

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК РУДЫ И ФЛЮСОВ НА ВЫХОД И СОСТАВ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ТОРФА

К. К. СТРАМКОВСКАЯ, В. Д. ИВАНОВА, Г. Г. ВОЛКОВ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Термическое разложение вещества торфа — сложный физико-химический процесс, при котором протекает ряд последовательных и параллельных реакций. На ход этих реакций, определяющих выход и состав продуктов разложения, оказывают влияние как физические, так и химические факторы. Влияние физических факторов, как-то: температуры процесса, скорости нагрева, размера частиц топлива, давления — хорошо изучены и изложены в соответствующей литературе.

Исследованию влияния химических факторов на процесс термического разложения торфа уделено меньше внимания. Главное внимание было обращено на выяснение влияния природы топлива и совершенно недостаточно изучалось влияние минеральных добавок на выход и состав продуктов пиролиза топлива.

Однако химические соединения, входящие в минеральную часть топлива, или специально вводимые в топливо добавки не могут оставаться инертными при термической переработке торфа и других топлив. В. Е. Раковский [1] считает, что химическое воздействие на термический распад торфа осуществляется в виде процессов: окисления, восстановления, омыления и катализа. Каталитическое действие минеральных добавок или изменяет скорость течения реакций, или вызывает новые процессы, практически отсутствующие в процессах без катализаторов. Объектами для химического воздействия могут являться как исходное топливо, так и продукты первичного его разложения.

Проведенные исследования [2] с прибалтийскими сланцами, являющимися многозольным топливом и содержащими в минеральной части в качестве основных компонентов известняк и глину, дали противоречивые результаты. В качестве добавок применяли чистый карбонат кальция, известняк, песок и другие вещества. При этом авторы объясняли различно уменьшение или увеличение выхода смолы. А. Кыль [2] в качестве добавок применял сланцевую золу в 2—3-кратном количестве по отношению к сланцу. Сланец с добавкой подвергался полукоксуванию при температуре 480°. В результате выход смолы уменьшался, уменьшался и выход газа, выход же полукокса увеличивался, что объяснялось адсорбционными свойствами золы, содержащей свободную окись кальция и поэтому поглощавшей в первую очередь кислые компоненты смолы и газа. В смоле содержание кислых компонентов снижалось с 24,9 до 8% и ниже.

А. Н. Хидошели и М. Б. Равич [3, 4] показали, что введение NaOH и Na₂CO₃ способствует более глубокому крекингу жидких

и газообразных продуктов полукоксования. Следствием этого является снижение выхода первичной смолы, увеличение выхода газа и газового бензина, а также увеличение выходов низкокипящих фракций при разгонке первичной смолы, в то время как В. Е. Раковский [1] приводит данные, показывающие увеличение выхода дегтя из торфа при добавках NaOH и KOH.

Очень большое значение на процесс термического разложения топлив оказывают окислы железа. По данным В. Е. Раковского, распад торфов, содержащих различное количество железа, протекает с образованием неодинаковых количеств легкокипящих и высококипящих фенолов в дегтях. К сожалению, данные о влиянии окислов железа на выход химических продуктов пиролиза торфа нами не найдены. С. М. Бруксом [5] показано, что добавка 5% свежевосстановленного железа при пиролизе газовых углей увеличила газовыделение на 6%, выход сырого бензола на 42%, выход кокса на 7% и выход смолы снизился на 4,7%. При добавке окислов железа наблюдалось некоторое увеличение выхода всех продуктов коксования, что совершенно невероятно.

В настоящее время в связи с исследованием вопроса о применении в металлургии топливо-плавильных материалов, представляющих собой брикеты или формовки из руды и топлива, либо из топлива, руды и флюсов, появилась необходимость детального исследования влияния минеральной части на выход и состав смолы термического разложения этих материалов.

Особенно представляет интерес изучение влияния добавок руды и флюсов на выход и состав продуктов при полукоксовании торфа в связи с разработкой проблемы применения топливо-плавильных материалов на основе торфа в газодоменном процессе. При этом процессе наряду с выплавкой чугуна мыслится получение газа и смолы как сырья для органического синтеза. Процесс полукоксования будет составлять одну из стадий газодоменного процесса.

В данной работе исследовалось влияние добавок руды и флюсов на выход и состав смолы полукоксования торфа. Полукоксованию при температуре 550° подвергался торф и топливо-плавильные материалы, приготовленные на основе торфа (смесь с рудой и флюсами). Для изготовления топливо-плавильных материалов (ТПМ_I) использовался низинный торф Таганского болота Томской области со средней степенью разложения. Топливо-плавильные материалы ТПМ_{II} изготовлены на основе торфа Васюганского болота переходного типа также со средней степенью разложения.

Характеристика торфов

Таблица 1

Топливо	W ^a	A ^c	V ^г	C ^г	H ^г	Выход на сухое топливо, %	
						гумино- вых кис- лот	битумов
Торф Таганского болота	19,05	10,10	70,43	51,46	6,01	38,0	7,1
Торф Васюганского болота	13,75	7,22	70,15				

Характеристика торфов приведена в табл. 1. Руда применялась Бакcharского месторождения, а в качестве флюсов использовался известняк. Химическая характеристика этих материалов приведена в табл. 2.

Таблица 2

Состав руды и флюсов

Материал	Fe _{общ}	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	FeO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MnO	S	As	ПП
Руда	40,80	17,65	2,18	55,40	0,20	0,49	2,60	1,36	10,02	0,56	0,29	следи	10,11
Известняк	—	1,04	53,85	1,06	—	0,65	—	—	0,63	—	—	—	42,77

Состав топливо-плавильных материалов представлен в табл. 3.

Таблица 3

Состав топливо-плавильных материалов в % на сухое вещество

Топливо-плавильные материалы	Торф	Руда	Флюсы (известняк)
ТПМ _I	53,5	40,0	6,5
ТПМ _{II}	48,0	40,0	12,0

Выход продуктов полукоксования в стандартной алюминиевой реторте при конечной температуре 550° (средние значения из шести определений) приведен в табл. 4.

Таблица 4

Выходы продуктов полукоксования

Топливо	Выход на горючую массу, %			
	смола	полукокс	вода разложения	газ и потери
Торф Таганский	19,52	44,13	12,50	23,85
ТПМ _I	15,86	44,21	15,44	24,49
Торф Васюганский	9,89	44,60	20,62	21,82
ТПМ _{II}	8,72	46,21	16,19	28,88

Полученные данные показывают, что выход смолы при полукоксовании топливо-плавильных материалов уменьшается, выход газа и полукокса несколько увеличивается. Снижение выхода смолы при полукоксовании топливо-плавильных материалов с одновременным повышением выхода газа указывает на ускорение реакций крекинга под действием добавок железной руды и флюсов при полукоксовании торфа.

Торф Таганского болота и топливо-плавильные материалы ТПМ_I, приготовленные на его основе, были подвергнуты полукоксованию в крупно-лабораторной установке при температуре 550°. Полученная смола тщательно обезвоживалась и подвергалась групповому анализу по следующей схеме.

Навеска 20 г исчерпывающе растворялась в петролейном эфире, а нерастворившаяся часть смолы растворялась в бензоле. Остаток, не растворимый в бензоле, принимался за карбоиды и «свободный» угле-

род. Из бензольного и петролейно-эфирного экстрактов обычными приемами [6] извлекались основания, карбоновые кислоты и фенолы. Оставшийся после извлечения фенолов бензольный раствор промывали водой, обезвоживали настаиванием с прокаленным сульфатом натрия, и после фильтрования, отгонки растворителя и сушки становился известным выход асфальтенов.

Остаток после отгонки петролейного эфира и операций по сушке растворяли в ацетоне и при температуре -4° выкристаллизовывали парафин. Нейтральные масла определялись по разности.

Групповой состав смол, приведенный в табл. 5, показал практически малое отличие в их составе. Однако более детальное исследование

Групповой состав смолы

Таблица 5

Компоненты	Выход в %	
	смола из торфа	смола из ТПМ _I
Карбиды и углероды	6,8	7,7
Парафины и воски	16,5	17,0
Карбоновые кислоты	0,5	0,4
Основания	4,0	3,8
Фенолы	15,2	15,9
Асфальтены	38,7	36,7
Нейтральные масла	18,3	18,5

указывает, что смола, полученная из топливо-плавильных материалов, несколько отлична от таковой, полученной из чистого торфа. Об этом свидетельствуют результаты по разгонке фенолов (табл. 6).

Результаты разгонки сырых фенолов

Таблица 6

Наименование	Выход фракций % при температурах						
	170	190	210	220	260	300	300
Фенолы из смолы торфа	8,13	9,42	21,24	13,35	13,35	18,13	16,2
Фенолы из смолы ТПМ _I	9,40	11,50	40,40	—	8,5	4,00	26,20

Эти данные показывают, что легкокипящих фенолов (выкипающих в интервале температуры $190-220^{\circ}\text{C}$) в смоле из топливо-плавильных материалов значительно больше, чем в смоле, полученной из торфа, 51,9% против 44,0%. Это, по-видимому, весьма важное качество сырых фенолов смолы, получающейся при полукоксовании ТПМ, делает их более ценным сырьем для химических синтезов.

Торф Васюганского болота и топливо-плавильные материалы ТПМ_{II}, приготовленные на его основе, подвергнуты полукоксованию в алюминиевой реторте (100-граммовой) при конечной температуре 550° . Первичная смола путем обработки петролейным эфиром и метанолом в делительной воронке была разделена на петролейно-эфирный и метанольный экстракты. После отгонки растворителя экстракты каждый в отдельности были подвергнуты хроматографическому разде-

лению на нейтральной окиси алюминия с активностью II—III по Брокману [7], при соотношении адсорбат адсорбент 1:50. Экстракт в колонку вводился соответственно в виде раствора в петролейном эфире и бензоле. Элюирование производилось петролейным эфиром, бензолом, ацетоном и метанолом. Выходы соответствующих продуктов приведены в табл. 7.

Таблица 7

Выходы продуктов хроматографического разделения смол торфа и топливо-плавильных материалов

Элюент Смола	Выход в % на безводную смолу				
	Петролей- ный эфир	Бензол	Ацетон	Метанол	Остаток на Al ₂ O ₃
Смола торфа	17,30	11,70	39,40	11,70	20,00
Смола ТПМП	26,20	24,50	19,40	14,20	15,69

Выделение фракций происходило довольно четко. Отбор той или иной фракции заканчивался после того, как из колонки начинал вытекать чистый растворитель (проба на n_D^{20}). Экспериментальные данные свидетельствуют об изменении сорбционных свойств веществ, входящих в смолу топливо-плавильных материалов. Так, выход эфирного и бензольного элюатов значительно увеличился, а ацетонового резко уменьшился.

Для всех продуктов хроматографического разделения смол были определены: удельный вес, коэффициент лучепреломления, молекулярный вес, йодное и гидроксильное числа, а также элементарный состав.

Таблица 8

Характеристика продуктов хроматографического разделения петролейно-эфирного экстракта торфяной и топливо-плавильной смол

Элюент Показатели	Петролейный эфир		Бензол		Ацетон		Метанол
	торф	ТПМ	торф	ТПМ	торф	ТПМ	ТПМ
Удельный вес	0,887	0,890	0,967	0,958	1,080	1,071	1,139
Коэффициент лучепреломления	1,4798	1,5078	1,5350	1,5840	1,5840	1,5536	1,5680
Йодное число	69,6	59,7	38,0	95,7	37,2	103,8	71,0
Гидроксильное число	0,00	1,02	0,95	18,6	5,95	4,21	1,79
Молекулярный вес	260,0	217,5	320,1	266,2	192,0	198,0	184,0
Элементарный состав C%	80,96	86,50	81,54	75,31	71,60	75,81	72,42
H%	12,66	12,42	9,73	7,66	9,02	8,39	8,12
O+S%	0,86	1,08	8,80	17,03	19,32	16,80	19,46

Результаты этих определений, приведенные в табл. 8 и 9, показывают, что почти все эти продукты, полученные из смолы торфа и топливо-плавильных материалов, отличны между собой. Элюаты, извлеченные из смолы топливо-плавильных материалов бензолом и ацетоном, осо-

бенно сильно отмечаются пониженными молекулярным и удельным весами, повышенными гидроксильными и иодными числами, а также повышенным содержанием кислорода в элементарном составе.

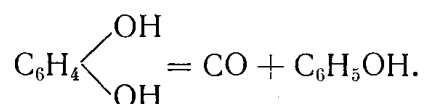
Эти данные показывают, что добавки руды и флюсов оказывают существенное влияние на процесс термического разложения торфа. Очевидно, окислы железа и других элементов, входящие в состав добавок, ускоряют реакции крекинга высокомолекулярных продуктов первичного распада торфа, что приводит к образованию активного углерода уже при значительно низких температурах и к получению более легких углеводородов и фенолов.

Таблица 9

Характеристика продуктов хроматографического разделения метапольного экстракта торфяной и топливо-плавильной смол

Элюент	Петролит- ный эфир		Бензол		Ацетон		Метанол	
	Торф	ТПМ	Торф	ТПМ	Торф	ТПМ	Торф	ТПМ
Показатели								
Удельный вес	—	0,801	0,958	0,950	1,040	1,085	1,140	1,040
Коэффициент лучепреломления	1,4412	1,4540	1,5380	1,5556	1,5655	1,5655	1,6615	1,5344
Йодное число	—	42,8	62,15	96,2	72,15	120,1	62,1	77,45
Гидроксильное число	—	0,00	2,44	7,55	5,15	12,69	25,40	7,39
Молекулярный вес	—	232,4	205,4	192,0	180,0	208,0	217,0	184,4
Элементарный состав C%	—	—	79,84	75,99	74,70	73,55	63,28	70,95
H%	—	—	9,21	10,63	8,67	10,08	7,40	9,61
O+S%	—	—	0,50	13,83	16,65	16,37	29,32	20,44

В присутствии активированного углерода может происходить и, по-видимому, происходило восстановление многоатомных фенолов по схеме



В результате указанных процессов в смоле топливо-плавильных материалов получено большее количество легких фенолов и нейтральных веществ, элюируемых петролейным эфиром.

Выводы

1. Изучено влияние минеральных компонентов топливо-плавильных материалов на выход продуктов при полукоксовании торфа.
2. Показано, что выход смолы в присутствии руды и флюсов уменьшается.
3. Количество легких фенолов в смоле, полученной из топливо-плавильных материалов, значительно увеличено и составляет к сырым фенолам 51,9% против 44,01%, найденных для торфяной смолы, хотя по групповому составу указанные смолы мало оптически.
4. Хроматографический анализ смолы показывает, что продукты, элюируемые из смолы топливо-плавильных материалов бензолом и

ацетоном, имеют меньший удельный и молекулярный веса, большие гидроксильные и иодные числа, а также содержат в своем составе большое количество кислорода и говорят о том, что добавки руды и флюсов оказывают существенное влияние на процесс термического разложения торфа.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Раковский. Общая химическая технология торфа. Госэнергоиздат, 1949.
 2. А. Я. Арна. О влиянии минеральной массы при термическом разложении кукурситного горючего сланца. Труды ТПИ, № 48, 1953.
 3. А. Н. Хидашели. Исследование влияния катализаторов на выход первичной смолы при сухой перегонке торфа. Труды Грозненского политехнического института, № 5, 81—84, 1957.
 4. М. Б. Равич. Исследование влияния присадок соединений натрия на процесс полукоксования каменных углей. ЖПХ, том XXIV, № 9, 970—975, 1951.
 5. А. С. Брук, З. А. Волкова и др. О каталитическом действии различных веществ при пиролизе сложных органических веществ (каменных углей), VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Секция химии и химической технологии топлива. Изд. АН СССР, 1959.
 6. Т. Л. Стадников. Анализ и исследование углей. Издательство АН СССР, 1936.
 7. М. С. Цвет. Хроматографический адсорбционный анализ. Издательство АН СССР, 1946.
-