

Л.Б. Павлович, Н.Ю. Соловьева

Сибирский государственный индустриальный университет

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БАЗЕ ОТХОДОВ КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Отходы коксохимического производства (КХП) насчитывают порядка 25 наименований. Отходы находятся в твердом и жидком состоянии. В последние годы с переходом к рыночной экономике химические продукты коксования все более утрачивают свои потребительские свойства и рассматриваются как отходы. Основная масса отходов (порядка 90 %) утилизируется в шихте на коксование [1, 2]. Это наиболее простой и доступный способ утилизации отходов, но он очень слабо влияет на прибыль и рентабельность комбината. Намечившаяся тенденция на ликвидацию производства химических продуктов коксования антрацена, фталевого ангидрида, фенола, материалов коррозионной защиты и др. на ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», где имелись технологическое оборудование, техническая документация, обученные кадры, инфраструктура, отнюдь не способствовала повышению рентабельности комбината. Ставка только на металл для ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» ошибочна. Комбинат находится в центре Сибири, куда практически все материалы для производства металла (огнеупоры, теплоизоляция, материалы коррозионной защиты и др.) завозятся с Европейской части России и с Урала. Доля металла в валовом продукте всех стран мира в последние годы падает, следовательно, неуклонно падает и его сбыт. При полном цикле КХП и потребности региона для ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» актуальна проблема развития производств уникальных химических продуктов на базе сырья КХП. Эту проблему можно рассмотреть на примере производства одного вида продуктов – фенолов.

Цель настоящей работы – анализ путей эффективного извлечения коксохимических фенолов, производства фенолформальдегидной смолы резольного типа (фенолспирта) на базе фенольной фракции дистилляции каменноугольной смолы.

Выпуск фенолов в товарной форме «фенолят» (содержание фенолов 40 %) экономически не выгоден вследствие неустойчивого

сбыта и низких цен на фенолят, поэтому и производство этого вида продукции на КХП прекращено.

Фенол является одним из ключевых органических веществ, выпускаемых химической промышленностью. Основная масса фенолов в мире расходуется на производство фенолформальдегидных смол и бисфенола А, который, в свою очередь, используется для получения поликарбоната и эпоксидных смол. Согласно данным Международного делового журнала «Евразийский химический рынок» в 2009 г. потребление фенола в России составляло 178 тыс. т, что на 12 % меньше, чем в 2008 г. В настоящее время мировой рынок фенола находится на стадии восстановления. По прогнозам в среднесрочной перспективе темпы роста потребления фенола в мире составят 5 – 6 % в год. В основном спрос будет расти в странах Азии. Российский рынок также переживает период оживления и роста потребительского спроса.

При ректификации каменноугольной смолы образуется фенольная фракция с выходом 1,5 – 2,5 % [3 – 5], в которой сосредоточены основные ресурсы фенола и крезола (64 – 65 %), содержащиеся в смоле, при суммарном содержании указанных соединений в фенольной части около 93 %. Оценка ресурсов фенолов при производительности смолоперерабатывающего цеха 200 тыс. т/год представлена в таблице.

Феноляты на КХП получали промывкой фенольной фракции 15 %-ым раствором едкого натра в отделениях мойки смолоперерабатывающего цеха. В условиях колебания спроса на конечную продукцию возможно предусмотреть работу отделения мойки в следующих вариантах: при минимальной производительности – мойка фенольной фракции; при средней производительности – мойка фенольной фракции и прессовых оттеков; при максимальной производительности – мойка фенольной, поглотительной фракций и оттеков прессования.

Ресурсы фенолов в сырье

Вид сырья	Выход сырья		Ресурсы фенолов			
	% от вы- хода смо- лы	т/год	в сырье		в фенолятах	
			%	т/год	коэффициент из- влечения, %	т/год
Фенольная фракция	2	4000	30,0	1200	96	1150
Оттеки прессования	5	10000	6,0	600	83	500
Поглотительная фракция	9	18000	3,5	630	71	450
Итого:				2430		2100

Эта технология функционировала на ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» десятки лет. В настоящее время целесообразно производство коксохимического фенола в товарной форме «очищенные фенолы». Эта технология разработана ВУХИН (г. Екатеринбург) и успешно функционировала на КХП в 50 – 60-е годы прошлого века (Кемеровский КХЗ).

Производство очищенных фенолов из фенолят включает в себя следующие стадии: получение фенолят; получение сырых фенолов обработкой фенолят регенерированной серной кислотой цеха улавливания, получение технических фенолов очисткой сырых фенолов, включающее обессоливание (удаление сульфата натрия промывкой водой) и простую перегонку с отгонкой головной фракции до 130 – 150 °С с последующим отбором целевого продукта – очищенных фенолов (до 210 – 230 °С). Товарная продукция: очищенные фенолы (90 – 95 % фенол + крезолы + ксиленолы); масло для энергоцелей (смесь фенольного масла и кубового остатка дистилляции фенолов).

Ввиду относительно небольшого объема перерабатываемых продуктов производство предлагается организовать по периодической схеме. Технологическая схема производства очищенных фенолов представлена на рис. 1. Исходные компоненты из хранилищ 1, 2, 3 насосами-дозаторами Н-1, Н-2, Н-3 загружают в реактор 4, перемешивают и отстаивают. Обессоленные фенолы (нижний слой) сливают в сборник 7 и насосом-дозатором Н-5 загружают в куб 9 установки дистилляции. Обогрев куба осуществляется за счет сжигания коксового газа. При перегонке последовательно отбирают головную фракцию (до 130 – 150 °С) и очищенные фенолы (до 210 – 230 °С), пары продуктов охлаждаются в конденсаторе-холодильнике 10, конденсат поступает в соответствующие сборники 11, 12. После окончания перегонки в куб подают пар и выгружают остаток в сборник 8. Фенольную воду (смесь головной фракции и промывной воды) из сборника 7 насосом Н-7 подают в хранилище технической воды 1.

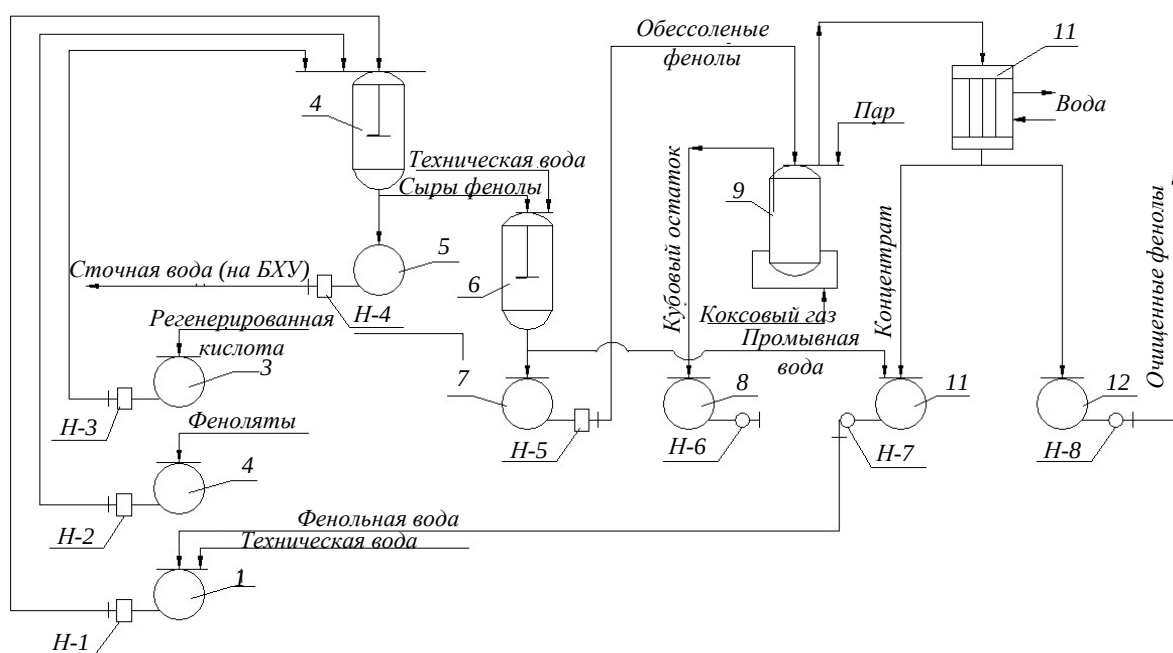


Рис. 1. Технологическая схема производства очищенных фенолов:

1, 2, 3 – хранилища; 5, 7, 8, 11, 12 – сборники; 4, 6 – реакторы; 9 – куб; 10 – конденсатор-холодильник; Н-1 – Н-8 – насосы

Сточная вода, получающаяся на стадии разложения фенолят и содержащая 0,8 – 1,0 % сульфата натрия, 0,8 – 1,0 % фенолов, в количестве 1,5 – 2,0 м³/ч направляется на установку биохимической очистки сточных вод.

В настоящее время в России выявлены следующие возможные потребители очищенных фенолов: НПФ «Карбохим» (г. Дзержинск, Нижегородская область); ОАО «Токем» (г. Кемерово), ОАО «Ангарскнефтеоргсинтез» (г. Ангарск). Потребность этих предприятий много больше, чем 2100 т/год, что соответствует производству фенола на ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» при полном извлечении фенолов из фенольной, нафталиновой и поглотительной фракций (см. таблицу).

Предлагаемое производство очищенных фенолов является рентабельным даже в наиболее неблагоприятных условиях, т.е. при минимальной разнице цен на очищенные фенолы и феноляты и минимальном объеме производства очищенных фенолов только из фенольной фракции.

Очищенные коксохимические фенолы приближаются по качеству к синтетическим и поставляются на вышеуказанные предприятия для производства резольных смол. Резольные смолы различных марок имеют широкий рынок сбыта и используются для получения композиционных материалов: древесностружечных и древесных плит (ДВП, ДСП), асбоцементных плит, высокоэффективных теплоизоляционных материалов (плиты на основе минеральной ваты и стекловолокна) в производстве абразивных материалов, фанеры и т.д. [6 – 10]. В настоящее время резольные смолы получают преимущественно из синтетического фенола (ГОСТ 23519 – 93) нефтехимического производства (кумольный метод), отличающегося высокой стоимостью, при сохраняющейся тенденции дальнейшего роста цены. Из-за высокой стоимости фенола цены на резольные смолы значительно увеличились, поэтому на многих предприятиях их вынуждено заменяют на более дешевые карбамидные смолы. Однако это приводит к снижению качества изделий по механической прочности, водостойкости, атмосферостойкости и экологическим показателям (вследствие повышенного содержания формальдегида).

Другие виды фенолов: метилфенолы (крезолы, ксиленолы), бутилфенолы, резорцин и его алкилпроизводные используют в производстве некоторых марок резольных смол [6] в небольшом количестве ввиду малых ресурсов

и высокой стоимости сырья. В связи с вышеуказанным в качестве исходного сырья для производства резольной смолы выбрана фенольная фракция, в которой сосредоточены основные ресурсы наиболее ценных фенолов (фенол, крезолы). Важным экономическим фактором является низкая стоимость фенольной фракции, используемой в последнее время (в связи с отсутствием спроса на феноляты) в составе дешевых технических масел для энергоцелей.

Выбор ассортимента продукции (резольная смола фенолспиртов) связан с объемом производства фенольной фракции. При среднем объеме 4000 т/год необходимо ориентироваться на потребителей, выпускающих крупнотоннажную продукцию – теплоизоляционные материалы (минерало- и стекловатные плиты, пенопласт). В производстве этих материалов в качестве связующего применяют фенолоспирты марок Б, В, Д, С. Кроме того, на основе фенолоспиртов можно выпускать и другие виды товарной продукции, например арзамит-раствор, используемый в производстве коррозионностойких материалов.

Резольные смолы получают при обработке фенолов формальдегидом в щелочной среде при мольном соотношении формальдегид : фенол = 1:3. В качестве катализаторов используют гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов (Na, K, Ba, Ca), аммиачную воду, гексаметилтетрамин. Реакция протекает с образованием оксибензиловых спиртов, содержащих метильную группировку в «орто» и «пара» положениях. При этом в щелочной среде образуются ди- и триметиловые производные, при конденсации которых с оксибензиловыми спиртами формируется пространственный полимер (резол), имеющий молекулярную массу 700 – 1000 (6 – 7 фениленовых групп).

Предлагается на КХП получение резольной смолы организовать непосредственно из фенольной фракции для производства следующих товарных продуктов:

- фенолоспирта марки Б (связующее для минераловатных плит);
- арзамит-раствора (связующее для изготовления коррозионностойких замазок типа «Арзамит»).

В отличие от синтетических фенолов (содержание основного вещества более 98 %) фенольная фракция содержит большое количество примесей: 10 – 33 % нафталина, 10 – 20 % непредельных соединений, 2 – 6 % пиридино-

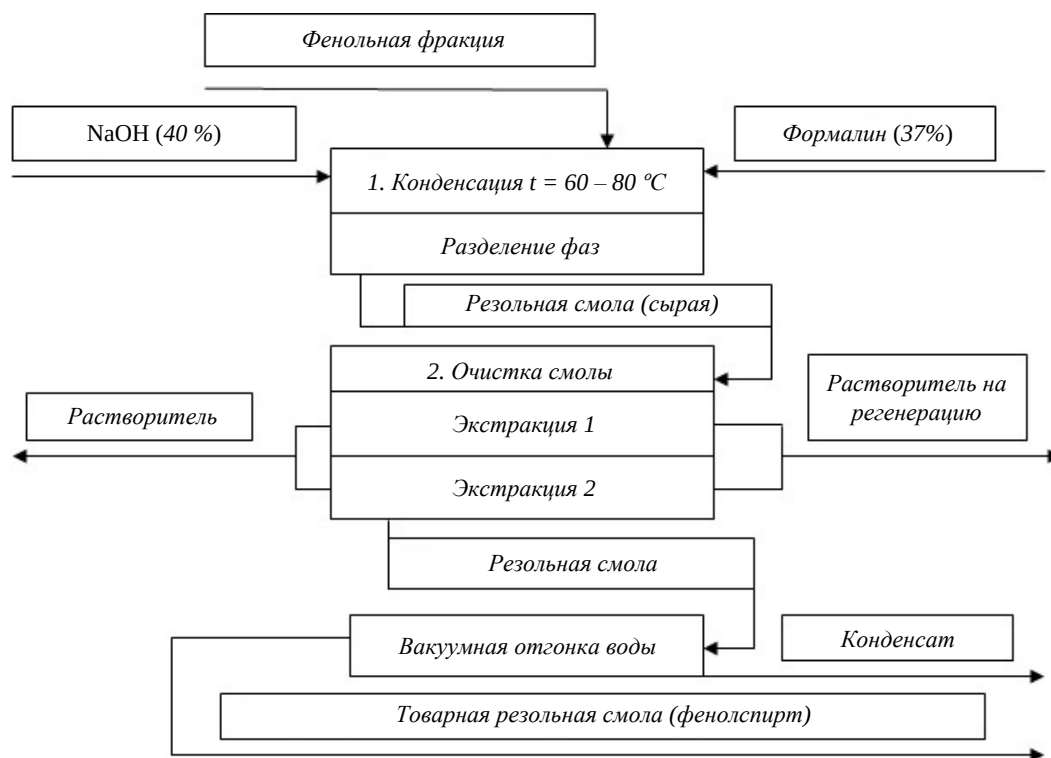


Рис. 2. Блок-схема производства резольной смолы на основе фенольной фракции

вых оснований. Содержание суммарных фенолов (феноло-крезолы) в зависимости от режима отбора фенольной фракции может изменяться в пределах 35 – 50 %.

Блок-схема производства резольной смолы на основе фенольной фракции представлена на рис. 2. В связи с особенностями сырья – низким содержанием фенолов – схема получения резолы состоит из двух технологических стадий: получение сырой смолы (резолы) и двух-ступенчатая очистка резолы.

Первая стадия:

- синтез смолы обработкой фенольной фракции формалином при катализаторе едком натре;
- выделение сырой смолы – разделение двухфазной системы резольно-фенольное масло.

Вторая стадия:

- предварительная очистка экстракцией бензолом – удаление примесей углеводов, фенолов, пиридиновых оснований;
- азеотропная очистка отгонкой воды над вакуумом – удаление избыточной воды, фенолов, легких пиридиновых оснований.

Качество фенолспирта, полученного на основе фенольной фракции, соответствует техническим условиям ТУ 6-05-1164-07 на продукцию марки Б, получаемую на основе синтетического фенола.

На рис. 3 приведена технологическая схема установки получения феноло-спирта, на которой основные стадии процесса осуществляют в

одном аппарате, представляющем собой эмалированный реактор с механической мешалкой и рубашкой для нагрева паром и охлаждения водой. Такая установка может быть использована также и для получения арзамит-раствора – коррозионной замазки «Арзамит-5» (ТУ 6-05-1132 – 82).

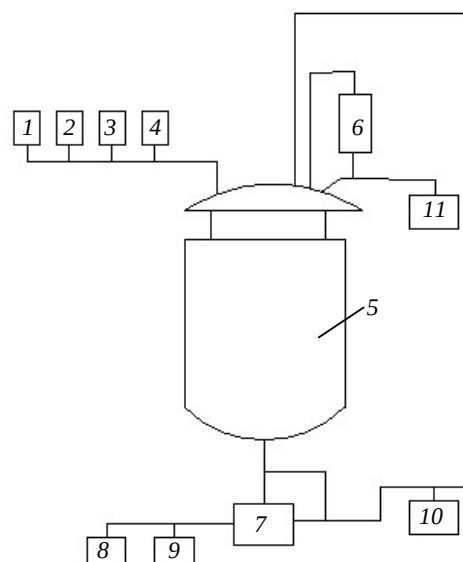


Рис. 3. Технологическая схема производства фенолспирта и арзамит-раствора периодическим способом:
1, 2, 3, 4 – мерники; 5 – реактор; 6 – холодильник-конденсатор; 7 – отстойник-разделитель; 8, 9, 10 – сборник-стандартизатор продукта; 11 – сборник надсмольной воды

Кубовый остаток, получаемый при регенерации бензола, передается на установку утилизации отходов. Получаемое в качестве побочного продукта фенольное масло (содержание фенолов 8 – 12 %) можно использовать в качестве компонента технических масел для энергоцелей и пропитки древесины, а также сырья для технического углерода. Количество фенольного масла в указанных продуктах допускается в пределах 3 – 20 %. Водяной конденсат можно использовать для приготовления щелочных растворов (для обесфеноливания масел), либо сбрасывать в цикл переработки надсмольной воды. Таким образом, разработанный технологический процесс переработки фенольной фракции на КХП не имеет не утилизируемых отходов.

Разработанные технологии переработки фенольной фракции с получением новых видов товарной продукции могут быть рекомендованы для промышленного использования на коксохимическом производстве. При организации производства фенолоспирта на основе фенольной фракции общие ресурсы извлекаемых фенолов расходуются примерно на 35 – 40 %, и возможность производства очищенных фенолов по технологии, описанной выше, сохраняется.

Выводы. Предлагается для реализации на металлургическом комбинате в коксохимическом производстве простые доступные технологии, не требующие высоких температур, давления, осуществляемые на стандартном оборудовании, органически вписывающиеся в технологию КХП. Технологии являются рентабельными, их продукция имеет гарантированный сбыт. Технико-экономическая проработка показала экономическую целесообразность производства коксохимических фенолов в товарной форме «очищенные фенолы», минимальная прибыль при производстве которых составит 1,024 млн. руб в расчете на 1 т продукции. Производство фенолспирта по данной технологии отличается высокой конкурентоспособностью в сравнении с производством аналогичной продукции на основе синтетического фенола (выпускаемой действующими предприятиями) вследствие большой разницы в ценах на исходное сырье. Фенольная фракция стоит в 35 – 40 раз дешевле, чем синтетический фенол.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лупенко В.Г., Павлович Л.Б. Управление отходами «Евраз-Кокс Сибирь». – В кн.: Сб. докладов III Международной конференции «Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия Кузбасса». – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2010. С. 297 – 305.
2. Павлович Л.Б., Долгополов В.П., Попов А.А., Калинина А.В. Рецикл техногенных отходов в коксохимическом производстве // Сталь. 2004. № 5. С. 120 – 122.
3. Гоголева Т.Я., Шустиков В.И. Химия и технология переработки каменноугольной смолы. – М.: Металлургия, 1992. – 256 с.
4. Чистяков А.Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол. Учебное пособие для ВУЗов. – Челябинск: Металлургия, 1990. – 160 с.
5. Павлович О.Н. Состав, свойства и перспективы переработки каменноугольной смолы. Учебное электронное текстовое издание. – Екатеринбург: (<http://www.ustu.ru>), 2006. С. 40, 41.
6. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. – М.: Химия, 1983. – 271 с.
7. Чекулаев В.А., Соломатов В.И., Фиговский О.Л. Химически стойкие замазки и мастика для футеровочных работ. Обзорная информация. – М.: ЦБНТИ, 1983. – 18 с.
8. Рябчикова Н.Г., Жильцова Т.А. Защитные свойства каменноугольных покрытий на основе карбопласта. В кн.: Промышленные материалы для защиты трубопроводов. – М.: Высшая школа, 1987. С. 34 – 40.
9. А.С. 962271 СССР. Теплоизоляционная масса / О. Н у л ь м а н, Н.И. П я т и - г о р с к а я // Открытия. Изобретения. 1982. № 36.
10. Попова В.В. Материалы для теплоизоляционных работ. – М.: Высшая школа, 1983. – 102 с.

© 2016 г. Л.Б. Павлович, Н.Ю. Соловьева
Поступила 22 января 2016 г.