморфизма угля;
- природа каменноугольной смолы в определенной мере определяется составом угля при низких температурах карбонизации, при высоких же температурах определяющим фактором являются условия коксования.

Таблица 1

Некоторые данные по составу первичных и вторичных смол [5]

№ угля	Массовая доля, %					
	смола, полученная при 600 °С			смола, полученная при 1000 °С		
	углерод	кислород	α-фракция	углерод	кислород	α-фракция
1	89,3	2,6	1,0	91,1	1,6	5,4
2	87,5	3,7	0,6	90,1	2,1	6,5
3	86,6	4,1	1,0	90,3	2,3	7,2
4	85,6	4,8	0,8	91,1	1,8	8,2
5	85,7	5,5	4,8	89,9	3,1	22,9
6	85,3	5,1	2,1	89,9	2,5	11,5
7	86	4,3	1,3	89,4	2,5	7,3
8	85,2	5,0	2,2	88,9	3,4	6,8
9	84	6,5	1,2	88,8	3,6	6,7
10	84,2	5,9	1,4	89,5	3,1	9,0

Известно, что при коксовании угля вначале образуется первичная смола, которая при дальнейшем повышении температуры и протекании процессов ароматизации превращается в высокотемпературную смолу.

Максимум выделения первичной смолы приходится на температурный интервал 450-500 °С. В результате исследований по определению состава смолы установлено, что первичная смола отражает состав и структуру исходного угля в отсутствие процессов вторичного пиролиза.

Ниже приводится содержание веществ нерастворимых в толуоле, для первичной и вторичной смол.

Статистическая обработка данных табл. 1 методом множественной регрессии показывает, что коэффициент детерминации уравнения зависимости содержания α -фракции от массовых долей в смоле С и Н для первичной и вторичной смол примерно одинаков. Поэтому полностью отрицать влияние состава угольной шихты на характеристики смол неправомерно.

В соответствии с имеющимися представлениями [6], коксовая камера может быть условно разделена на два химических реактора:

- *твердофазный реактор*, где угольная шихта превращается в кокс с выделением паровой и газовой фаз;
- *паро-газофазный реактор*, где пары смолы и газы подвергаются воздействию высоких температур стенок и верха коксового пирога.

Основными процессами, протекающими в газофазном реакторе, являются реакции поликонденсации, дегидрогенизации, отщепления боковых цепей, а также реакции образования термически стойких веществ (полиароматических углеводородов). Дальнейшее их превращение приводит к образованию нерастворимых в хинолине веществ и пиролитического углерода. Даже при минимальных подсосах окружающего воздуха в коксовую камеру интенсифицируются реакции окислительного крекинга, которые вносят вклад в образование нерастворимых в хинолине веществ.

В соответствии с принципами общей химической технологии для образования α_1 -фракции нужны следующие факторы:

1. Реакционная смесь требуемого состава – определяется составом первичной смолы, выделение которой начинается при 450-500 °С [5].

2. Реактор с достаточным объемом, обеспечивающим возможность протекания достаточно длительных реакций. Продолжительность термического воздействия на смолу для предотвращения разложения ее компонентов при температуре выделения (около 500 °С) должно составлять менее 15 с [7]. На практике продолжительность пребывания паров смолы в зоне паро-газофазного реактора определяется способом эвакуации парогазовой смеси (один или два газосборника), а также периодом коксования (оборот печи). Объем реактора определяется габаритами коксовой камеры и высотой подсводового пространства, которое (согласно ПТЭ 2001 п. 7.21) составляет сразу после загрузки 250-350 мм. Также объем реактора определяется величиной усадки в процессе коксования. Однако следует учитывать, что областями вторичного пиролиза являются и трещины в теле полукокса-кокса и усадочный зазор между стенкой и коксом [8].

3. Соответствующая температура реакции. Согласно ПТЭ 2001 п. 7.207 температура подсводового пространства должна составлять не более 820 °С, замеренная на 2/3 периода коксования на высоте 200-300 мм от верха печей.

На ПАО «АКХЗ» каменноугольная смола вырабатывается на коксовых батареях №№ 1-3 и 5-9 и выделяется в цехах улавливания №1 и № 2 (табл. 2). В табл. 3 представлены усредненные показатели качества смол ЦУ № 1 и ЦУ № 2. В табл. 4 для наглядности сведены наиболее характерные показатели качества смол ЦУ 1 и ЦУ 2, характеризующие их степень пиролизованности. В табл. 5 представлена характеристика факторов, влияющих на условия формирования каменноугольной смолы ЦУ 1 и ЦУ 2.

Таблица 2

Параметры коксовых батарей, влияющие на качество смолы

№ цеха (батареи)	ЦУ № 1					ЦУ № 2		
	КБ № 1	КБ № 2	КБ № 3	КБ № 5	КБ № 6	КБ № 7	КБ № 8	КБ № 9
Высота камеры, м	5	5	5	5,5	5,5	7	7	7
Полезная высота камеры, м	4,7	4,7	4,7	5,2	5,2	6,7	6,7	6,7
Ширина камеры, мм	450	450	450	410	410	410	410	410
Количество печей	77	77	77	65	65	65	65	65
Количество газосборников	1	1	1	2	2	1	1	1
Производительность номинальная, тыс. т /год	417	417	417	623	623	910	910	910

Приведенная совокупность показателей качества смолы позволяет однозначно, по всем, принятым в настоящее время признакам, характеризовать смолу ЦУ № 2 как более пиролизованную, и смолу ЦУ № 1 как менее пиролизованную, что свидетельствует о более высокой интенсивности процессов пиролиза в коксовых камерах большегрузных батарей № 7-9. В частности, это означает, что повышенные зольность, плотность и массовые доли высокомолекулярных компонентов в смоле ЦУ № 2 объясняются не повышенным уносом дисперсных частиц из камер коксования и не проблемами в работе отделения конденсации.

Есть мнение [9], что отличием большегрузных батарей является снижение продолжительности пребывания паров углеводородов в зоне пиролиза парогазовых продуктов в подсводовом пространстве. В принципе, это должно было бы привести к снижению интенсивности пиролиза. Однако в ряде работ имеются данные о возрастании степени пиролиза смолы в большегрузных батареях. Считается, что особенностью процесса коксования угольной загрузки в большегрузных печах является более быстрый прогрев верха загрузки с образованием уже в первые часы коксования поверхностного слоя кокса, наличие которого способствует получению химических продуктов с более высокой степенью пиролизованности [10].

Кроме того, важную роль играет наличие двух газосборников на батареях КБ № 5 и КБ № 6, что способствует более быстрой эвакуации парогазовых продуктов из зоны пиролиза при получении смолы для ЦУ №1.

Сравнение показателей качества угольных шихт (табл. 5), (выход летучих веществ и помол), показывает отсутствие определяющего влияния их свойств на процессы пиролиза смол, выделяемых в ЦУ № 1 и ЦУ № 2. Несколько более высокое содержание класса 0-3 мм (на 1,3 %), впрочем, должно привести общей усадки пирога, что в свою очередь способствует более высокой степени пиролизованности смолы ЦУ № 2.

Характеристика производимой смолы

Наименование определяемого показателя	Смола цеха улавливания	
	№1	№2
Плотность (d_{20}), кг/м ³	1179	1214
Массовая доля воды, %	2,6	3,5
Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле, %	4,9	12,2
Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине, %	1,4	9,2
Массовая доля золы, %	0,08	0,09
Массовая доля фенолов, %	2,0	1,5
Данные хроматографического анализа: массовые доли компонентов, %		
Бензол, %	1,86	0,38
Сумма низкокипящих ароматических углеводородов	0,93	0,57
Инден	1,82	1,23
Нафталин	11,26	11,11
Тионафтен	0,44	0,22
β -метилнафталин	1,47	1,24
α -метилнафталин	0,60	0,67
Сумма диметилнафталинов	1,53	1,84
Аценафтилен	0,30	0,55
Аценафтен	2,19	2,92
Дифениленоксид	0,77	1,95
Флуорен	1,73	1,96
Сумма неидентифицированных углеводородов	1,38	0,86
Антрацен +фенантрен	5,13	5,49
Сумма тяжелых неидентифицированных углеводородов	6,43	5,64
Массовая доля, %, фракций, выкипающих в пределах, °С		
до 210	6,61	3,68
до 235	13,41	13,21
до 300	8,26	10,12
до 360	11,56	11,13
выше 360 (пек)	60,16	61,86

Анализ данных табл. 5 показывает, что основной причиной повышения степени пиролизованности каменноугольной смолы ЦУ № 2 являются более жесткие условия процессов пиролиза:

- объем подсводового пространства КБ № 7-9 выше;
- средняя температура подсводового пространства батарей, вырабатывающих смолу для ЦУ № 2, превышает на 50 °С аналогичный показатель КБ, вырабатывающих смолу для ЦУ № 1.

Еще большую роль играют процессы усадки угольной загрузки в ходе коксования. Согласно данным [11], расчетная общая усадка (Y , мм) зависит от следующих факторов:

- X_1 - уровень измельчения шихты, %
(содержание класса шихты < 3 мм);
- X_2 - влажность шихты, %
- X_3 - выход летучих веществ на сухую массу, %
- X_4 - полезная высота печных камер, м

и описывается уравнением:

$$Y = -34.99 + 0.61947 \times X_2 \times X_3 + 0.89225 \times X_1 \times X_4 \quad (1)$$

Таблица 4

Сравнительная характеристика смол цехов улавливания «ПАО «АКХЗ» по данным технических отчетов (средняя за год)

Плотность, кг/м ³	Массовая доля воды, %		Массовая доля золы, %		Массовая доля веществ, нерастворимых в, %				Выход пека, %		Массовая доля, %				
					толуоле		хинолине				нафталина		фенолов и крезолов		
ЦУ № 1	ЦУ № 2	ЦУ № 1	ЦУ № 2	ЦУ № 1	ЦУ № 2	ЦУ № 1	ЦУ № 2	ЦУ № 1	ЦУ № 2	ЦУ № 1	ЦУ № 2	ЦУ № 1	ЦУ № 2	ЦУ № 1	ЦУ № 2
1174	1205	2,24	3,43	0,09	0,11	4,78	13,06	1,36	8,98	62,15	63,48	10,73	11,37	2,09	1,70

**Сравнительная характеристика факторов, влияющих на условия формирования
каменноугольной смолы**

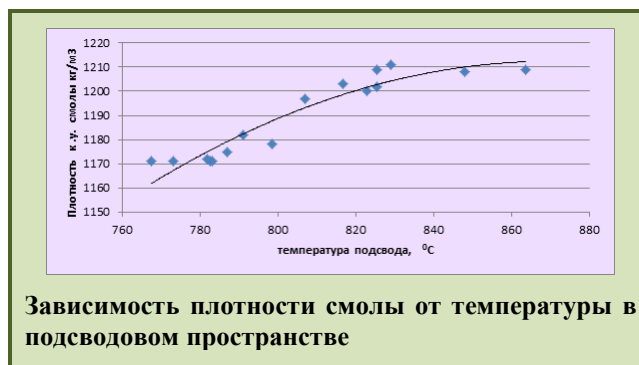
	Факторы, влияющие на свойства товарной смолы цехов улавливания	
	№1	№2
Выход летучих веществ, % на сухую массу шихты	32,3	32,0
Помол шихты, содержание, %, класса 0-3 мм	80,3	81,5
Уровень загрузки, мм	361	484
Температура подсводового пространства, °С	783	830

Таблица 6

Расчет усредненной общей усадки шихт

Батарея	Выход летучих веществ, % на сухую массу шихты		Помол шихты, содержание, %, класса 0-3 мм		Усадка общая, мм	
	ЦУ 1	ЦУ 2	ЦУ 1	ЦУ 2	ЦУ 1	ЦУ 2
КБ № 1-3	33,2		79,4		457	
КБ № 5-6	31,3		81,3		491	
КБ № 7-8		31		81		600
КБ № 9		33		82		614
Среднее					474	607

В табл. 6 приведены результаты расчета общей усадки загрузки камер коксования по формуле 1 для условий получения смолы ЦУ № 1 и ЦУ № 2.



Расчет показывает, что наиболее весомым фактором, влияющим на Y , является полезная высота камер. Расчетная усредненная величина усадки загрузки камер, вырабатывающих смолу для ЦУ №2 существенно выше, чем для камер вырабатывающих смолу для ЦУ № 1.

Величина загрузки шихты, общей усадки и высота камеры во многом определяют температуру подсвдового пространства, которая, как показывает анализ, оказывает определяющее влияние на процессы пиролиза и качество получаемой смолы. На рисунке приведен график зависимости усредненной среднемесячной плотности получаемой смолы от среднемесячных усредненных температур в подсвдовом пространстве для обоих цехов улавливания. Из графика, в частности, видно, что для получения смолы марки А1 ($d = 1190 \text{ кг/м}^3$) температура в подсвдовом пространстве должна составлять не более 800°C независимо от конструктивных особенностей печей.

Выводы

1. Устойчивое различие пиролизованности смол ЦУ № 2 и № 2 ПАО «АКХЗ» объясняется следующими конструктивными и технологическими факторами:

- существенно более высокой усадкой («на кокс»), обусловленной полезной высотой камеры КБ №№ 7-9;
- наличием двух газосборников на КБ №№ 5, 6;
- низким уровнем загрузки «на шихту» КБ № 8 и, как следствие, повышением температуры подсвдового пространства.

Для снижения степени пиролизованности смолы в КЦ № 3 и № 4 необходимо снизить температуры подсвдового пространства ниже 800°C , в том числе и за счет повышения уровня загрузки камер коксования.

Библиографический список

1. Справочник коксохимика. Т. 3. Улавливание и переработка химических продуктов коксования [под ред. Ковалева Е.Т.]. – Харьков: ИД ИНЖЭК, 2009. – 450 с.
2. Лазорин С.Н. Каменноугольная смола (получение и переработка) / С.Н.Лазорин, Е.А.Скрипник. – М.: Металлургия, 1985. – 118 с.
3. Чистяков А.Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол / Александр Николаевич Чистяков. – Челябинск: Металлургия. Челябинское отделение, 1990. – 160 с.

4. **Ковалев Е.Т.** Научные основы и технология переработки высококипящих фракций каменноугольной смолы с получением полициклических углеводородов / **Евгений Тихонович Ковалев.** – Х.: Контраст, 2001. – 216 с.
5. **Lowry Н.Н.** Chemistry of Coal Utilization / **Н.Н.Lowry.** – John Wiley & Sons, 1945. – 1868 p.
6. **Hansen В.Е.** The effect of heat treatment on the pitch quality / PhD Thesis / **Birgit Elkjaer Hansen** / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: orit.dtu.dk/getResource?recordId=40959&objectId=1...1.
7. Comparison of coal tars generated by pyrolysis of Hanna coal and UCG Hanna IVB coal tars / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://uwlib5.uwyo.edu/omeka/archive/files/doi-fe-60177-2427_78fb617f9a.pdf.
8. **Власов Г.А.** О кинетике образования парогазовых продуктов при коксования угольных шихт. 2. Факторы вторичного пиролиза / **Г.А.Власов, В.Д.Барский, В.М.Чуищев, А.Г.Рудницкий** // Углекимический журнал. – 2003. – № 3-4. – С. 55-61.
9. **Карпин В.М.** Научные и технологические вопросы управления качеством каменноугольной смолы и пека методом комплексообразования компонентов их α_1 , α_2 , β и γ -фракций с основаниями и кислотами Льюиса: автореф. дис. на соискание научн. степени докт. техн. наук. / **Григорий Моисеевич Карпин.** – Москва, 2008. – 36 с.
10. Исследования влияния объема печных камер и режимов коксования углей на выход и качество химических продуктов 3.5 -14 (81) –II -37-81 ТП : Отчет о НИР / Восточный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт (ВУХИН). – № ГР 81009403, 1983. – 97 с.
11. **Сухоруков В.И.** Научные основы совершенствования техники и технологии производства кокса / **В.И.Сухоруков.** – Екатеринбург: АЛЮ, 1999. – 393 с.

Рукопись поступила в редакцию 05.06.2013.