

1988.– 446 с., ил.

11. Грасси, Н. Химия процессов деструкции полимеров / Н. Грасси. пер. с англ. Ю. М. Малиновского. –М.: Издатинилит, 1959.–252 с.
12. Рапопот, Н. Я Сравнение изменения молекулярно-массовых характеристик при автоокислении изотропных и ориентированных пленок изотактического ПП / Н. Я. Рапопот [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1986.– № 4.– С.– 8421–849, серия А
13. Коршак, В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров / В. В. Коршак. –М.: Наука, 1970.– 419 с.
14. Практикум по химии и физике полимеров: Учеб. изд./ Н. И. Аввакумова, Л. А. Бударина, С. М. Дивгун и др.; под ред. В. Ф. Куренкова.–М.: Химия, 1990.–304 с.
15. Ки, Б. Новейшие методы исследования полимеров / Б. Ки. –М.: 1966.– 572 с.
16. Джанибеков, Н. Ф. Изучение процессов деструкции и стабилизации ПП дитиофосфатами металлов методами ДТА и ТГА / Н. Ф. Джанибеков, Е. И. Маркова, Д. А. Ахмедзаде // Пластические массы. –1989.– № 1. – С. 53–56.
17. Мадорский, С. Термическое разложение органических полимеров / С. Мадорски. Изд. «Мир». 1967.– 328 с.
18. Теряева, Т. Н. Влияние состава и свойств минеральных наполнителей на реологические характеристики композиции / Теряева Т. Н., О. В. Касьянова // Вестн.КузГТУ. – 2003. – № 1. – С. 60–63.
19. Теряева, Т. Н. Исследование процессов, протекающих при термическом воздействии на охру / Т. Н. Теряева , [и др.] // Вестн.КузГТУ. – 2002 .– № 2.– С. 88–90.
20. Практикум по химии и физике полимеров: Учеб. изд./ Н. И. Аввакумова, Л. А. Бударина, С. М. Дивгун и др.; Под ред. В. Ф. Куренкова.- М.: Химия, 1990.-304 с.: ил.
21. Теряева, Т. Н. Исследование взаимодействия полипропилена и охры / Теряева Т. Н., О. В. Касьянова, Г. М. Ротова // Вестн.КузГТУ. – 2003. – № 3. – С. 73–76.
22. Теряева, Т. Н. Влияние дисперсного наполнителя на структуру полипропилена / Т. Н. Теряева, О. В. Касьянова // Вестн.КузГТУ.2006.– № 1 С. 116–120.

Авторы статьи:

Теряева Татьяна Николаевна - канд. техн. наук, доц. каф. технологии переработки пластмасс	Касьянова Ольга Викторовна - старший преподаватель каф. технологии переработки пластмасс
---	--

УДК 662.74

И.А. Ощепков

О КОКСОВАНИИ УГЛЕЙ С ДОБАВКАМИ Na–СОЛЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ И МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

Одним из направлений совершенствования технологии коксования углей может быть применение поверхностно-активных добавок, улучшающих процессы подготовки угольной шихты и её коксование. На основе побочных продуктов промышленности органического синтеза разработана комплексная добавка, включающая Na–соли органических (низших) карбоновых (компонент I) и минеральных – соляной, серной и тиосерной (компонент II) кислот в виде водного раствора в соотношениях I:II=(5÷9):1 («сухое» на «сухое»), обусловливающих их специфические технологические свойства в широком интервале положительных и отрицательных температур.

Ввод добавки к углям возможен не только на стадии приготовления угольной шихты для коксования, но и перед транспортировкой рядовых (свежедобытых) и обогащённых для целей коксования углей [1, 2]. Добавка и её компоненты выполняют роль профилактических средств, препятствующих пылению, выдуванию, примерзанию и

смерзанию углей, улучшают их размольные свойства (А.с. 1113568, 1301491, 1373713, 1680750. Соавторы И.А. Ощепков и др.), положительно влияют на тяжелосреднее и флотационное обогащение [2].

При помоле угля с массовой долей добавки 0,2% выход угля класса 1,0–1,5 мм возрастал до 17%, класса 1,5–2,0 мм – до 10% и класса 2,0–3,0 мм – до 3%. Увеличение доли минеральных солей в добавке (компонента II) приводило к снижению доли угля класса менее 1,0 мм и к увеличению доли суммарной фракции 0,5–3,0 мм, что является положительным показателем шихты для коксования.

Для опытного коксования угля были приготовлены шихты (первая серия), включающие группы углей и их массовые доли, % : Г₆ – 23, 1Ж26 – 21, К₂ – 56 (первая серия шихт). С учётом возможного вовлечения в сырьевую базу для коксования слабоспекающихся углей в состав шихт второй серии опытов вводили уголь группы СС

(Бачатского разреза. Кемеровская область) взамен части угля группы K₂. Шихта этой серии имела состав, %: Г₆ – 23, 1Ж26 – 21, K₂ – 51, СС – 5. Третья серия шихт состояла из шихт первых двух серий с включением в их составы 0,33; 1,0; 2,0% (масс.) добавки при соотношении компонентов: I:II=9:1. Осуществлено 22 «ящичных» коксования угольных шихт по общепринятой методике.

С целью оценки выхода и качества химических продуктов коксования на специальной установке проведено 2 серии опытов с шихтами состава: Г₆ – 26, 1Ж26 – 19, K₂ – 55 без добавки и с добавкой в количестве 1,0% (масс.) сверх 100%-й шихты без добавки.

В процессе исследований изучены гранулометрические показатели и технические свойства углей, шихт и коксов, дилатометрические и пластометрические свойства углей и шихт, механическое дробление углей, физико-механическое испытание коксов, выполнен газовый анализ продуктов коксования, проанализирован состав химических продуктов коксования, осуществлена ректификация жидких химических продуктов коксования, определены теплотворная способность добавки и её термическая устойчивость [3].

Результатами дилатометрических исследований показано, что начало образования пластического слоя при работе с шихтами, содержащими добавку, наступало в более ранние сроки времени и при температурах в среднем на 50°C меньших, чем при работе с шихтами без добавки. Химическая добавка выполняла роль топливной добавки. При температурах в области 320°C имели место экзотермические реакции превращения (окисления) натриевых солей карбоновых кислот компонента I добавки с образованием оксидов углерода, водорода и карбоната натрия с выделением тепловой энергии 806,5 кДж/кг, выявленной ранее дифференциально – термическими исследованиями [4, 5] и подтверждёнными термодинамическими расчётом [6]. Образовавшийся при 320°C карбонат натрия (Na₂CO₃) в составе шихт при температуре около 700°C распадается на оксиды натрия Na₂O и углерода CO₂. В процессах прогрева массива угольной шихты тепловыми потоками, направленными от горячих стенок коксовой камеры к центру угольной загрузки, положительную роль выполняют натриевые соли минеральных кислот компонента II добавки NaCl, Na₂S₂O₃, Na₂SO₄, а после достижения температуры угольной загрузки 320°C к ним добавляется и Na₂CO₃, которые, выполняя роль аккумуляторов тепловой энергии, способствуют равномерному прогреву шихты по ширине коксовой камеры. Температурные фронты потоков, распространяющиеся навстречу друг другу от горячих боковых стенок камеры к центру угольной загрузки, встречаясь с тепловым потоком, образующимся в результате экзотермического распада компонента I добавки, сокращают продолжительность перехода

органической массы углей из твёрдого состояния в пластическое.

Усадка угольной загрузки незначительно возрастала лишь при концентрации добавки в составе шихт 1,0 и 2,0% (масс.).

Определение ситового состава коксов показало, что из шихт с добавкой, в том числе содержащих уголь марки СС, выход кокса класса более 60 мм был больше, чем из шихт без добавки. Это превышение составляло более 10%. При применении добавки к шихте, содержащей уголь группы СС, как и не содержащей его, наблюдалось снижение выхода кокса классов 40-60 и 25-40 мм за счёт некоторого увеличения выхода кокса мелких классов – не менее 10-25 и 10 мм. Добавка к шихтам в пределах до 0,33% существенного влияния на ситовый состав кокса не оказывала.

Структурная прочность коксов из шихт с добавками и без них имела практические одинаковые величины. Технические характеристики коксов, полученных из шихт без добавки и с добавкой, изменились незначительно и находились в прямой зависимости от технических характеристик шихт.

Суммарный количественный выход летучих продуктов коксования из шихт, в том числе содержащих уголь группы СС, с добавкой и без неё был примерно одинаков. Однако на количественный выход отдельных фракций каменноугольной смолы добавка оказывала существенное влияние. Так, на 18% увеличился выход фракции до 180°C, так называемого «лёгкого масла», преимущественно состоящего из высококипящих гомологов бензола, на 11% - фракции 180 – 210°C – «среднего масла», содержащего в больших количествах фенолы, на 8% - фракции 300 – 320°C – «антраценового масла». Количественный выход фракции 210 – 300°C – «тяжёлого масла», из которого выделяют нафталин, мало изменился. Выход фракции 320 – 360°C уменьшился в 3 – 4 раза. Следует отметить, что выход пека уменьшился почти на 12%, что важно с экологической точки зрения, поскольку некоторые углеводороды, входящие в его состав, канцерогенны.

Изменения в количественном выходе фракций каменноугольной смолы объясняются действием каталитической системы «парамагнитные центры углеродистых (коксовых) образований (ПМЦ УО) – оксиды алюминия [Al(III)], кремния[Si(IV)], натрия[Na(I)]», образующейся на высокотемпературной стадии процесса коксования угольной шихты с химической добавкой на поверхности кокса. Эта система обеспечивает каталитический гидрокрекинг высококипящих компонентов каменноугольной смолы и, в особенности, её пекового остатка.

Оксид натрия каталитической системы, как сказано выше, является продуктом распада карбоната натрия при 700°C, а оксиды алюминия и кремния – продукты термического разложения

глиноземистых и кремнеземистых (минеральных) примесей углей. Указанные оксиды широко применяются в гетерогенном катализе [6].

Водород как участник гидрокрекинга (или гидрогенезации) углеводородов, характерных впоследствии для состава каменноугольной смолы, является одним из ключевых компонентов летучих продуктов коксования угольной шихты и имеет место его наличие на поверхности пористой структуры кокса в период его образования.

Парамагнетизм углеродистых образований (УО) по наличию неспаренных электронов был впервые обнаружен автором данной статьи в процессе выполненных исследований [7, 8] и обобщён в работе [9] при изучении УО методом электронного парамагнитного резонанса на спектрометре ЭПА – 2М путём определения в них числа неспаренных электронов. Число неспаренных электронов в УО уже при 450°C фиксировалось в количестве $0,5 \cdot 10^{17}$, при 550°C – $5,0 \cdot 10^{17}$, а с дальнейшим ростом температуры – до и более $16,0 \cdot 10^{17}$ с симбатным увеличением степени гидрокрекинга углеводородов. Происходящий каталитический процесс более всего объясним с точки зрения электронной теории катализа (Рогинского С.З.) нали-

чием обменного взаимодействия между активными центрами каталитической системы и превращаемыми углеводородами на электронном уровне.

Кatalитическое расщепление углеводородов лёгких фракций каменноугольной смолы, а тем более углеводородов бензольных фракций, маловероятно, поскольку оксид натрия образуется при температурах 700°C и выше, когда лёгкие углеводороды при коксования угольной шихты уже эвакуировались за пределы коксовой камеры – в газосборник.

Результаты исследований свидетельствуют о перспективе организации коксования угольных шихт, в том числе с применением в их составах слабоспекающихся углей группы СС, с химическими добавками Na–солей органических (карбоновых) и минеральных кислот как улучшающими качественные процессы коксования.

При температурах в коксовой камере 700°C и более имеет место каталитический гидрокрекинг высококипящих углеводородов как ингредиентов каменноугольной смолы на каталитическом комплексе «парамагнитные центры углеродистых образований – оксиды Si, Al, Na».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ощепков И.А.* Новое профилактическое средство для предотвращения выдувания угля из железнодорожных вагонов при транспортировании / И.А. Ощепков, А.М. Панин, М.П. Герасименко. Уголь. 1989. - №12. – С. 12-13.
2. Исследование влияния добавки стоков производства капролактама и диафена «ФП» на процессы обогащения и дробления каменных углей / Отчёт о НИР ВЦНТИ. №ГР81076938 // Научн. рук. работы И.А. Ощепков. -Кемерово: КузГТУ. 1984. – 32 с.
3. Исследование влияния добавки отходов производства капролактама и диафена «ФП» на процессы коксования углей / Отчёт о НИР ВЦНТИ. №ГР81076938 // Научн. рук. работы И.А. Ощепков. -Кемерово: КузГТУ. 1984. – 64 с.
4. Разработать технологию применения химических отходов предприятий города Кемерова при производстве цемента / Отчёт о НИР ВЦНТИ. №ГР 75041119 // Научн. рук. работы И.А. Ощепков. - Кемерово: КузГТУ. 1977-1979. – Т.1. – 64 с.: Т.2. – 80 с.
5. Разработать исходные данные к ТЭО рациональной переработки побочных продуктов производства капролактама из бензола – щелочного стока / Отчёт о НИР ВЦНТИ. №ГР 01860117930 / Научн. рук. работы И.А. Ощепков. -Кемерово: КузГТУ. 1986. – 88 с.
6. Каталитические свойства веществ / Под общ. ред. акад. АН УССР В.А. Ройтера. -Киев: Наукова думка. 1968. – Т.1. – 1462 с.
7. Исследование кинетики и химизма гидрокрекинга индивидуальных углеводородов каменноугольной смолы, сырого бензола и их смесей / Отчёт о НИР КФ ВУХИН / Рук. работы Э.И. Эльберт. Исп. раздела И.А. Ощепков. -Новокузнецк. 1970.
8. Исследование влияния гамма – облучения на каталитическую активность катализаторов платформинга и гидрокрекинга / Отчёт о НИР // Исполнители работы И.А. Ощепков, Ермолов М.В., Липович В.Г. и др. М.: ЭФ ВНИИИП; Новокузнецк: КФ ВУХИН; Ангарск: ИНУС. 1972. – 64 с. / Фонд ЭФ ВНИИИП.
9. *Ощепков И.А.* Исследование и разработка процесса получения чистого бензола на активированном алюмомолибденовом катализаторе / Дисс. на соиск. уч. степени канд. техн. наук. -Кемерово. 1977. – 140с.

□ Автор статьи:

Ощепков
Иван Аввакумович
– канд. техн. наук, доц. каф. технологии
основного органического синтеза