

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СОЗДАНИЮ ЭКОЛОГИЧНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НАФТАЛИНОВОЙ ФРАКЦИИ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ КОКСОХИМИИ

О.М. Горелова, М.Ю. Григорова

В работе рассмотрены основные способы и проблемы переработки нафталиновой фракции каменноугольной смолы. Представлены результаты исследования ректификационного разделения нафталиносодержащего сырья без предварительной химической обработки
Ключевые слова: нафталин, ректификация, тионафтен, ресурсосберегающие технологии.

Защита окружающей среды была и остается задачей первостепенной важности при развитии промышленного производства. Особенно актуально это для производств, выделяющих в окружающую среду высокотоксичные и канцерогенные примеси. Производство кокса также связано с образованием значительного количества опасных отходов, поэтому при его развитии необходимо соблюдать требования природоохранного законодательства.

Коксохимия - область промышленности, занимающаяся переработкой природных топлив (главным образом каменного угля) в кокс и другие ценные продукты.

Основными продуктами коксохимии являются:

- кокс;
- коксовый газ;
- продукты переработки сырого бензола;
- продукты переработки каменноугольной смолы;
- аммиачные удобрения.

Полный ассортимент продукции коксохимических предприятий включает около 80 наименований. Ряд продуктов, подобных коксохимическим, получают также на нефтехимических предприятиях [1].

Каменноугольная смола — сырьё для получения нафталина и других индивидуальных ароматических соединений, масел специального назначения (поглотительное, шпалопрпиточное и др.) и пека, из которого вырбатывают, в частности, электродный пековый кокс [2].

На предприятии «Алтай-кокс» имеется цех для смолоперегонки, продукцией которого являются: легкое масло, поглотительное масло, фенольная, нафталиновая, антраценовая фракции, пек. Так как на данном производстве не предусмотрено получение нафта-

линалина из нафталиновой фракции, она маловостребована.

Нафталин – один из важнейших продуктов переработки каменноугольной смолы. Он является ценным сырьем для химической промышленности. Потребность народного хозяйства в нем обеспечивается только за счет коксохимического нафталина. Поэтому максимальное извлечение нафталина из каменноугольной смолы и рациональное его использование являются исключительно актуальной задачей.

В промышленности нафталин получают в основном из каменноугольной смолы (в которой его содержится от 8 % до 10 %), а также выделяют из продуктов пиролиза нефти. При этом продукт, полученный из нефти, значительно чище каменноугольного.

Каменноугольная смола образуется при переработке коксующихся углей для получения металлургического кокса. Мировой выпуск свыше 400 миллионов тонн кокса сопровождается производством около 16 миллионов тонн каменноугольной смолы. При этом некоторые коксовые цеха (США, Китай) действуют по технологии без дальнейшей переработки смолы, которая сжигается непосредственно в процессе производства кокса. По оценкам, лишь около 50 % выпускаемой каменноугольной смолы в мире подвергается дальнейшей перегонке с получением товарной продукции.

Заметными спутниками ароматических углеводородов являются также многоядерные гетероциклические соединения – индол, карбазол, бензокарбазол и др. Из непредельных соединений в смоле содержатся стирол, инден, кумарол и их производные. Серосодержащие соединения в смоле представлены тиофеном C_4H_4S , тионафеном C_8H_6S (и их метилированными производными), дифенил-

сульфидом, анбензтионафтенем и пр. Основная масса этих соединений сосредоточена в поглотительной, нафталиновой и антраценовой фракциях. Однако их выделение при фракционировании не представляется возможным из-за близости температур кипения углеводородов и серосодержащих соединений. Большинство из них является нежелательной примесью в продуктах переработки смолы, и поэтому выделяются из фракций или технических продуктов химической очисткой или другими методами.

Наиболее трудноудаляемым соединением является тионафтен.

Основным исходным сырьем для получения нафталина является нафталиновая фракция, полученная при фракционировании смолы и содержащая от 80 % масс. до 85 % масс. нафталина, то есть от 92 % до 93 % его ресурсов в смоле. В процессе ректификации смолы в нафталиновую фракцию переходят вещества, выкипающие в пределах от 210 °С до 230 °С.

Способы выделения нафталина из фракции определяются требованиями потребителей к качеству продукта и экономичности процесса. На коксохимических заводах применяют два способа переработки:

1) кристаллизация с последующим механическим разделением твердой и жидкой фаз прессованием с получением технического прессованного нафталина;

2) получение дистиллированного нафталина с использованием химической очистки нафталиновой фракции и последующей ее ректификации [3].

Содержание примесей в техническом или дистиллированном нафталине обуславливается свойствами и поведением примесей в процессе кристаллизации фракции, химической очистке и ректификации очищенной фракции при получении дистиллированного нафталина.

При переработке нафталиновой фракции кристаллизацией и прессованием такие примеси как тионафтен, инден, индол, хинолин, изохинолин и др. образуют с нафталином смешанные кристаллы, т.е. вместе с нафталином переходят в твердую фазу и при прессовании не отделяются и загрязняют окончательный продукт (прессованный нафталин). Другие примеси образуют с нафталином эвтектические смеси при температуре от 25 °С до 600 °С и в виде пленки удерживаются на поверхности кристаллов нафталина. Эти примеси выделяются из нафталина прессованием.

В производстве дистиллированного нафталина используются два процесса:

1) химическая очистка нафталиновой фракции концентрированной серной кислотой с последующей промывкой щелочью;

2) ректификация очищенной фракции.

Чистый нафталин является продуктом дальнейшей переработки технического прессованного нафталина или концентрированной нафталиновой фракции. На отечественных коксохимических заводах получение очищенного нафталина осуществляется методом ректификации и сублимации. Наличие в техническом нафталине и нафталиновой фракции различных примесей: сернистых и непредельных соединений, фенолов, оснований, насыщенных углеводородов и др., способных образовывать с нафталином смешанные кристаллы, азеотропные смеси, комплексные соединения не позволяют получить глубокоочищенный нафталин только путем ректификации. Поэтому технология очистки нафталина от примесей сочетает химические процессы и ректификацию. Цель такой очистки заключается в получении продукта, содержащего не менее 99 % масс. нафталина. В качестве реагентов для химической очистки нафталина применяют серную кислоту, формалин, хлористый алюминий, металлический натрий, хлор, водород и др. Так как наиболее трудноудаляемой примесью является тионафтен, поэтому для его выделения выбирается реагент, отличающийся достаточной избирательностью к последнему.

В промышленности наибольшее применение получили сернокислотный и формальдегидный методы [4]. Очистка технического нафталина (или нафталиновой фракции) сернокислотным методом основана на различии в скорости сульфирования нафталина и тионафтена с помощью 94%-ной серной кислоты с образованием тионафтена и нафталинсульфоокислот.

Применение формальдегида основано на различии в скоростях реакции конденсации формалина с нафталином и тионафтенем. Процесс формальдегидной очистки ведется в присутствии 94%-ной серной кислоты, которая необходима для конденсации непредельных соединений, содержащихся в техническом нафталине. Образующиеся смолы хорошо растворяются в серной кислоте и поэтому легко разделяются с отработанной серной кислотой. В процессе очистки происходит частичное сульфирование нафталина и тионафтена. Но в связи с тем, что расход кислоты небольшой, эта реакция существенно

не влияет на выход нафталина. Серная кислота каталитически воздействует на реакцию конденсации тионафтена. Продукты реакции конденсации тионафтена растворяются в нафталине и выделяются при ректификации в виде кубовых остатков.

Целью нашей работы являлось выделение нафталина из нафталиновой фракции методом ректификации. Это сложная технологическая задача, поскольку присутствующий в сырье тионафтен имеет близкую температуру кипения с нафталином (218 °С и 221 °С) и образует азеотропную смесь. Традиционно, серосодержащие примеси удаляли с помощью сульфирования и получали отход - «кислую смолку». Этот отход не подвергается термической деструкции, что требует поиска альтернативных путей его утилизации или создания технологий, исключающих его образование.

Ректификация нафталиновой фракции без предварительной обработки потребует высокоэффективной ректификационной колонны, но в то же время, исключит использование дополнительных реагентов и позволит использовать отходы в качестве топливного ресурса.

Переработка нафталиновой фракции повысит рентабельность предприятия в целом, а реализация наилучшей доступной технологии производства нафталина позволит исключить ряд экотоксичных отходов.

На первом этапе исследований по созданию технологии ректификационного разделения нафталиновой фракции нами была разработана методика анализа исходной смеси. Наиболее приемлемым методом в данном случае является хроматография, так как характеризуется экспрессностью, точностью (погрешность 3 %), а также требует малого количества пробы без предварительной подготовки.

После анализа литературных данных в качестве сорбента было решено использовать твердую основу, состоящую из CHROMATON N-AW. Для CHROMATON характерно узкое распределение пор и отсутствие микропор.

Малое содержание оксидов железа является причиной низкой каталитической активности этого носителя, что позволяет работать при высоких температурах и малом количестве нанесенной жидкой фазы, не опасаясь ее каталитического разложения. Небольшая удельная поверхность и высокая химическая чистота обуславливают низкую адсорбцию, которая важна при разделении полярных веществ на носителе с малым коли-

чеством стационарной фазы. CHROMATON N-AW промыт кислотами и силанизирован гексаметилдисилазаном, в результате чего еще больше снижается его адсорбционная и каталитическая активность [6].

В качестве жидкой фазы использован FFAP (15 % от массы носителя), который представляет собой сложный эфир полиэтиленгликоля и 2-нитротерефталевой кислоты. Он используется для разделения органических веществ в интервале температур от 0°С до 275°С.

В газом-носителем являлся водород, его расход 25 см³/мин.

Для наиболее полного разделения смеси предложено использовать хроматографическую колонку длиной 3 м и диаметром 3 мм. Температуру в колонке изменяли в пределах от 150°С до 280°С, детекторе до 290°С, испарителе до 290°С.

Для исследуемой смеси методом внутреннего стандарта рассчитаны калибровочные коэффициенты для анализируемых веществ. В качестве стандартного вещества использовался нафталин.

Разработанная нами методика будет использована в натуральных экспериментах по изучению физико-химических взаимодействий между компонентами нафталиновой фракции, а также при изучении закономерностей ректификационного разделения.

Основная задача исследований – получение кондиционного нафталина и минимизация его потерь при ректификационном разделении.

Для изучения закономерностей процесса ректификации нафталиновой фракции нами была создана модель фазового пространства жидкость пар исследуемой системы [5], в состав которой вошли компоненты в наибольшем количестве содержащиеся в смеси и влияющие на выделение нафталина.

Таким образом, нами было изучено и математически описано парожидкостное равновесие в системе, образованной компонентами: инден – нафталин – тионафтен - α-метилнафталин - β-метил-нафталин - ацетнафтен.

Описание равновесия жидкость-пар производилось при помощи уравнения локальных составов Вильсона, которое используется для гомогенных смесей. Данные о фазовом равновесии мы получали, используя групповую модель UNIFAC [7]. Результаты математического описания – параметры уравнения Вильсона, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры уравнения Вильсона

Наименование системы	Параметры	
	λ_{12}	λ_{21}
Инден - Нафталин	0,1314	2,405
Инден - Тионафтен	0,1016	1,722
Инден-β-метилнафталин	0,00007	0,0155
Инден-α-метилнафталин	0,4577	1,404
Инден-Аценафтен	0,8591	0,4521
Нафталин-Тионафтен	0,6319	0,9471
Нафталин-β-метилнафталин	1,173	0,8486
Нафталин-α-метилнафталин	1,166	0,8543
Нафталин-Аценафтен	0,4362	0,5486
Тионафтен-β-метилнафталин	0,7433	0,7389
Тионафтен-α-метилнафталин	0,7416	0,7399
Тионафтен - Аценафтен	0,7320	0,5772
β-метилнафталин-α-метилнафталин	1,1260	0,8814
β-метилнафталин-Аценафтен	0,7913	1,001
α-метилнафталин-Аценафтен	0,7912	1,001

Для оценки конструктивных параметров ректификационной колонны и поиска параметров режима работы установки проведена оптимизация в вычислительном эксперименте. Разделение нафталиновой фракции предлагается проводить на колонне периодического действия, диаметром 2,6 м, с общей эффективностью 30 теоретических тарелок. При флегмовом числе 15 отбирается донаталиновая фракция, включающая в свой состав инден, тионафтен и нафталин. Отбор нафталиновой фракции производится при флегмовом числе 5. При таких параметрах возможно выделить до 75 % масс. нафталина от его количества в сырье. Результаты параметрической оптимизации графически представлены на рисунке 1.

На основании результатов исследований нами предложена принципиальная технологическая схема ректификационной установки для разделения коксохимической нафталиновой фракции.

Создание и реализация наилучшей доступной технологии по переработке нафталиновой фракции каменноугольной смолы позволят получать ценные товарные продукты и минимизировать нагрузку на окружающую природную среду.

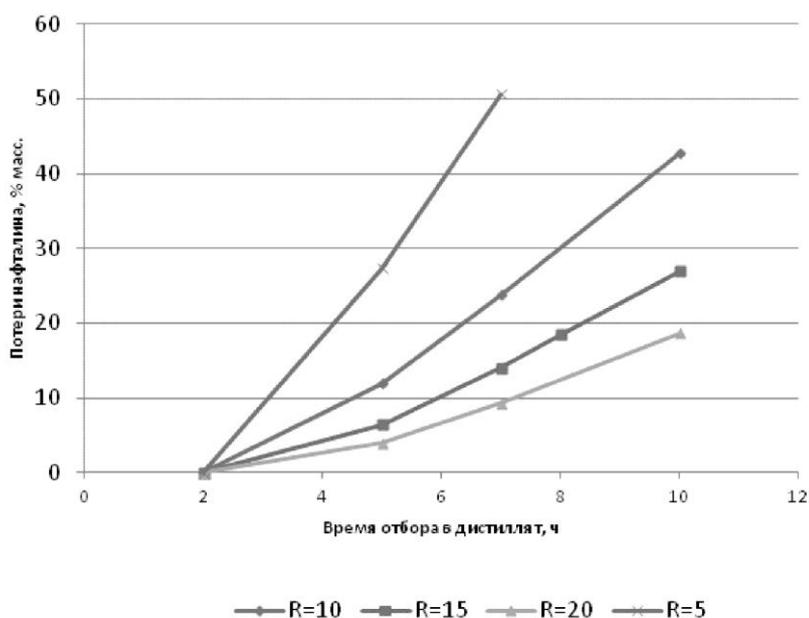


Рисунок 1 - Зависимость потерь нафталина (% масс.) от времени отбора дистиллята (ч) при различных флегмовых числах

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Современные технологии в области переработки химических продуктов коксования /Обзорная информация о современном состоянии коксохимических предприятий России, ФГУП ВУ-ХИН, Екатеринбург.- 2010, 49 с.;

2. Пат. 2034011 РФ, Установка подготовки каменноугольной смолы к переработке. Сабирова Т.М., Иванцов В.А., Ковалев А.П., Корчаков С.А., Колодыко Г.Д., опублик. 30.04.1995;

3. Пат. 2255956 РФ, Способ переработки каменноугольной смолы. Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А., Озеренко Е.А., Фросин С.Б., опублик. 10.07.2005

4. Павлович О.Н., Панич И.М. Усовершенствование технологии получения дистиллированного нафталина // Кокс и химия.-2011.-№1.-с.26-29

5. Певнева И.А., Горелова О.М., Комарова Л.Ф. Создание ресурсосберегающей технологии переработки каменноугольного сырого бензола // Ползуновский вестник, № 6, 2006, с.43-47

6. Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. - М.: Высшая школа, 1987. - 335 с.

7. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч., Ч. 1, 2.-М.: Мир, 1989.- 304 с.

УДК 536.42

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПОЛУЧЕНИЮ НОВЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

В. М. Осокин, В.А. Сомин

В работе рассмотрены способы получения сорбентов на основе отходов деревообрабатывающей промышленности и растениеводства для очистки сточных вод от соединений металлов. Изучена сорбционная емкость различных материалов по ионам меди и никеля.

Ключевые слова: сорбция, древесные отходы, бентонит, очистка воды, тяжелые металлы.

ВВЕДЕНИЕ

Очистка воды от различных загрязнителей в настоящее время являются весьма актуальной задачей, требующей применения новых подходов, в том числе ресурсосберегающих технологий, позволяющих использовать в производственных процессах очищенную воду, тем самым снижая потребление свежей.

Одними из наиболее эффективных методов очистки сточных вод являются сорбционные. При этом традиционные виды сорбентов (активированные угли, цеолиты) часто заменяются на материалы, полученные из второсортного сырья, в частности, отходов производства. Так, для очистки стоков все большее применение находят отходы агропромышленного комплекса – солома злаковых культур, шелуха гречихи, риса, лузга подсолнечника, свекловичный жом, скорлупа арахиса и другие. Также в качестве основы для получения сорбентов могут применяться целлюлозосодержащие материалы – отходы деревообрабатывающей промышленности, к которым относятся срезки, стружки, опилки, щепа, древесная пыль, кора и др.

Данные материалы могут с успехом использоваться для извлечения из воды самых

разнообразные соединений, в том числе тяжелых металлов.

Наряду с вышеуказанными материалами, для очистки воды от ионов металлов могут быть использованы следующие: бамбуковая масса, джутовое волокно и хлопок. Эффективность извлечения ионов меди при их использовании составляет от 40 до 70 % [1]. Однако применение этих материалов в качестве сорбентов экономически оправдано только в местах их произрастания.

Сравнительно недавно была выявлена способность хитозана сорбировать краски, содержащие ионы тяжелых металлов из сточных вод. Молекула хитозана содержит в себе большое количество свободных аминокрупп, что позволяет ему связывать ионы металлов и приобретать избыточный положительный заряд. Для увеличения сорбционных свойств хитозан смешивают с монтмориллонитом, полиуретаном, бентонитом и перлитом [2, 3].

Известны сорбенты из опилок различных пород деревьев, обработанных ортофосфорной и соляной кислотой, диметилформамидом, мочевиной, и обладающие высокими сорбционными характеристиками по отношению к ионам металлов [4, 5].