Vsak agens, sposoben povzročiti raka, npr. tobačni dim, radioaktivno sevanje ali azbestna vlakna imenujemo **karcinogen**. Menimo, da karcinogeni spremenijo DNA (genetsko snov) znotraj celic, zlasti zgradbo genov, imenovanih *onkogeni*, ki sicer nadzirajo rast in delitev celic. Spremenjena celica se nenormalno hitro deli in prenaša v svojem genetskem materialu vse spremebe na celice, ki nastanejo iz nje po delitvi. Tako nastane skupina celic, na katere ne vpliva normalna kontrola rasti v organizmu.

Največjo skupino karcinogenov predstavljajo kemikalije. Med najpomembnejšimi so policiklični aromatski ogljikovodiki, najdemo jih v tobačnem dimu, katranu, bitumnu in sajah. Izpostavljenost tem ogljikovodikom lahko povzroči raka na dihalih ali na koži.

Drugi večji kemični karcinogeni so nekateri aromatski amini. Te kemikalije uporabljajo predvsem v kemični in gumarski industriji ter lahko pri dolgotrajni izpostavljenosti povzročijo raka na sečnem mehurju.

Vsaki snovi, ki bi utegnila biti karcinogena, kot npr. aditivom v hrani, kozmetičnim sredstvom ali kemikalijam v zdravilih, je treba preiskati njeno karcinogenost, prede jo dovolijo uporabiti. Eden glavnih preliminarnih preskusov je takle: snovi izpostavimo neki soj bakterij, in če se v njih pojavi *mutacija* (genetska sprememba), jo ocenjujemo kot sumljivo karcingoeno snov. Začnemo jo preizkušati na laboratorijskih živalih, npr. podganah. Če pri testnih živalih poraste število tumorjev, taka kemikalija običajno ne pride v prosto prodajo.

V industriji bodisi prepovejo uporabo znanih karcinogenov bodisi jo dovoljujejo le pod pogojem, če je njihova uporaba nujna, če je izpostavljenost osebja strogo omejena in če so izpostavljeni delavci pod redno zdravniško kontrolo, kot npr. v industriji jedrskih goriv in na rentgenskih oddelkih bolnišnic.

Izven industrije je posameznik izpostavljen le redkim znanim neizogibnim in nevarnim karcinogenom. Ker pa ima večina karcinogenov dolgo latentno obdobje od izpostavljenosti do pojava raka, je vsekakor pametno, da se pri večkratnem ravnanju s katero koli kemikalijo obnašamo kar najbolj previdno.

**KATRAN**

je splošno ime tekočih in poltekočih produktov, ki se pridobivajo s termično razgradnjo naravnih organskih snovi. Ti produkti se med seboj razlikujejo že po poreklu. Glede na to jih delimo na štiri temljne skupine:

* katrani črnega premoga
* katrani lignita
* šotni katrani
* lesni katrani

Procesi nastajanja katrana so zelo podobni nastajanju cseh ostalih proizvodov termične razgradnje premoga. Pri tem gre za pirolitični razcep ogljikovodikov v bolj in manj hlapne spojine.

Med omenjenimi vrstami so (predvsem gospodarsko) najpomembnejši katrani črnega premoga na katere se bom osredotočila v tem projektu.

**KATRANI ČRNEGA PREMOGA**

Katran črnega premoga se v glavnem pridobiva kot vzporedni proizvod degazacije (razplinjenja) črnega premoga. Med temi proizvodi so najpomembnejši katrani, ki se pridobivajo z visokotemperaturnimi (900 - 13000C) procesi koksiranja in proizvodnjo mestnega plina. Katrani črnega premoga pridobljeni z nizkotemperaturnimi (pod 7000C) degaziranjem (destiliranjem pri tlilni temperaturi) so veliko manj pomembni, ker se s temi procesi predelajo veliko manjše količine premoga. Količine katrana, ki se pridobivajo z gazifikacijo (uplinjanjem) črnega premoga so zelo majhne in praktično brez pomena.

Karakteristike in sestava tlilnih in visokotemperaturnih katranov črnega premoga se bistveno razlikujejo. Razlikujejo se tudi karakteristike in sestava visokotemperaturnih katranov črnega premoga pridobljenih s koksiranjem in različnimi postopki proizvodnje mestnega plina. To je posledica velikih razlik v procesih nastajanja katrana pod različnimi pogoji. Velika občutljivost in zapletenost procesov nastajanja katrana ne dopušča natančen opis teh razlik. Iz podatkov v tabelah 1 in 2 se lahko samo razbere, da se t.i. **primarni katran** (pridobiva se z destilacijo pri tlilni temperaturi) s procesom nastajanja visokotemperaturnega katrana dehidrira in aromatizira.

Na sestavo katrana črnega premoga vpliva tudi tretman pri njegovi kondenzaciji iz koksnega plina. Običajno se kondenzira dvostopenjsko, najprej z direktnim, potem z indirektnim hlajenjem z vodo, ob odklanjanju ostankov v plinu z elektrostatično precipitacijo. Pri direktnem hlajenju v plinu razpršena voda v nadaljnem procesu kondenzacije absorbira amoniak, žveplov vodik, cianovodik, klorovodik in druge podobne sestavine plina, ter z delom trdnih delcev iz plina tvori suspenzijo, ki se emulgira v katranu.

V katranu prisotna voda je neprimerna sestavina za njegovo nadaljno predelavo, predvsem zaradi njene visoke temperature izparevanja in zelo korozivnega delovanja, zato se običajno odstrani pred nadaljno predelavo. Najbolj enostavno se to stori z razslojevanjem surovega katrana z večdnevnim mirovanjem pri 600C. Pri tem se zaradi manjše gostote na površini izloča vodni sloj, ki občasno odteka, količina vode v katranu pa se zmanjša za 1-2%. Bolj uspešno se amonijakova voda izloča iz katrana v posodah pod tlakom na 100-2000C. S tem se količina vode v katranu lahko zmanjša na 1-1,5%.

Iz katrana izločena amonijakova voda je tudi zelo meprimeren vzporedni produkt. Kljub neekonomičnosti se danes običajno preoblikuje v dušikova gnojila, ker se kot nevaren kontaminant ne sme spuščati v okolje.

Temeljna predelava katrana črnega premoga je v bistvu destilacijsko frakcioniranje, katerega proizvodi so katranska olja in katranska smola. V širšem smislu se pod temeljno predelavo katrana šteje še predelava katranskih olj in smole v bolj enostavne proizvode. Pod predelavo katrana se upošteva tudi oplemenjevanje z hidrogenacijo.

**DESTILACIJA KATRANOV ČRNEGA PREMOGA**

Moderni postopki destilacije katrana črnega premoga so kontinuirani. Prednost kontinuiranih postopkov destilacije katrana je v tem, da omogočajo večje ekstrakte vrednejših frakcij, katranskih olj, na račun manj vrednih smol. Poleg tega se s kontinuirano izvedbo destilacije eliminira nujna redestilacija mešanice srednjega in težkega olja, dobljeno naftalensko olje pa se lahko direktno predela naprej s kristalizacijo.

Vsi kontinuirani postopki imajo nekatere skupne elemente. V njih se katran najprej pregreje z izmenjavo toplote s produkti in pred pričetkom destilacije segreje pod tlakom na temperaturo dehidratacije, predvideno z režimom procesa. Nato se ekspandira v koloni za dehidratacijo, pri čem skupaj z vodo izpari tudi lahko olje. Destilat se kondenzira in lahko olje se loči od vodnega sloja v posebnem separatorju, dehidratirani katran pa se prav tako pod tlakom segreje na temperaturo izparevanja hlapljivih sestavin katrana, ki je tudi odvisna od specifičnih pogojev posmaeznih procesov. Namen segrevanja katrana pod tlakom je preprečevanje predčasnega izparevanja in za sistem škodljivega koksiranja.

Običajno se katran segreva na temperaturo dehidratacije v konvekcijski, na temperaturo destilacije pa v radiacijski zoni cevne peči (sl.2). Te peči so sezidane iz ognjestalnih materialov, lahko pa so okrogle ali pravokotne oblike. Cevi so iz nizkolegiranega kromo-nikljevega jekla, ki je odporen proti koroziji.

Posamezne frakcije katrana se izločajo z rektifikacijo. Za to se uporabljajo kolone. Za izločanje težkih frakcij je možna tudi destilacija z vodno paro ali pod znižanim tlakom.

Od teh postopkov se zahteva strogo ločevanje frakcij. Glede na to, da to zahteva velike količine toplote za ponavljanje izparevanja, je za ekonomičnost teh postopkov zelo pomembna stopnja izkoriščanja toplote. Odločujoč faktor pri tem je konstrukcija sestave rekuperacije odpadne toplote v produktih in izkoriščanja goriva v cevnih pečeh.

Za vzdrževanje cevi v pečeh je najpomembnejše omejevanje nevarnosti pred koksiranjem katrana v njih, zato so zahtevane nižje delavne temperature obeh njihovih sistemov segrevanja.

Prvi postopek, s katerim mu je (1934) uspelo razmeroma strogo razdvojiti frakcije katrana črnega premoga, je izdelal **H.Koppers** za podjetje **J.Rüttgers AG**. Koppersov postopek, s katerim se je v originalni izvedbi katran destiliral pod normalnim tlakom, je kasneje izboljšan z izvedbo pod znižanim tlakom. V začetku petdesetih let je v istem podjetju iznajden še en postopek za še bolj strogo ločevanje frakcij katrana. Razen teh treh postopkov je iznajdenih še veliko drugih.

**POSTOPEK DESTILACIJE KATRANA ČRNEGA PREMOGA PO KOPPERSU:**

Z izmenjavo toplote z delom lahkega olja in smolo se pregreti katran ekspandira na normalni tlak v koloni za dehidratacijo. Pri tem odparita amonijakova voda in lahko olje. Ti pari se kondenzirata, kondenzat pa se razdvaja na vodni in oljni sloj v separatorju.

Dehidrirani katran se segreje v radiacijski zoni cevne peči na 3800C, iz njega tako izparijo katranska olja z destilacijo vodne pare v koloni za izločanje smole.

Katranska smola se proizvaja z mehčanjem na 670C po Krämer-Sarnowu. Če je potrebno, se mehčanje lahko regulira s temperaturo segrevanja katrana in količino pare za destilacijo.

Iz katranskih olj se nato izločajo njihove frakcije z zaporedno štiristopno rektifikacijo v štiri posebne kolone. Prva od teh kolon se uporablja za izločanje antracitnega olja, pri čem je možno dobiti dve frakcije: težko in lahko antracitno olje z dna. Druga se uporablja za izločanje težkega, tretja za izločanje naftalenskega, četrta pa za izločanje karbolnega (fenolnega) olja.

Karbolna in lahka olja dobljena s tem postopkom vsebujejo zelo malo naftalena in imajo temperaturo strjevanja pod 00C. Antracitno olje 1 se lahko, tako kot naftalensko, naprej predela s kristalizacijo.

**DESTILACIJA KATRANA ČRNEGA PREMOGA POD ZNIŽANIM TLAKOM:**

Prednosti destilacije katrana črnega premoga pod znižanim tlakom sta blažji termični režim in s tem znatno manjša nevarnost pred koksiranjem, ter znatno manjša potrošnja toplote.

Surovi katran se segreje v konvekcijski zoni cevne peči na 1600C, pod 0,8MPa, tako se spet ekspandira na normalni tlak v koloni za dehidratacijo, nastale pare pa se kondenzirajo in kondenzat se separira v lahko olje in amonijakovo vodo.

Za razliko od Koppersovega postopka se lahko olje neuporablja za izločanje karbolnega olja ampak za dehidratacijo zaradi regulacije temperature. Pred segrevanjem v radiacijski zoni cevne peči se segreva dehidrirani katran (s smolo).

V sestavi kolon za rektifikacijo dehidriranega katrana se vzdržuje znižani tlak z izsesavanjem iz kondenzatorja na izhodu par iz sistema s pomočjo primernega vakuumske naprave. Katran ekspandira na znižani tlak na vhodu v kolono za izločanje smole tako močno, da izparevanje ni potrebno podprti z vodno paro. Za razliko od Koppersovega postopka se tudi težko antracitno olje izloča v tej koloni, učinek rektifikacije pa je poboljšan z refluksiranjem z lahkim antracitnim oljem, ki se izloča v posebni koloni.

Namesto težkega olja se v tem procesu izloča izpirno olje s podaljševanjem rektifikacije te frakcije v pomožni koloni. S tem se eliminira potreba nadaljne predelave te frakcije, izboljša pa se kvaliteta naftalenskega olja. V tem postopku ni potrebna niti posebna rektifikacija karbolnega olja. To se dobiva z kondenzacijo par iz kolone za izločanje naftalenskega olja.

Za reflukse kolon za izdvajanje naftalenskega, izpirnega in lahkega antrcitnega olja v tem postopku služijo prav tako deli frakcije karbolnega, nftalenskega in izpirnega olja.

**DESTILACIJA KATRANA ČRNEGA PREMOGA S POSTOPKOM PO J.RÜTTGERSU:**

Veliko bolj strogo ločevanje frakcij se s tem postopkom doseže s segrevanjem ostankov na dnu kolon, v katerih se rektificira prek posebnih cevnih peči. S tem je omogočeno izločevanje več frakcij z ožjimi področji vrelišč.

Surovi katran se segreva z izmenjavo toplote s parami kolone za dehidratacijo in nato z vodno paro. Katran na dnu kolone se segreva na 1500C z delom dehidratiranega katrana, ki se za ta namen jemlje iz sprejemnega rezervoarja in cirkulira skozi cevni sistem peči. Po imenjavi toplote s katranom se pare te kolone kondenzirajo in kondenzat se separira kot v ostalih postopkih.

Za nadaljno destilacijo se dehidrirani katran prav tako jemlje iz sprejemnega rezervoarja, nato pa segreva s parami karbolnega olja in zatem smolo na 2500C. Tako segreti katran se uvaja v kolono za izločevanje karbolnega olja. Ostanek od rektifikacije se v tej koloni deli na del, ki se zaradi gretja recilkulira v dno skozi cevni sitem peči, in del, ki se naprej rektificira. Po izmenjavi toplote z dehidratiranim katranom se pare karbolnega olja iz te kolone kondenzirajo, del kondenzata se uporablja za refluks, drugi del pa se izloča iz sistema kot produkt.

Iz sredine talnega dela kolone za izločanje karbolnega olja se vzame še frakcija, ki se posebej rektificira v koloni za izločevanje naftalenskega olja.

Nadaljna predelava karbolnega olja se izvaja v sistemu po znižanim tlakom. Prva faza predelave je rektifikacija pod 27kPa v koloni za izločanje metilnaftalenskega olja, ki je enake konstrukcije in z analognim principom segrevanja ostanka na dnu, kot je to v koloni za izločanje karbolnega olja. Tudi proces se odvija na analogen način: material s temperaturo 2800C se uvaja na istem mestu in rektificira. Edina razlika je v tem, da se pare metilnaftalenskega olja izven kolone takoj kondenzirajo.

Z dna talnega dela te kolone se izloča še fluorensko olje, s sredine pa frakcija, ki se rektificira zaradi izločanja težkega olja v posebni koloni. Princip gretja kolone za izločanje težkega olja je analogen principu gretja kolone za izločanje naftalenskega olja - z izmenjavo toplote z ostankom iz kolone za izločanje metilnaftalenskega olja pred nadaljno predelavo.

Ta ostanek se še rektificira zaradi ločevanja antracitnega olja od smole v koloni iz dveh delov. Uvaja se med ta dva dela. Ostanek na dnu se spet segreva na 3800C. Pare antracitnega olja, ki zapuščajo kolono, se kondenzirajo, del kondenzata pa se vrača v kolono kot refluks. Smola, ki se izloča iz sistema, se hladi z že omenjeno izmenjavo toplote in nato naprej do solidifikacije.

**PREDELAVA PROIZVODOV DESTILACIJE KATRANA ČRNEGA PREMOGA:**

Glede na to, da se z destilacijo katrana črnega premoga pridobiva največ smole, je njena uporaba in predelava zelo pomembna za eknomičnost predelave katrana.

Predelava srednjih olj je pomembna predvsem zato, ker so v njih skoncentrirane najpomembnejše spojine katrana. Po količini je od njih najpomembnejši naftalen, po pomembnosti za uporabo pa monohidroksibenzen. Največja količina monohidroksibenzena iz surovega katrana se skupaj z drugimi fenoli skoncentrira v frakciji karbolnega olja, največja količina naftalena pa v frakciji naftalenskega olja z vrenjem. Kljub vse večji proizvodnji teh spojin iz drugih virov, se njihova proizvodnja iz katrana črnega premoga v zadnjih desetih letih ne zmanjšuje.

Predelava lahkega olja je predvsem pomembna zaradi v njemu prisotnih aromatskih ogljikovodikih (največ benzen), predelavo antracitnih olj pa predvsem diktira okoliščina, da so po količini, razen smole, najpomembnejši produkti destilacije katrana črnega premoga.

Izpirna olja pa ni treba predelavati. Najpogosteje se uporabljajo za izpiranje benzena iz plinov, iz katerih se kondenzira tudi katran.

Razvoj proizvodnje katrana črnega premoga in produktov njegove predelave je predvsem odvisen od razvoja proizvodnje metalurškega koksa. Sredi šestdesetih let je bila svetovna proizvodnja katrana črnega premoga 16Mt. Največji del tega je bil proizveden in predelan v desetih gospodarsko najbolj razvitih državah. Svetovna proizvodnja katrana črnega premoga in njegovih predelav raste za par odstodkov letno.