«Engineering and Consulting PFA Alexander Gadetskiy»
https://makston-engineering.ru/

MASTER

Discipline: PROCESS: Coal Tar Distillation, Coal Tar Pitch, Heavy Creosote Oil, Naphthalene Oil, Light Creosote Oil

Name: Alexander.gadetskiy@inbox.lv **Sign.**
Date: 01.07.2022

Концептуальный проект на переработку каменноугольной смолы с выпуском: каменноугольных пеков 27.000 т/год, тяжелого и легкого креозотового масла 9.000 и 3.000 т/год, нафталина 5.600 т/год

Dipl. engineer Alexander Gadetskiy, phone: +40 (748) 148 257; e-mail: alexander.gadetskiy@inbox.lv
Certificate of registration on engineering activities and technical consultations № F4/172/17.02.2014
https://makston-engineering.ru/

Содержание.

1. Введение

2. Качественные характеристики сырья и готовой продукции.

3. Описание технологического процесса. Материальный баланс.

4 Оптимальная технологическая схема при переработке каменноугольных смол. Performance Technologies для получения высококачественных пеков.

5. Возможности копирования технологии для производства высококачественных пеков, лицензионные права, гарантии на процесс.

6. Выводы.

Приложения.

1. Техническое задание.

2. Качественные характеристики сырья.

3. Качественные характеристики получаемой продукции.

4. Принципиальные схемы переработки КУС.

Сокращения.

КУС – каменноугольная смола

СТРНТ – Coal-tar pitch high temperature. Высокотемпературный каменноугольный пек

СТРМТ – Coal-tar pitch medium temperature. Среднетемпературный каменноугольный пек

БТК – бензол, толуол, ксилольная фракция

ПАУ – полиароматические углеводороды

ХЗК – химически загрязненная канализация

QI вещества – вещества не растворимые в хинолине

Dividing Wall Column (DWC) – колонна с вертикальной перегородкой

1. Введение.

В 2016 году выполнялся расширенный концептуальный проект по переработке КУС, при мощности по сырью 200 тыс. т/год и получению пековых коксов https://enky-afina.ru/konceptualnii-proekt-n16k

В 2019 году для СНГ выполнялся концептуальный проект по переработке КУС, при мощности по сырью 25 тыс. т/год и использованию жидких продуктов в качестве компонентов моторных топлив.

В 2020 году для угольной компании https://odisha.gov.in/ Индия, выполнялся концептуальный проект переработки КУС, при мощности по сырью 40-45 тыс. т/год и получению высококачественных пеков.

Концептуальные проекты включали в себя стандартные перечни работ https://enky-afina.ru/konceptualnyi-1-2 а также «Исходные технологические данные (DBS) для базового проектирования».

В переработке КУС существуют принципиальное отличие, например, СССР на 12 коксохимических предприятий, восемь установок переработки КУС, Германия на 18 коксохимических предприятий, две установки переработки КУС, США и Канада на 23 коксохимических предприятия, шесть установок переработки КУС. Принцип планирования в СССР предполагал, что каждое коксохимическое производство должно иметь собственную переработку КУС, а для Германии, США и Канады более привычно укрупнение мощностей по переработки КУС.

В практике переработки КУС известно не менее десяти принципиальных технологических решений, существенно отличающихся между собой по конфигурации процесса, и каждое из этих решений реализовано в промышленности, например:

- одноколонная атмосферная
- двухколонная атмосферно – вакуумная
- многоколонная атмосферная

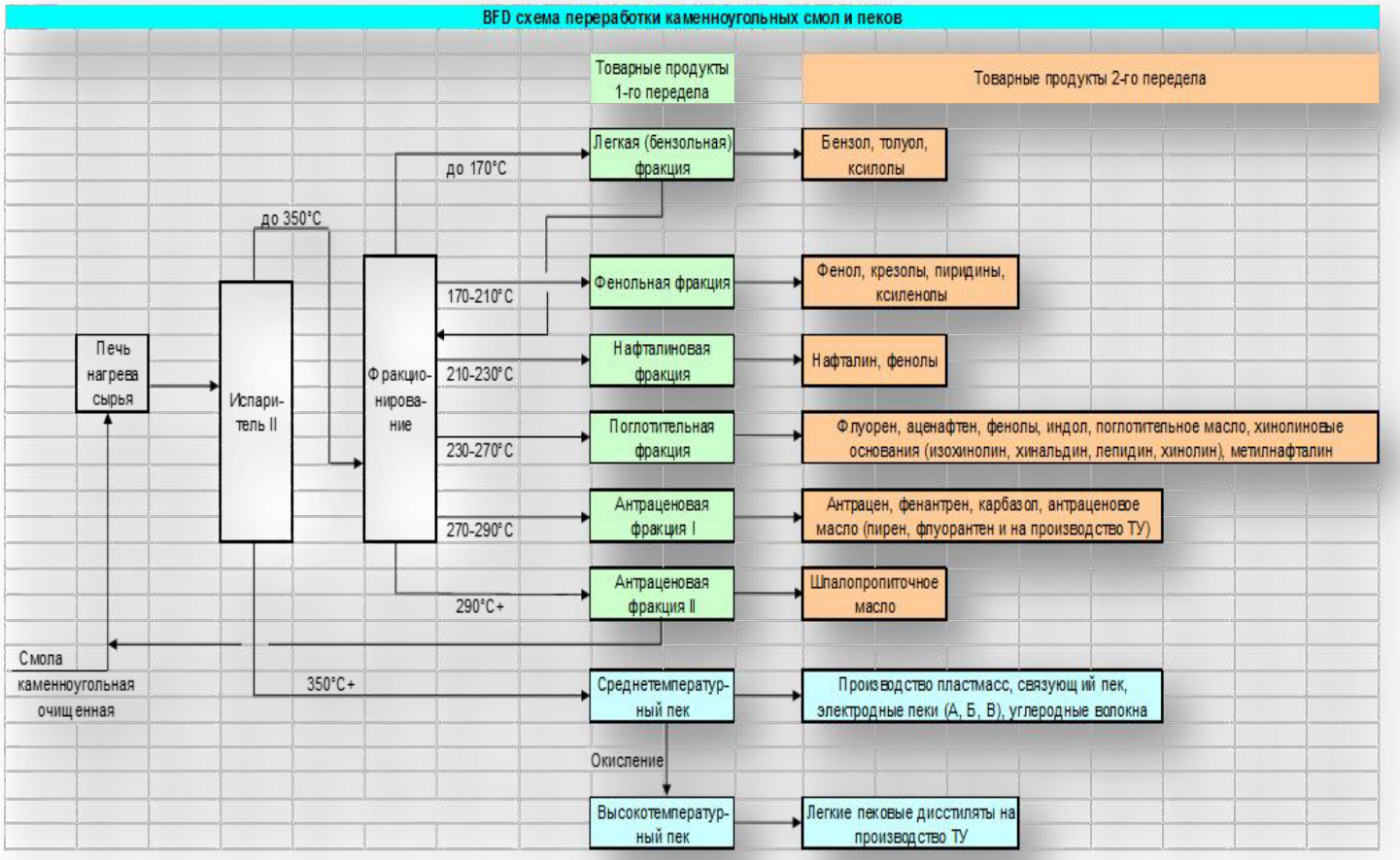
и схема ректификации с рециркуляцией пека. Используемые схема должны отвечать, как можно большему числу из перечисленных требований:

- максимальное использование тепла вторичных потоков
- гибкость в управлении процессом путем применения стриппингов
- использование второго питания колонн и дополнительного тепла в виде парогазовых потоков коксования
- переход к многоколонным системам для ректификации с многократным непрерывным испарением.

Принципиальные схемы переработки приведены, **Приложение 4.**

Основная проблема малых мощностей – это сложности поддержания качества получаемого пека и эффективное использование жидкой фракции. На малых мощностях реализовать **Схема 1**, в полном объеме практически невозможно и не нужно.

Схема 1.



2. Качественные характеристики сырья и готовой продукции.

2.1 Состав сырья, планируемого к переработке, **Приложение 2**. В **Таблице 1** приведен состав КУС от компании LPC Grade, Япония, пек из которой использовался исключительно для пропитки при изготовлении углеграфитовых электродов больших диаметров

Таблица 1.

Показатели качества сырья, полуфабрикатов и готовой продукции		
Наименование показателей	**Ед. измерения**	**Параметр**
Выход пека	% масс.	59.79
Плотность при 15°С	г/см3	1.24
Индекс Конрадсона	% масс.	38.50
Нерастворимые углеводороды в н-гептан	% масс.	19.30
Нерастворимые углеводороды в толуоле	% масс.	9.06
Общее содержание серы	% масс.	0.49

Общее содержание азота	% масс.	1.13

2.2 Важным моментом в процессе переработки является качество поставляемой КУС по содержанию воды, растворенных солей и зольности. При качественных экспортных поставках очистка от воды, солей и твердых частиц производится на коксохимическом предприятии. В случае, если на переработку поступает смола не очищенная, то при испарении влаги одновременно удаляется большая часть легкой (БТК) фракции в виде водного азеотропа «сырого» бензола, количество потерь может достигать 1% от массы неочищенной смолы.

2.3 Показатели качества продукции, **Приложение 3**. В **Таблице 2** приведены требования к пеку от компании LPC Grade, Япония, для пропитки при изготовлении углеграфитовых электродов больших диаметров. Основной продукцией являются пеки, качество которых должно быть безупречным.

Таблица 2.

Показатели качества сырья, полуфабрикатов и готовой продукции		
Наименование показателей	**Ед. измерения**	**Параметр**
Каменноугольный пек для получения Кокса / LPC Grade Япония		
Плотность при 15°С	г/см3	1.1 - 1.16
Температура размягчения, °С	°С	-
Нерастворимые углеводороды в н-гептан, н/б	% масс.	3.20
Нерастворимые углеводороды в толуол, н/б	% масс.	0.20
Нерастворимые углеводороды в хинолин, н/б	% масс.	0.10
Общее содержание серы, н/б	% масс.	0.30
Общее содержание азота, н/б	% масс.	1.00

Жидкие фракции тяжелого и легкого креозотового масла, а также фракция нафталина, имеют широкий диапазон качественных показателей и не являются индивидуальной продукцией. По мере заполнения собственных складов, указанные фракции передаются на в порт, где компаундируются крупными партиями для танкерных отгрузок.

3. Описание технологического процесса.

3.1 Подготовка смолы к переработке. Согласно ТЗ, содержания в смоле, планируемой к переработке:

- влаги и золы не более 1.5% и 0,07% масс, соответственно
- легкой БТК фракции, не более 0.15% масс.
- фенольной фракции, не более 1.92% масс.
- нафталиновая фракция, не менее 13.5% масс.
- легкая и средняя креозотовая фракция (230-270°С), не менее 7% масс.

- тяжелая креозотовая фракция (>270°С), не менее 21% масс.

Приведенный состав указывает, что все легкие составляющие имеющие температуру кипения до 210°С были извлечены поставщиком КУС.

Удалении грубодисперсной фазы, в которой сосредотачивается до 70% всей золы, осуществляется в процессе фильтрации на складе хранения, при перекачках для усреднения состава смолы. Температура смолы при циркуляции 75-95°С, для удаления солей дозируется 5-6% раствор карбоната натрия в количестве 0,04-0,1% от перерабатываемой смолы. Показателем гомогенного состава смолы является содержание в ней нафталина.

Фильтрация производится через коалесцентные фильтры, что позволяет избавиться не только от механических примесей, но и от большей части отстойной воды.

Изменения содержаний нафталина в разных партиях смолы более чем на 1% влечет за собой колебания режима в процессе ректификации и снижение качества пека.

3.2 Ректификация каменноугольной смолы. Обезвоженная смола со склада хранения подается насосом подается в конвекционную, а затем в радиантную секцию трубчатой печи, где нагревается до 395-405°С и поступает на вторую тарелку Стриппера. В нижнюю часть Стриппера подается острый пар 380-400°С от пароперегревателя трубчатой печи, для более полной отгонки легких фракций от мягкого пека.

Пары с верха Стриппера с температурой 330-350°С поступают, за счет разницы давлений на питательную тарелку ректификационной колоны.

Жидкий пек, по уровню в кубе Стриппера, откачивается насосом в пековый парк, либо на окисление, либо на коксование (окисление и коксование не входят в состав концептуального проекта).

В ректификационной колонне с верха отбирается фракция с температурой до 210°С и после конденсации возвращается в колонну в виде флегмы, балансовые количества (не более 1.5-2.0% от количества сырья) откачиваются на склад сольвента.

Кубовым продуктом колонны является тяжелая креозотовая фракция (>270°С), которая по уровню в кубе, после охлаждения откачивается на склад.

Верхним боковым погоном колонны является нафталиновая, а нижним боковым погоном легкая и средняя креозотовая фракция (230-270°С), которые после охлаждения отводятся в соответствующие сборники фракций и откачиваются на склады хранения.

В куб колонны подается перегретый водяной пар, от пароперегревателя трубчатой печи, для более полной отгонки легких фракций от тяжелых кубовых продуктов и подогрева куба колонны.

На стадии базового проекта, по итогам симуляции процесса, были решены вопросы:

- по совмещению Стриппера и ректификационной колонны
- по выбору внутренних устройств – насадка или тарелки
- по дополнительному отбору антраценовой фракции (>290°C) для улучшения качества пека (в балансе не указано)

В **Таблице 3** приведен материальный баланс фракционирования КУС, предполагаемой к использованию в качестве сырья, **Приложение 1**.

Таблица 3.

Материальный баланс фракционирования КУС, предполагаемой к использованию в качестве сырья, Приложение 1.			
Сырье	**т/год**	**%**	**Примечание**
Смола каменноугольная	45,000.00	100.00%	
ИТОГО сырье	**45,000.00**	**100.00%**	
Фракция легкая (БТК)	67.50	0.15%	
Фракция фенольная	864.00	1.92%	
Фракция нафталиновая	5,625.00	12.50%	
Фракция легкая и средняя креозотовая	2,970.00	6.60%	
Фракция тяжелая креозотовая	8,910.00	19.80%	
Пек среднетемпературный	26,577.00	59.06%	
ИТОГО продукция	**45,013.50**	**100.03%**	

4. Оптимальная технологическая схема при переработке каменноугольных смол. Performance Technologies для получения высококачественных пеков.

4.1 В ТЗ, **Приложение 1** выделены разделы качества пеков, которые обязательны для достижения. Именно поэтому, в ходе базового проектирования были выполнены не стандартные методы по адаптации отдельных узлов и блоков, применительно к технологической реплике Заказчика.

4.2 Переработка КУС производится с использованием секции для выделения веществ не растворимых в хинолине (QI), что позволяет получать высококачественные пеки, а, следовательно, и коксы. Принципиальная схема процесса с удалением QI – веществ показана на **Схеме 2.**

Схема 2.

//

Принцип удаления QI веществ заключается в смешении КУС с ароматическими и алифатическими растворителями в емкости с мешалкой при температуре 70-140°C в соотношении 0.25÷1:1, доля КУС в растворителе составляет 25-32% масс. После полного перемешивания и начала осаждения раствор перекачивается в следующий смеситель с мешалкой и рубашкой охлаждения работающий при температуре 30-100°C, после охлаж-

дения раствор отправляется в декантор с коническим днищем, в котором происходит осаждение продукта со скоростью около 8 мм/мин, консистенция осаждаемого продукта – вязкая, смолоподобная масса.

В качестве ароматического растворителя используются дистилляты, а также их смеси с температурой начала кипения не менее 150°С и концом кипения не более 300°С, растворитель не должен содержать хинолиновых оснований.

В качестве алифатического растворителя используется дистилляты или их смеси с температурой начала кипения не менее 150°С и концом кипения не более 250°С.

Соотношение растворителей между собой корректируется для каждой партии смолы, не верный подбор соотношения растворителей приводит к уменьшению размеров твердых частиц или появлению кристаллов, а также к снижению скорости осаждении.

4.3 Оптимальной ректификационной колонной для получения высококачественных пеков является Dividing Wall Column (DWC) – колонна с вертикальной перегородкой
//

5. Возможности копирования технологии для производства высококачественных пеков, лицензионные права, гарантии на процесс.

Процесс фракционирования КУС с получением пеков давно и хорошо изучен, не имеет коммерциализированных катализаторов, не содержат новизны и не лицензируются в полном объеме. Частичная защита авторскими правами (патентами) процесса имеется у ряда компаний по отдельным узлам, например, отделения воды или грубодисперсной фазы. Серьезная защита авторскими правами (патентами) имеется у процесса удаления QI веществ, который внесен под не разглашаемую информацию, закрытую патентным правом, Федеральным химическим агентством ЕС.

Ноу-хау на оборудование имеется колонны с вертикальной перегородкой.

Большие химические компании для блокировки конкурентов тратят много денег на поддерживание каких-то патентов активными. Для этого делают некоторые незначительные изменения и таким образом продолжают активность патента. Интервалы режима в патентах, заведомо, задаются в очень широких пределах, что бы во всех случаях обладатель коммерциализированного патента был надежно защищен.

Перечисленные патентные ограничения не являются ограничением для Заказчика, при создании технологической реплики, т.к. он уже имеет собственные технологий прошлых лет по производству высококачественного пека, в частности на заводе ////////////////.

6. Выводы.

Представленные технологические данные базировались на нескольких технологических репликах в которые были внесены изменения с учетом особенностей перерабатываемого сырья. Учитывая отсутствие жестких требований по качеству жидких фракций, Заказчик имеет достаточный запас по энергоресурсам, что благоприятно сказывается на себестоимости. Высококачественные пеки используемые для пропитки при изготовлении углеграфитовых электродов больших диаметров, в большинстве стран попадают под категорию не импортируемых продуктов.

Dipl. engineer Alexander Gadetskiy, phone: +40 (748) 148 257; e-mail: alexander.gadetskiy@inbox.lv
Certificate of registration on engineering activities and technical consultations № F4/172/17.02.2014
https://makston-engineering.ru/