

СМОЛИ СУМІСНОГО ТЕРМОЛІЗУ ВУГІЛЛЯ І ВІДХОДІВ КХЗ

Тетяна Шендрік, Володимир Шевкопляс, Василь Тамко

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАНУ, вул. Харківське шосе, 50, м. Київ, 02160, office.ipoc@nas.gov.ua

Опубліковані в науковій літературі дані свідчать, що накопичені у великих об'ємах (до 10-13 тис. т на рік) на 13 працюючих КХЗ України коксохімічні відходи і напівпродукти використовуються ще недостатньо, що обумовлене як їхньою різноманітністю [1, 2], так і обмеженістю знань щодо їх поведінки в умовах термолізу, особливо в присутності твердого компонента - вугілля. В наших роботах, присвячених властивостям твердих продуктів з сумішшю вугілля та рідких вуглецевмісних відходів (РВВ), встановлено і систематизовано дані про вихід та механічну міцність карбонізатів, з погляду на подальше використання їх як сировини для одержання адсорбентів [3]. При цьому майже відсутні знання про закономірності утворення і властивості рідких (смолистих) продуктів сумісного термолізу вугілля і коксохімічних відходів, які є другими за значенням продуктами процесу. Пропонована робота присвячена з'ясуванню означених питань і визначенню перспектив залучення відпадків коксохімії до одержання «вугільно-коксухімічної нафти» як нового вуглеводневого ресурсу – «побічного» при одержанні міцних прекурсорів вуглецевих сорбентів [3]. Для досліджень було обране т.з. «профіцитне» довгополум'яне вугілля (марка Д) та газове (марка Г) для порівняльних досліджень. З коксохімічних відпадків для досліджень було взято такі: (фуси (Ф) – суміш смоли з частинками вугілля, коксу та напівкоксу, унесені разом з газом з камер коксування, кисла смолка (КС) сульфатного відділення цехів уловлювання та ректифікації сирого бензолу, що складається з сульфатної кислоти (15-30 %), вуглеводнів та продуктів полімеризації легкокиплячих ненасичених сполук (15-30 %), сульфосполук (20-60 %) і води (10-20%), кубові залишки (КЗ) цеху ректифікації сирого бензолу – продукти полімеризації ненасичених сполук, та напівпродукти - кам'яновугільна смола (СКХЗ) та полімери (П) [1, 2].

Таблиця 1

Виходи продуктів термолізу вугілля і сумішей з відпадками та смолою

| Температура термолізу, °С | Зразок | Вихід продуктів, % | | |
|---------------------------|---------|--------------------|-----------------|------|
| | | Карбонізат | Смола термолізу | Газ |
| 450 | Д | 64,5 | 16,1 | 6,8 |
| | Д(Ф) | 61,8 | 19,7 | 5,9 |
| | Д(КС) | 62,6 | 19,3 | 5,5 |
| | Д(П) | 57,1 | 24,8 | 5,5 |
| | Д(КЗ) | 50,6 | 31,4 | 5,4 |
| | Д(СКХЗ) | 58,7 | 23,6 | 5,1 |
| 700 | Д | 57,5 | 17,8 | 12,1 |
| | Д(Ф) | 55,9 | 20,7 | 10,8 |
| | Д(КС) | 55,6 | 20,7 | 11,1 |
| | Д(П) | 53,4 | 24,3 | 9,7 |
| | Д(КЗ) | 45,3 | 32,3 | 9,8 |
| | Д(СКХЗ) | 53,4 | 23,5 | 10,6 |

З табл. 1 видно, що при проведенні процесу піролізу (час ізотермічної витримки – 5 хв) вихід рідких продуктів з сумішшю (Д(Х)) помітно або суттєво (як з суміші Д(КЗ) вищій,

ніж з одного вугілля. Так, з суміші вугілля Д(КЗ) можна отримати до 31 -32 % смоли, в той час, коли вміст добавки в суміші складав всього 15 % (вміст оптимізовано для одержання сумішей потрібної кондиції за показником Бринелля (спротив вдавлюванню (СВ) [3]. В порівнянні з піролізом вихідного вугілля $D_{\text{вих.}}$ вихід смоли збільшився в 1,8 - 1,9 рази.

Видно, що температура піролізу 700°C дозволяє підвищити вихід смолянистих продуктів з усіх сумішей, а вихід карбонізату відповідно зменшується, що особливо суттєво для сумішей Д(П) і Д(КЗ). При цьому вихід карбонізату з суміші Д(КЗ) досягає тільки 45 %, що є мінімальним в порівнянні з іншими сумішами : 56 % (суміш Д(Ф)), 55,6 % (суміш Д(КС) і з вихідним вугіллям $D_{\text{вих.}}$ (57,5 %). Порівняємо наведені дані з результатами термолізу сумішей відходів з газовим вугіллям (табл.2 і 3).

Таблиця 2

Вихід продуктів термолізу вугілля марки Г та його сумішей з відходами (450°C)

| Зразок | Вихід продуктів, мас. % | | | | Ступінь конверсії, % |
|------------------------|-------------------------|-------------|--------|------|----------------------|
| | Вода | Смола | Тверді | Гази | |
| $\Gamma_{\text{вих.}}$ | 2,5 | 16,9 | 74,5 | 6,1 | 24,5 |
| $\Gamma(\text{КС})$ | 2,6 | 26,9 | 67,5 | 3,0 | 33,5 |
| $\Gamma(\text{СКХЗ})$ | 2,6 | 26,6 | 67,8 | 3,0 | 32,2 |
| $\Gamma(\text{Ф})$ | 2,6 | 26,5 | 67,6 | 3,4 | 32,4 |
| $\Gamma(\text{ПМ})$ | 2,6 | 29,6 | 64,1 | 3,7 | 36,9 |
| $\Gamma(\text{КЗ})$ | 2,6 | 26,3 | 67,3 | 3,8 | 32,7 |

Таблиця 3

Вихід продуктів термолізу вугілля Г і його сумішей з відходами (700°C)

| Зразок | Вихід продуктів, мас. % | | | | Ступінь конверсії, % |
|------------------------|-------------------------|-------------|--------|------|----------------------|
| | Вода | Смола | Тверді | Гази | |
| $\Gamma_{\text{вих.}}$ | 2,6 | 19,6 | 68,1 | 10,7 | 31,9 |
| $\Gamma(\text{КС})$ | 2,6 | 27,4 | 63,0 | 7,0 | 37,0 |
| $\Gamma(\text{СКХЗ})$ | 2,6 | 27,3 | 63,2 | 6,9 | 36,8 |
| $\Gamma(\text{Ф})$ | 2,6 | 27,0 | 63,5 | 6,9 | 36,5 |
| $\Gamma(\text{ПМ})$ | 2,6 | 30,9 | 60,1 | 6,4 | 39,9 |
| $\Gamma(\text{КЗ})$ | 2,6 | 28,3 | 63,1 | 6,0 | 36,9 |

Для сумішей Д(Х) вихід смоли коливається у межах від 19 до 32%, а для сумішей Г(Х) від 26 до 31%, тобто, природа відходу в останньому випадку відіграє меншу роль. Для вихідного вугілля вихід смоли приблизно однаковий (у випадку Д це 16-18%, для Г – 17-20%). Залежність виходу смоли від властивостей вихідної сировини дана на рис. 1 і 2.

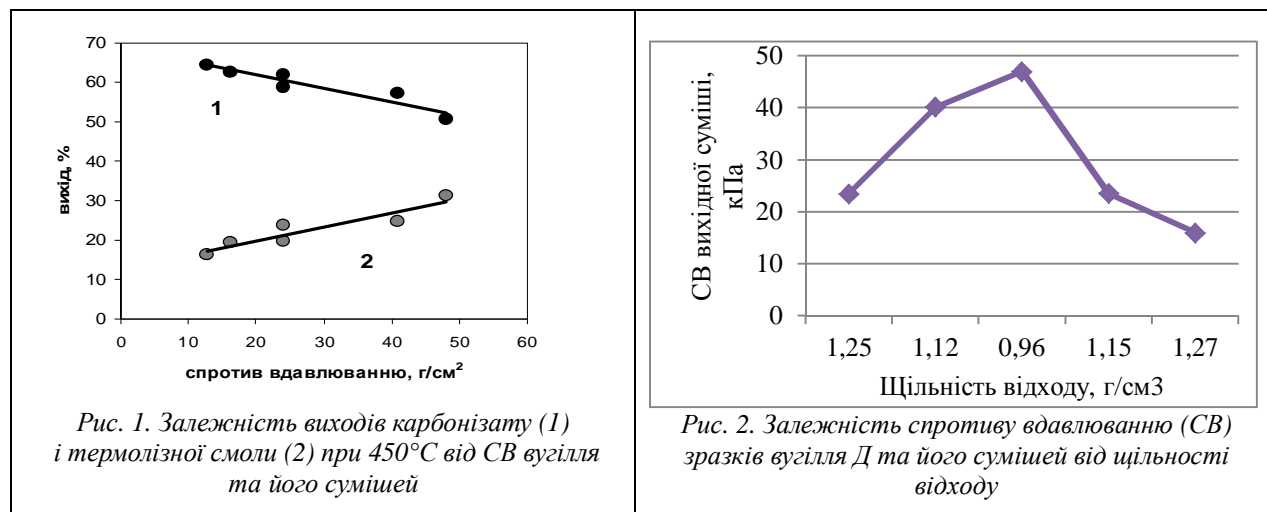


Рис. 1. Залежність виходів карбонізату (1) і термолізоної смоли (2) при 450°C від СВ вугілля та його сумішей

Рис. 2. Залежність спротиву вдавлюванню (СВ) зразків вугілля Д та його сумішей від щільності відходу

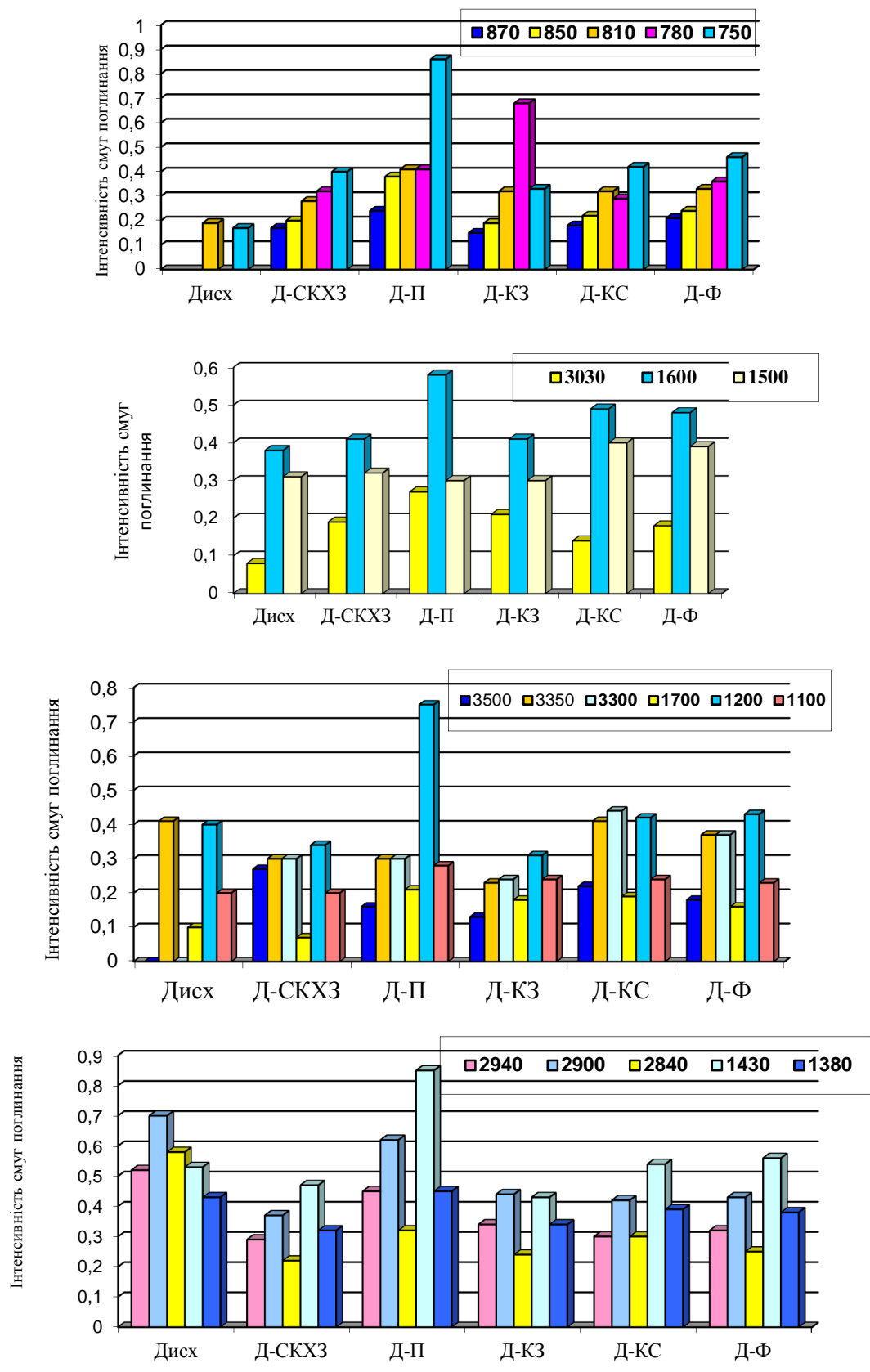


Рис. 3. Структурно-груповий аналіз ІЧ- спектрів смол термолізу (450 °С) вугілля Д і сумішей

За допомогою спектрометра Specord 75 одержано ІЧ-спектри досліджених смол (тонка плівка). Задля зручності аналізу спектри розбито на 5 областей (рис. 3) та виміряно

інтенсивності смуг. У спектрах смол присутні області поглинання, характерні для ароматичних сполук [4]. Це валентні коливання зв'язку С-Н ($\nu_{\text{арС-Н}}$ – 3100-3000 см^{-1}) і С=C (1600-1500 см^{-1}) зв'язків. Найбільшою інтенсивністю смуг відзначається тут спектр смоли Д(П), інші смоли мають несуттєві відзнаки. Валентні коливання С-Н – зв'язків (при $\nu_{\text{алС-Н}}$ – 2940-2840 см^{-1}) та їх деформаційні коливання ($\nu_{\text{ал}}$ – 1460–1380 см^{-1}) в аліфатичних структурах –СН₃; –СН₂-; –СН теж характерні для всіх видів смол, але найбільшою інтенсивністю ця область спектрів відзначається для смоли з суміші Д(П) та смоли з вихідного вугілля. Спектри інших смол в цій частині майже ідентичні. Поглинання в області хвильових чисел (х.ч.) при 870-750 см^{-1} , що обумовлені позаплощинними деформаційними коливаннями С-Н аренів, та ті, що характеризують ступінь заміщення в бензольному кільці, суттєво відрізняється у випадку смол сумішей від смоли вугілля. Склад вугільної смоли значно простіший (тільки 2 смуги при 850 і 750 см^{-1} проти 5 у всіх видах сумішевих смол). Серед останніх максимально інтенсивним поглинанням при 750 см^{-1} відзначається смола з Д(П), спектри смол з сумішей Д(СКХЗ), Д(КС), Д(Ф) у цій частині спектру дуже схожі між собою. Розглядаючи область спектрів $\nu = 3500\text{--}3300$ см^{-1} (валентні коливання гідроксильних груп та водневих зв'язків) паралельно з областю 1700-1100 см^{-1} (поглинання в структурних формах кисеньвмісних груп С=О, –С–О–С, –ОН спиртів тощо [4]), можемо констатувати, що спектри сумішевих смол відображають суттєво багатший набір сполук і структурних груп (всього 6 смуг), ніж спектр вугільної смоли (тільки 4 смуги). І знову максимальна інтенсивність смуги (при 1200 см^{-1}) притаманна смолі з суміші Д(П). Інтенсивність цієї групи смуг підвищена також в спектрах смол з Д(КС) та Д(Ф). Природно, що особливості смол з різних сумішей значною мірою можуть визначатися структурно-груповим складом сировини.

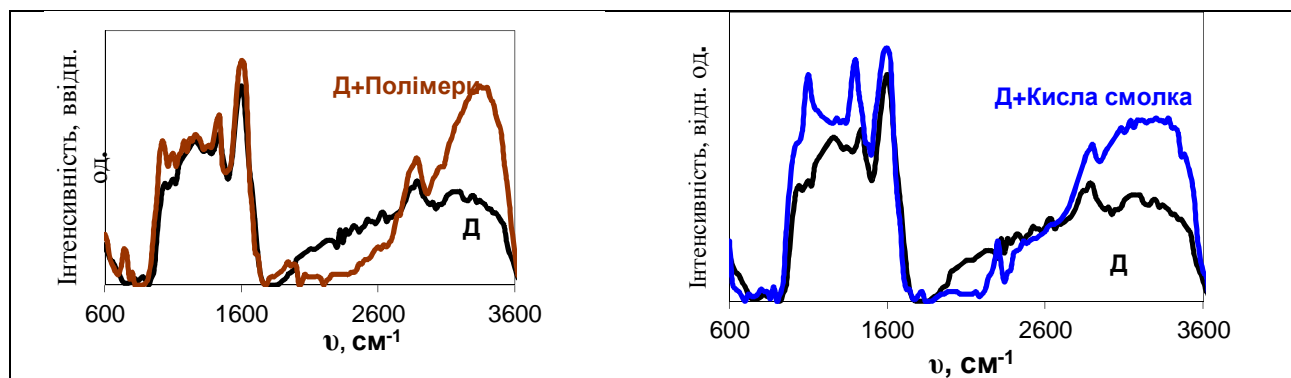


Рис. 4. ІЧ – спектри вугілля Д та його сумішей з полімерами і кислую смолкою

На рис. 4 подано ІЧ-спектри двох вихідних сумішей вугілля і коксохімічних РВВ. Вони свідчать про наявність хімічної взаємодії між компонентами суміші, оскільки ріст інтенсивності поглинання в певних областях спектрів значно перевищує адитивний внесок РВВ (15 %), який мав би місце за відсутності взаємодії компонентів. Крім того, вони пояснюють деякі структурно-хімічні особливості сумішевих смол.

Література

- [1] Лазорин, С. Н. Обезвреживание отходов коксохимических заводов / С. Н. Лазорин, Г. И. Папков, В. И. Литвиненко. – М. : Металлургия, 1977. – 238 с.
- [2] Борисенко А.Л., Близнюкова М.И., Голик Н.М. Отходы и побочные продукты коксохимического производства. Классификация, нормирование и направления квалифицированного использования. // УглеХимический журнал. – 1017. - №6. –с.38-49.
- [3] Процесс и продукты термоллиза угля Д с отходами коксохимических заводов / В.А. Кучеренко, В.А.Тамко, Т.Г. Шендрик, В.М. Шевкопляс // Вопросы химии и хим. технологии. 2017. № 4 (111). С. 56-63.
- [4] Орлов Д.С., Осипова Н.Н. ИК - спектры почвенных компонентов. М.: Изд-во МГУ.- 1988. – с.42-87.