

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОРФЯНОЙ СМОЛЫ

К. К. СТРАМКОВСКАЯ, А. Т. РУБАНОВ, Ю. ЛИ

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

Для разработки рациональной технологии использования смолы химико-металлургического процесса на торфе были проведены поиски характеристик смолы и условий пиролиза, при которых может быть получено наиболее ценное сырье для органического синтеза. А также определялись некоторые параметры, необходимые для технологических расчетов переработки смол.

Смола для исследования получалась на лабораторной установке, состоящей из реактора, представляющего собой трубу из нержавеющей стали диаметром 600 мм и длиной 900 мм, и конденсационной аппаратуры — холодильника и приемника смолы и воды. Реактор нагревался двумя трубчатыми печами, одна из которых располагалась над той частью камеры, куда помещалось топливо, т. е. над камерой коксования, а другая устанавливалась над частью трубы, служащей камерой пиролиза. Регулирование обогрева осуществлялось лабораторными регуляторами напряжения. Смола была получена при температурах коксования и пиролиза парогазовых продуктов, 600, 700 и 800°C, а также при температуре коксования 600°C с пиролизом паров и газов при температуре 400°C.

Термическому разложению подвергался торф Таганского болота и топливо-плавильные материалы (ТПМ), приготовленные на его основе. Характеристика торфа представлена в табл. 1.

Таблица 1

Технический и элементный состав топлива, %

Топливо	Wa	Ac	Vr	Cr	Нr	Sc	Nr	Or
Торф	11,11	8,70	68,42	59,27	6,10	0,10	2,50	32,03

Компонентный состав топливо-плавильных материалов: горючей части торфа — 53,95%, минеральной части (руда + зола торфа) — 46,05%.

Групповой состав образцов смол, определенный по методике Г. Л. Стадникова [1], приведен в табл. 2. Эти данные показывают, что общее количество фенолов уменьшается от 15 до 9,6% при изменении температуры пиролиза от 600 до 800°C.

Уменьшение содержания фенолов с повышением температуры в 1,5 раза прежде всего, очевидно, объясняется глубоко идущими реакциями распада. По данным В. Е. Раковского [2] фенолы при высоких

Таблица 2

Групповой состав смол термического разложения торфа и топливо-плавильных материалов

№ п.п.	Компоненты в %	Смола из			
		торфа	топливо-плавильных материалов		
		при			
		600°C	600°C	700°C	800°C
1	нерастворимые в бензоле	5,25	6,20	4,82	6,65
2	основания	4,54	4,68	4,25	3,83
3	карбоновые кислоты	0,71	0,77	0,80	0,74
4	парафины и воски	6,80	6,94	5,50	4,33
5	асфальтены	3,17	3,41	4,74	6,00
6	фенолы	14,10	15,06	12,15	9,60
7	нейтральные масла (по разности)	65,43	62,96	67,74	68,85
Итого:		100,10	100,10	100,10	100,00

температурах (600°C) могут распадаться с образованием окиси углерода, свободного углерода, водорода и водяных паров. Кроме того, при температурах 700—800°C может происходить конденсация многоатомных ароматических соединений, в образовании которых, очевидно, существенное значение принимают фенолы.

При уменьшении суммарного количества фенолов с повышением температуры пиролиза содержание легких фенолов в смолах должно заметно увеличиваться, благодаря восстановлению многоатомных фенолов в присутствии углерода, а также в результате крекинга высокомолекулярных алкилзамещенных фенолов.

Количество высокомолекулярных твердых парафинов в смолах с повышением температуры пиролиза также сильно уменьшается в связи с тем, что с увеличением температуры пиролиза от 600 до 800°C происходит термическая деструкция высокомолекулярных богатых водородом углеводородов с образованием жидких низкомолекулярных углеводородов и газа.

С повышением температуры пиролиза заметно повышается количество асфальтенов, т. е. многоядерных соединений, не растворимых в бензоле.

Процесс пиролиза азотсодержащих веществ основного характера протекает, по-видимому, главным образом в направлении взаимодействия с другими веществами, обладающими высокой реакционной способностью, что приводит к некоторому уменьшению содержания в смоле азотистых оснований с повышением температуры пиролиза.

Термический распад карбоновых кислот почти не имеет место при данных температурах. Очевидно, уже при температуре 600°C получают низкомолекулярные карбоновые кислоты.

Что касается влияния присутствия руды в топливе на групповой состав, то анализы показали, что содержание отдельных групп соединений в смолах 600-градусного режима, полученных как из чистого торфа, так и из топливо-плавильных материалов, отличается на величины, лежащие в пределах ошибки опыта.

Для дальнейших характеристик все образцы смолы были разогнаны при атмосферном давлении на приборе, предназначенном для перегонки малых количеств [3]. Основанием пригодности этого прибора для определения фракционного состава смол послужила хорошая сходимость результатов разгонки керосина в указанном приборе и по ГОСТ 2177—59.

Результаты разгонки смолы приведены в табл. 3.

Таблица 3

Фракционный состав смол термического разложения торфа и топливо-плавильных материалов

№ п.п.	Температура кипения фракций, °С	Торфа при		Смола из топливо-плавильных материалов при					
		600°С		600°С		700°С		800°С	
		1	2	1	2	1	2	1	2
1	до 170	8,20	8,65	9,80	8,83	11,60	10,12	3,49	9,70
2	170—200	10,13	3,04	3,36	4,84	1,85	6,38	13,94	7,68
3	200—230	11,16	13,68	18,47	12,68	6,70	12,32	13,94	17,90
4	230—270	14,18	11,60	15,60	14,15	15,54	13,15	11,62	10,24
5	270—300	12,22	11,66	—	14,44	9,12	11,60	10,22	11,31
6	300—340	18,10	21,78	21,44	17,61	19,56	17,10	17,69	19,65
7	>340	18,00	24,05	25,77	23,30	31,60	23,90	23,25	21,12
Итого:		92,61	94,46	94,43	95,85	95,81	95,17	94,15	94,60
Потери		7,39	5,54	5,57	4,15	4,09	4,83	5,85	5,40

Эти данные показывают, что несмотря на большие расхождения в параллельных опытах, можно заметить общее направление влияния температуры пиролиза на выход фракций из смол торфа и топливо-плавильных материалов. Все образцы полученных смол обладают большим выходом масляных фракций, составляющих 69—76,5% от смолы, и малым выходом пека — 23—26%.

С увеличением температуры пиролиза от 600 до 800°С изменяется и фракционный состав смол. Так, например, выход легкой фракции, выкипающей до 200°С, увеличивается на 4%, а выход тяжелых фракций несколько уменьшается. Полученные данные показывают также, что присутствие железной руды в топливе не оказывает существенного влияния на фракционный состав смолы. Однако проведенная нами разгонка смол 600-градусного режима с водяным паром (табл. 4) показала, что фенолов. летучих с водяным паром, содержится на 1,3% больше в смоле из ТПМ, чем в смоле из торфа.

Фракционный состав летучих с водяным паром фенолов также сильно отличается. Так, содержание фенолов, выкипающих до 210°С, в сырых фенолах из смолы ТПМ 73,5%, а в фенолах из смолы торфа их только 53,2%, что в пересчете на соответствующую смолу составляет 9,5% против 6,7%. Таким образом, в смоле пиролиза ТПМ легких фенолов больше, чем в смоле пиролиза торфа в 1,3 раза.

Фракционный состав нейтральных масел, летучих с водяным паром, также несколько отличен. Из смолы пиролиза ТПМ выкипало 93,5% при температуре 290°C, в то время как при разгонке подобных масел торфяной смолы 93,5% отгонялось при температуре 340°C.

Таблица 4

Характеристика продуктов, летучих с водяным паром, полученных из смол термического разложения торфа и Т. П. М. при 600°C

№ п.п.	Показатели	Выход в %	
		смола торфа	смола ТПМ
1	отгон с водяным паром, в том числе:	28,10	24,42
	фенолов	11,80	13,09
	нейтральных масел	16,30	11,33
2	фракционный состав фенолов летучих с паром:		
	до 190°	17,86	30,72
	190—210°	39,20	42,80
	210—225°	12,64	9,71
	225—240°	9,08	4,16
	240—300°	16,80	3,28
	300—350°	2,66	1,71
	>350°	6,00	4,00
3	фракционный состав нейтральных масел летучих с паром:		
	до 200°	26,82	26,20
	200—235°	30,12	25,20
	235—270°	21,78	25,70
	270—290°	—	16,40
	270—340°	14,62	—
	>340°	4,82	5,30
4	Остаток смолы нелетучей с водяным паром + потери	71,90	75,58

В связи с тем, что в химико-металлургическом процессе ожидается получение большого количества низкотемпературной смолы, подвергнувшейся в верхних частях домы сильному пиролизу, была получена смола из чистого Таганского торфа при температуре в камере коксования 600°C, а в пиролизной камере 400°C.

Для выявления технологических характеристик смолы с целью определения путей ее рационального использования она была подвергнута дальнейшему исследованию. Для этого смола тщательно обезвоживалась путем многократного нагревания до 60°C на водяной бане и затем последующего охлаждения до такого состояния, при котором смола находилась в твердом состоянии, а вода — в жидком и хорошо отделялась. Некоторые физико-химические характеристики этой смолы приведены ниже:

Содержание воды, %	3,35
Плотность	1,015
Средний молекулярный вес	229
Температура застывания, °C	22

Содержание в % к безводной смоле:

Нерастворимых в бензоле	4,5
Фенолов	15,7
Оснований	4,5
Карбоновых кислот	1,15
Парафинов и восков	6,90
Асфальтенов	4,20
Нейтральных масел (по разности)	62,89

Как видно, плотность этой смолы близка к единице, и потому ее трудно отделить от воды путем простого отстаивания. Кроме того, при комнатной температуре смола находится в неподвижном состоянии и вода, заключенная внутри массы смолы, плохо отделяется.

Обезвоженная смола была разогнана на фракции из медной колбы с одношариковой насадкой. Результаты разгонки смолы и характеристика фракций приведены в табл. 5.

Эта смола также характеризуется большим выходом масляных фракций 75—76%.

В дистиллатные фракции переходит 66% фенолов и 55% оснований, что составляет 10,4 и 2,3% от смолы. Максимальное количество фенолов — во фракции, кипящей при температуре 230—270°C. С увеличением температуры кипения фракций уменьшается содержание фенолов в них.

Наибольшее содержание оснований и карбоновых кислот во фракции, кипящей при температуре 200—230°C. При перегонке под атмосферным давлением во фракции переходит только около 50% всех твер-

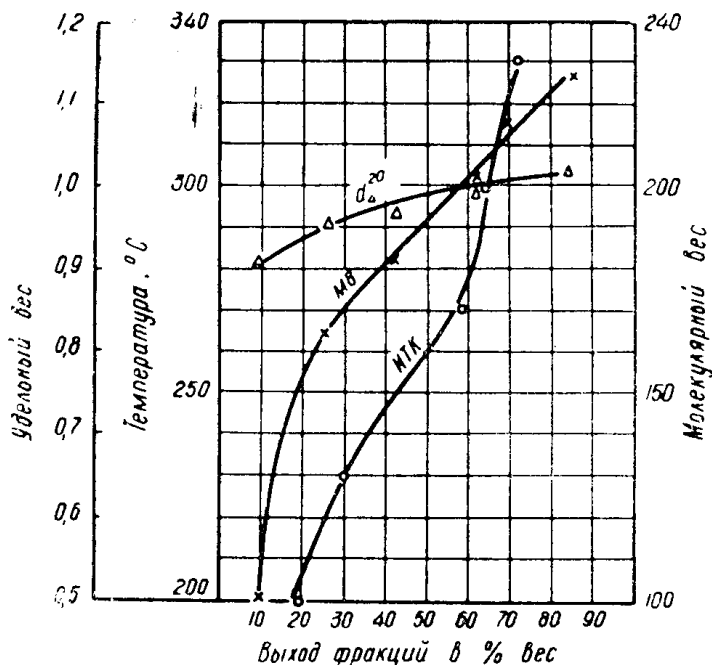


Рис. 1. Кривые разгонок торфяной смолы. ИТК — кривая истинных температур кипения. М. В., d_4^{20} — кривые изменения молекулярных весов и плотности

дых парафинов и восков, находящихся в смоле. Другая их половина остается в пене.

Кривые истинных температур кипения, молекулярных весов и плотности изображены на рисунке, которые могут быть использованы при технологических расчетах дистилляции смолы.

Таблица 5

Характеристика дистиллатных фракций

№ п.п.	Показатели	Пределы кипения фракции, °С							
		до 150	150—200	до 200	200—230	230 - 270	270—300	300—330	330 летк.
1	Выход фракции % (вес)	5,3	11,2	16,5	12,1	26,7	8,6	11,8	24,0
2	Удельный вес d ₂₀	0,8557	0,9445	0,9123	0,9531	0,9794	0,9836	0,9872	1,158
3	Молекулярный вес (средний)	82	119	101	164	183	202	214	—
4	Вязкость, ССТ при 20 °С	—	—	—	12,28	15,77	18,07	заст.	—
5	Вязкость, ССТ при 50 °С	—	—	—	—	—	—	5,13	—
6	Содержание, % фенолов кислот оснований	15,60 3,37 3,54	—	—	21,50 3,24 5,70	24,80 1,32 2,93	19,30 1,00 2,50	5,11 0,60 0,77	—
7	твердого парафина и восков нейтральных масел Элементный состав % С Н N S+O	77,45	—	—	69,82	72,28	72,00	83,76	—
		81,93	—	—	81,18	78,50	80,32	11,05	—
		9,95	—	—	9,00	9,49	9,80	2,88	—
		3,12	—	—	2,70	3,88	3,52	2,31	—
		5,00	—	—	7,20	8,13	6,36	—	—
8	Фракционный состав Н.К., °С 10% выкипает до температу- ры, °С	82	—	—	72	98	184	194	—
	20	121	—	—	203	229	241	292	—
	30	147	—	—	207	240	258	265	—
	40	157	—	—	214	246	266	296	—
	50	174	—	—	221	262	286	304	—
	60	184	—	—	230	270	300	320	—
	70	193	—	—	240	283	321	344	—
	80	203	—	—	267	302	336	350	—
	90	220	—	—	267	310	340	362	—
		240	—	—	289	328	346	360	—

Выводы

1. Выяснено, что при повышении температуры термического разложения топливо-плавильных материалов от 600 до 800°C в смоле уменьшается содержание фенолов в 1,5, твердого парафина в 1,6, оснований в 1,2 раза, а количество карбоновых кислот остается почти неизменным.

2. Показано, что при температуре разложения ТПМ как при низких температурах — 600°C, так и при высоких — 800°C, смола получается с большим выходом масляных фракций (до 76%) и малым выходом пика (21—23%).

3. С повышением температуры пиролиза от 600 до 800°C содержание легких фракций в смоле, кипящих до 200°C, увеличивается на 4%.

4. Наличие большого количества железной руды в топливе при пиролизе существенно влияет на состав фенолов. В смоле, полученной в одинаковых температурных условиях из ТПМ, легких фенолов, выкипающих до 210°C, в 1,3 раза больше, чем в таковой из чистого торфа.

5. Дана детальная характеристика смолы 600-градусного режима и дистиллатных фракций из нее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Стадников. Анализ и исследование углей. Издательство АН СССР, 1936.
2. В. Е. Раковский. Общая химическая технология торфа. Госэнергоиздат, 1949.
3. Г. Либ, В. Шенигер. Синтез органических препаратов из малых количеств. Госхимиздат, 1957.