*1 Сучасний стан технологiй переробки коксохiмiчних вiдходiв*

Для зменшення викидiв кислої смолки, підприємства використовують її для виробництва дорожнього дьогтю та долають до вугільної шихти для коксування. Але процент утилiзацiї смолки такими заходами складає лише 40% [35]. Бiльша частина скидається у вiдвали, де накопичується у великої кiлькостi i з часом становить загрозу для довкiлля.

Утворення відходів Донецьких коксохiмiчник пiдприємств склало 30% від утворення їх в Україні. Обсяг накопичених в області виробничих відходів досяг 4 млрд. Тонн, а твердих побутових відходів 400 млн. куб.м.

Вкрай гострими є проблеми поводження з побутовими відходами, яких щорічно утворюється близько 6 млн. м3. Звалищами і накопичувачами відходів, кар'єрами і породними відвалами, відпрацьованими промплощадками, які вимагають рекультивації земель, зайнято вже близько 2% території області. [36]

*1.1 Огляд технічної лiтератури*

Таблиця 1.1 Класифікація і характеристика відходів коксохімічного виробництва

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Відходи | Технологічний процес утворення | Агрегатний стан, склад | Коефіцієнт використання | Напрямок використання |
| Порода вуглезбагачення | Збагачення вугілля | Тверді неорганічні відходи містять вуглецево-глинисті речовини і крупнозернисті зерна | 0,05 | Виробництво будівельних матеріалів, будівництво доріг, гідротехнічні споруди, як паливо. |
| Відходи флотації | Збагачення вугілля | Суспензія, склад той же | - | Виробництво цеглини, тампонажні розчини, добрива, як паливо |
| Фуси | Коксування шихти і конденсація смоли | В'язкий органічний матеріал, до його складу входять тверді частини вугілля, смоли і води | 0,55 | Добавка в шихту, як компонент палива |
| Кисла смолка сульфатного відділення | Уловлювання аміаку | В'язкий органічний матеріал з кислою реакцією, містить сульфат амонія і смолу | 0,4 | Добавка в шихту, виробництво дорожнього дьогтю |
| Кисла смолка цеху ректифікації | Сіркокислотне очищення сирого бензолу | В'язкий органічний матеріал. Містить вуглеводні, сірчану кислоту і сульфосоединения | 0,16 | Добавка в шихту. Як добавки у виробництво дорожнього дьогтю, як флотореагент. |
| Полімери бензольного відділення | Регенерація поглинаючого масла | В'язкий органічний матеріал. Містить ароматичні вуглеводні | 0.2 | Добавка в смолу, дорожнє будівництво, виробництво лаків і сажі, смоли для пом'якшення гуми. |
| Кубові залишки | Переробка митих фракцій сирого бензолу і смоли піролізу | В'язкий продукт полиме-ризации ненасичених сполук з бензоль-ными і іншими угле-водородами. Містить мінеральні добавки. | 1 | Виробництво смол, розчинників, наповнювачів для каучуку, дорожнього дьогтю. |

В процесі промислового виробництва разом з виробленням основних продуктів попутно виходять речовини, що не знаходять собі застосування, які є відходами виробництва. Ці відходи - джерела забруднення навколишньої атмосфери і водойм.

Відходи КХП можна умовно розділити на відходи вуглезбагачення (за своїми властивостями що відрізняються від первинної сировини - порода, відходи флотації) і відходи хімічних цехів (продукти фізико-хімічної переробки сировини, споживчі властивості, що частково втратили його, - фуси, кислі смоли, відпрацьовані розчини цехів сіркоочищення).

Найбільша кількість відходів 97% коксо-хiмiчної промисловостi складає відходи вуглезбагачення - порода і вiдходи флотації. Існують методи використання породи для виробництва будівельних матеріалів, для спорудження гребел, а вiдходів флотації - для приготування розчинів на газових свердловинах, для добрива і меліорації піщаних і торф'яних грунтів.

Відходи хімічних цехів значно поступаються відходам вуглезбагачення по кількості, але багато в чому перевищують їх по шкідливості. По прийнятій класифікації відходи хімічних цехів діляться на наступні види: органічні, концентровані сольові розчини, відпрацьовані кислоти, лужні води, вапняний шлам.

Органічні відходи (51,5% від загальної кількості) в основному є нейтральними продуктами, що містять до 20% води. Вийняток становить кисла смолка, що містить кислоти і води відповідно від 2,5 до 20,0 і 40-50%.Теплота згорання безводих органічних відходів близька до теплоти згорання кам'яновугільної смоли.

На основі відходів, одержуваних у процесі очищення кам'яновугільних смол (фусов), можливе приготування матеріалів для захисних покриттів бетонних, залізобетонних та металевих виробів. Такі склади отримують при розчиненні фусов в уайт-спірит і інших розчинниках з додаванням полівінілхлоридної смоли і подальшому відстоюванні протягом півгодини.

Рекомендовані наступні склади захисних покриттів (% по масі): фуси - 30-70, розчинник - 30-65; фуси - 30-70, полі-вінілхлоридна смола - 3-5; розчинник - 22-65.

Розроблені покриття мають гарну адгезію до бетону та металу, стійкої гидрофобностью, високою міцністю і водостійкістю. Вартість покриттів, в порівнянні з існуючими (наприклад, на основі кам'яновугільного пеку), менше на 10-20%, а час повного висихання скорочується в 2 рази. Суцільність захисного покриття на основі фусов досягається при 3-слойном нанесенні складу, а покриттів на основі пеку - при 6-слойном.

Кубові залишки ректифікації сирого бензолу можна використовувати в якості компонента органічного сполучного на основі фурфу-ролацетонового мономера (мономер ФА), що збільшує відносне подовження зразків при розриві при практично незмінній міцності на розтягнення. Оптимальна кількість добавки кубових залишків становить приблизно 50% від маси мономера ФА. На основі поєднаного сполучного встановлені оптимальні склади по-лімербетона (% по масі): щебінь - 40-42; пісок - 30-32; мінеральна борошно-15,3-16,5; мономер фа- 6-12; кубові залишки - 3-4; затверджувач (бензосульфокіслота) - 1,5-2,7.

Бетони на основі кубових залишків характеризуються такими фізико-механічними властивостями: щільність - 1800-1820 кг / м3; межа міцності, МПа, при стисненні - 67,7-68,2, вигині - 19,2-21,2, розтягуванні - 7-7,1; модуль пружності - 19 300-19 500 МПа; теплопровідність - 0,732-0,754 Вт / (м • ° С); питома теплоємність - 0,607-0,614 кДж / (кг • ° С). Полімербетони мають корозійної стійкістю в розчинах сірчаної та соляної кислот, а також в сернокислотном травильном розчині, що містить 20-22% сірчаної кислоти при температурі 95 ° С. Їх можна застосовувати для виготовлення травильних ємкостей, резервуарів для цехів ректифікації коксохімічних заводів.

Найважливіші органічні відходи: фуси з газозбірників, фуси від очищення сховищ, кисла смолка цехів ректифікації бензолу і сульфатних відділень, полімери від регенерації кам'яновугільного масла.

Концентровані сольові розчини є стічними водами вакуум-карбонатних і миш'яково-содових сіркоочищень. Вміст солей в цих розчинах розрізняється, а компонентний склад однаковий (тiосульфати, роданід, сульфати, фероціаніди, сірководень, миш'як, сірчана кислота, та ін.)

Відпрацьовані кислоти. Основним джерелом є виробництво нафталіну. Їх можна розділити на дві категорії: концентрована кислота з вмістом сірчаної кислоти 65-75% і органічних речовин 10-16% і слабкі кислоти з вмістом сірчаної кислоти 8-10% і органічних речовин до 20%.0

Лужні води утворюються після нейтралізації бензолових продуктів та нафталіну.

Вапняний шлам утворюється на Фенольному заводі. Зневоднений шлам містить смільну суміш кальцієвих солей і деяку кількість фенолів.

Класифікація, характеристика і основні напрями використання найважливіших відходів представлені в таблиці 1.1.

Аналізуючи інформацію, приведену в таблиці 1.1, можна констатувати різноманітність властивостей відходів, що утрудняє їх класифікацію і вторинне використання. Звертає на себе увагу той факт, що відходи, придатні для утилізації у власному виробництві, використовуються більш повно. Наприклад, порода вуглезбагачення має коефіцієнт використання 0,05, а відходи флотації зовсім не використовуються. На відміну від цього виду відходів кам'яновугільні фуси і кислі смоління утилізувалися більш повно.

Коефіцієнти їх використання складають відповідно - 0,55; 0,4 і 0,16. Якнайповніше утилізувалися кубові залишки бензолових відділень. Тому їх тільки умовно необхідно віднести до відходів, а можна вважати попутними продуктами. [35].

Відомо, що при переробці сирого бензолу або його окремих фракцій (фракції БТК або БТКС) концентрованої сірчаної кислотою протікають конкуруючі процеси полімеризації, сополимеризации, конденсації і сульфирования домішкових сполук, що призводять до утворення двох основних видів смолистих відходів: так званої "кислої смолки" і продуктів , частково розчинних в бензольних вуглеводнях, а тому що виділяються лише при подальшій ректифікації сировини у вигляді так званих "кубових залишків".

Компонентний склад і кількісний вихід зазначених відходів однозначно визначається технологічними режимами сірчано-кислотному переробки вихідної сировини, причому основний фракцією сирого бензолу, відганяють до 180оС, яка потребує сірчано-кислотному очищенні, є википає в межах до 140-150оС фракція бензол- толуол- ксилол (БТК) або фракція бензол- толуол- ксілоли- сольвенту (БТКС).

Під дією міцної сірчаної кислоти основна маса домішкових ненасичених сполук в сирому бензолі легко сополимеризуется з тіофенів і бензольними вуглеводнями, головним чином метіллірованнимі.

При цьому деякі ненасичені сполуки (зокрема, циклопентадієн і дициклопентадієн) полимеризуются дуже глибоко з великим виділенням теплоти і утворенням в'язких смол складної будови, а також середніх ефірів (діалкілсульфатов), причому останні, добре розчиняючись в вуглеводневому шарі, залишаються в цільових продуктах аж до остаточної ректифікації.

Висококиплячі ненасичені домішкові сполуки сирого бензолу (стирол, кумарон, инден) під впливом сірчаної кислоти утворюють термічно стійкі полімери.

Основним об'єктом винаходу є спосіб утилізації кислої смолки, що представляє собою в'язку композицію (плотн. 1,03-1,2 г / см3) у вигляді складної суміші, що містить нерозчинні в бензолі і в 50% -ної сірчаної кислоти (в контакті Петрова) з'єднання (головним чином, олігомерів, полімерів, конденсованих бензольних вуглеводнів або сульфокислот), а також вільні бензол, сірчану кислоту і воду.

Компонентний склад кислих смолок при середньостатистичному виході від 0,2 до 3 мас.% До очищенню сировини, що залежить від конкретних технологічних параметрів сировини і виробництва, відповідає наступним даними: полімерні та конденсовані бензольні вуглеводні від 50 до 80% (включаючи і сульфокислоти - від 22 до 62%), вільний бензол від 3 до 7%, вільна сірчана кислота від 8 до 16% (для південних заводів) і від 18 до 25% (для східних заводів), вода від 10 до 20%.

Компонентний склад кубових залишків в залежності від технологічної схеми сірчано-кислотному переробки фракції БТК відповідає наступним даними,%: Олігомерні соедине- ня на основі піпері- лена (або інших що вносяться низькомолекулярних них ненасичених сої- динения) 90-96 Олігомерні соедине- ня на основі стиролу і інших "власних ненасичених 3-6 алкілірованние одно- і багатоядерні арома тичні сполуки 0,2-2 низькокипляча углево- огрядний бензольного ряду 0,2-0,5 Вихід кубових залишків на стадії ректифікації очищеного і нейтралізованого п родукта зазвичай становить 2-4 мас.%.

Найбільш близьким за технічною сутністю і отриманими результатами є спосіб переробки кислих смолок коксохімічних виробництв, що полягає в тому, що кислі смолки, що виділяються при очищенні сирого бензолу, і кубові залишки ректифікації змішують в співвідношенні 1: 4, обробляють аміачною водою або вапном і піддають термообробці при 150-160оС для видалення водно вуглеводневої частини, після чого отриманий продукт використовують в якості в'яжучого матеріалу (наприклад, в дорожньому будівництві для виробництва дьогтю).

Метою винаходу є отримання в'яжучого, придатного для гарячих покрівельних мастик, і виключення екологічно шкідливих виділень сірководню і синильної кислоти.

Зазначена мета досягається тим, що утилізується кислу смолку, відбирається з відстійника, попередньо розчиняють в кубових залишках отпарной колони попередньої ректифікації фракції БТК сирого бензолу (при співвідношенні по масі від 1: 1,5 до 1: 2,3), потім при безперервному перемішуванні додають сірчану кислоту (в кількості 8-12% від всієї маси в перерахунку на концентровану кислоту) і доводять температуру суміші протягом 1,7-2,2 год до 170-190оС, після чого отриманий продукт подають на приготування гарячої покрівельної мастики, а утворюються літа ие продукти, після їх конденсації, поділяють на водний шар і на бензоловий шар, що повертається в технологічний цикл сірчанокислотного очищення сирого бензолу.

*1.1.2 Огляд патентiв*

Таблиця 1.2 - Огляд патентiв з утилізації кислих смол

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Назва | Держава, вид, № патенту | Власник патенту або заявник | Короткий опис винаходу |
| 1 | Спосіб переробки кислої смолки | RU 1544788 | Л.Н. Нухнин, П.Ф. Гуртовник, И.К. Галич и Н.А. Полковниченко | Винахід відноситься до способу переробки кислої смолки, що утворюється при кислотною очищення коксохімічного бензолу, яка є відходом описаної очищення з метою виділення натріевик солей арилсульфокислот, які можуть бути використані в якості корегуючих добавок в бетон, і отримання нейтралізованого вуглеводневої сировини, придатного в якості добавки для дорожнього дьогтю. |
| 2 | Спосіб переробки кислої смолки | RU 419544 | В. В. Иевлев, Г. И. Папков, В. И. Литвиненко, А. С. Малыш, Т. Л. Яцюк  , А. А. Безродна | Винахід відноситься до техніки переробки кислих смолок цехів ректифікації сирого бензолу коксохпміческіх заводів з отриманням на її основі цілого ряду продуктів і може бути використано в коксохімічній і нефтепереробнiй промисловості. |
| 3 | Спосіб переробки кислої смолки | RU 1049520 | П.Ф.Гуртовник, Л.Н.Шухнин и И.К.Галич | Винахід відноситься до способу переробки кіслої смолки, що утворюється при кислотною очищення коксохімічного бен зола, з метою утилізації відходів описаної очищення і виділення сульфонатов арилсульфокислот, які знаходять застосування в якості поверхнево-активних речовин (ПАР) |

Продовження таблицi 1.2

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 4 | Спосіб утилізації кислої смолки і кубових залишків, одержуваних при кислотною очищенні сирого бензолу | РФ 2031904 | Браун Н.В., Филоненко Ю.Я., Конев Н.Л., Сухарев С.С., Дергилев Н.Д., Леута А.Н., Ржавичев С.П., Багдасарова Л.М., Сускин Ю.И., Боев И.С. | Винахід відноситься до техніки переробки відходів коксохімічного виробництва - кислих смолок і кубових залишків цехів ректифікації кам'яновугільного "сирого" бензолу з отриманням на їх основі продукції промислово-виробничого призначення, і може бути використано в коксохімічній і нефтепере- обробної галузях промисловості. |
| 5 | Спосіб переробки кислoї смолки | РФ 2179571 |  | Спосіб включає очищення кислoї смолки від сірчаної кислоти і термокрекінг в присутності аміаку при співвідношенні гудрон: аміак, рівному 1: (0,05-0,1) за масою, і 400-550oС. Результатом є підвищення виходу рідких вуглеводнів, використовуваних як котельного та моторного палива. |

*2 Обгрунтування обраного напрямку роботи*

Проблема утилізації кислoї смолки вимагає негайного вирішення. Їх екологічну небезпеку видно з хімічного складу, який хоча і недостатньо добре вивчений, але вiдомо що мiстить H2SO4 та важкi органiчнi сполуки. На жаль, кислi смолки не знаходять прямого застосування і тому складуються в ставках-накопичувачах, де скупчуються в величезних кількостях без належної утилізації, представляючи значну екологічну небезпеку. При такому «похованні» кислої смолки відбувається забруднення навколишнього середовища, а саме закислення грунту і водойм і, як наслідок, знищення флори і фауни. А природний, мимовільний окислювально-відновний процес тягне за собою виділення великої кількості діоксиду сірки, що в свою чергу забруднює повітряний басейн. Ставки займають великі площі, що містять багато тисяч тонн відходів, їх загальна маса в Україні та за кордоном досягає мільйонів тонн [6].

Звідси особливої актуальності набуває розробка ефективних способів утилізації кислих смол, як поточного вироблення, так і тих що накопичуються у вiдвалах. Початковою стадією будь-якого з методів переробки

кислих смол є їх нейтралізація і знесірчення. Проте знесірчену чи нейтралізовану смолу необхiдно переробляти. У зв'язку з цим було проведено ряд експериментiв такого процесу, як окиснення кислої смолки аерозольним нанокаталiзом.

*2.1 Технологiя нанокаталiзу.*

В даний час основні успіхи хімічної промисловості пов'язані з застосуванням гетерогенного каталізу на носіях [37]. У цей період основна увага науки і практики в області каталізу приділяли пошуку каталітично активних речовин і композицій, удосконалення структури та вибору матеріалу носіїв, технології їх отримання і способам закріплення каталітично активних компонентів на поверхні. У зв'язку з цим зростає вартість каталізаторів. розглядали проблеми активності, отруєння і регенерації каталізаторів [38]. Більше 20 років роботи привели до нової технологічної організації каталітичних реакцій - аерозольному нанокаталізу (AnC - aerosol nanocatalysis).

Результати досліджень дозволили сформулювати основні принципи технології AnC:

- відмова від носія;

- застосування каталізатора у виглядіаерозолю, що подрібнюється до нанорозмірів безпосередньо в хімічному реакторі.

Запропонована технологія AnC забезпечила:

- наявність в реакторі аерозолю каталізатора з розміром частинок 8 - 100 нм [39];

- каталітичну систему, що включає каталізатор і постійно диспергирующий його матеріал (переважно діаметром 1-2 мм і кулястої форми);

- постійну механохімактивації поверхні наночастинок з підвищенням і підтримкою високої активності каталізатора;

- збільшення швидкості хімічної реакції в 104-106 раз в розрахунку на масу каталізатора; адекватно знижується і концентрація каталізатора до 0,3-5 г / м3 реакційного обсягу;

- зменшення обсягу реактора в 2-10 разів;

- равнодоступность для реагентів поверхні каталізатора;

- каталітичне взаємодію газів з твердими і смолообразниє реагентами.

Головною метою дослідження є створення основ технології нанокаталіза в обертовому шарі каталітичної системи на базі технології AnC, яка може бути здійснена при рішенні типових задач, що виникають при вивченні нової організації процесів з протіканням хімічних перетворень:

- створення і вдосконалення лабораторної установки і реалізація базових принципів технології аерозольного нанокаталізу при переході до обертається шару диспергуючого матеріалу;

- доказ протікання каталітичних процесів в установці нового типу на прикладі тест- реакцій з метою відпрацювання методики експерименту і вивчення основних закономірностей протікання каталітичного процесу в нових умовах;

- перехід до відпрацювання в лабораторних умовах промислових процесів основного органічного і нафтохімічного синтезу.

У якості першої тест-реакції було вибрано глибоке окислення оцтової кислоти з використанням каталізатора - оксиду заліза III. Саме ця реакція є однією з перших і найбільш вивчених реакцій в умовах технології AnC, за результатами дослідження якої були сформульовані перші висновки про перспективність нової організації технології [4]. Аналіз сучасного рівня досліджень в області AnC. Реалізація каталітичних процесів в умовах технології AnC призводить до зниження кількості каталитически активної речовини (до 106 разів), а також знімає всі обмеження, пов'язані з застосуванням носія [4]. спочатку технологія аерозольного нанокаталізу була реалізована в апараті киплячого шару, в якому МХА каталізатора здійснювалася за рахунок псевдоожиження диспергуючого матеріалу. Лабораторні установки були громіздкими, а експеримент трудомісткий. У цьому варіанті технологія вимагала значних витрат реагентів і дотримання вузьких газодинамічних режимів. З цих причин для моделювання процесів в киплячому шарі було запропоновано проводити дослідження на установках з виброударной або віброожіженним шаром, де МХА каталізатора здійснюється за рахунок вертикальних зворотно-поступальних рухів лабораторного реактора і каталітичної системи, що знаходиться всередині нього [5]. продуктивність реактора з виброударной шаром виявилася вищою, ніж реактора з киплячим, крім того, з'явилися нові можливості управління кінетикою процесів [6]. Однак при масштабуванні виникають певні труднощі, пов'язані з коливанням великих мас каталітичної системи, що ускладнює перехід до промислової реалізації розроблених процесів. У той же час, для подрібнення сировини (Наприклад вугілля на ТЕС) в промисловості вже давно застосовуються кульові млини. вони є одними з найбільш простих з інженерної точки зору, а також енергоефективних машин подрібнення. для випалу сировини (корунд), у виробництві цементу і для спалювання відходів застосовуються обертові печі. Це добре освоєні і широко поширені прості агрегати. створення нових або реконструкція старих печей або млинів дозволить реалізувати технологію нанокаталіза в обертовому шарі, використовуючи базові принципи AnC, в промисловості, що, безсумнівно, підвищить техніко-економічні показники реакційного вузла

*3 Теоретична частина*

*3.1 Фізико-хімічні властивості речовин, застосовуваних у роботі*

Кисла смолка, що є сумішшю продуктів полімеризації неграничних з'єднань і кам'яновугільної смоли, має високі щільністю, в'язкістю, температурою розм'якшення, і містить вільну сірчану кислоту, (NH4)2SO4 і інші солі, і оксиди різних сполук. Кисла смолка на 90-95% (на суху речовину) складається з органічних вуглецевих сполук, серед яких :

- ароматичні (бензолові вуглеводні, нафталін, антрацен)

- кислородосодержащие (фенол, крезоли)

- серусодержащие (тіофен, тионафтен)

Середня молекулярна маса кислої смолки може бути прийнята рівною 300 ед. маси. Кисла смолка бессатураторних установок на відміну від сатураторних характеризується підвищеною щільністю і вологістю, зниженою в'язкістю.

За даними Авдеевского і Криворізького заводів, смоління бессатураторных установок має наступний фракційний склад (таблиця 3.1.1) :

Таблиця 3.1.1 Фракційний склад кислої смолки

|  |  |
| --- | --- |
| t, oC | Зміст фракції, % |
| До 200 oC | 1-1.5 |
| 200-230 oC | 9-14 |
| 230-300 oC | 13-17 |
| 300-360 oC | 14-23 |
| >360 oC | 51-54 |

Аналіз маточного розчину, виділеного із смоління, %:

(NH4)2SO4 - 30-40

H2SO4- 0,5-2,0

Усі смолки сульфатних відділень добре розчиняються у фенолах і змішуються з кислою смолкою цеху ректифікації бензолу, полімерами поглинаючого масла, поглинаючим маслом з освітою однорідної легко текучій дисперсії.

Нерозчинні в толуолі речовини (вільний вуглець) смолки є частками, що мають виборчу змочуваність в системі масло-вода, завдяки вмісту гідрофільних речовин, а також частковій гідрофілізації поверхні вуглецевих часток обробкою сірчаною кислотою в процесі уловлювання аміаку, тому ці речовини можуть служити емульгаторами в системі масло-вода.

Кисла смолка сульфатних відділень є сумішшю маткового розчину і органічних сполук. Зміст в смолке H2SO4 і (NH4)2SO4 представлений в таблиці 3.1.2

Таблиця 3.1.2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Спосіб уловлювання аміаку | Вміст кислої смолки, % від фактичної маси | | |
| H2SO4 | (NH4)2SO4 | води |
| Сатураторний | 0,5-2,5 | 3,5-8,0 | 10-18 |
| Бессатураторний | 1,5-2,5 | 30 | 40-60 |

Для скорочення втрат маточного розчину із смолки і досягнення стабільності цього відходу використовують сепаратори.

Специфічні властивості смолки обумовлюються головним чином характером органічних домішок у використовуваних сульфатних виробництвах, відпрацьованих сірчаних кислотах, а також змістом смоляного туману в коксовому газі.

Специфічні властивості має смолка при використанні в сульфатних відділеннях відпрацьованих кислот від виробництва синтетичних спиртів, що працюють за схемою отримання етилового спирту через етилсірчану кислоту, і регенерованих кислот цехів ректифікації бензолу КХП, що переробляють смолу піролізу (нафтова сировина), особливо у поєднанні з очищенням смоляного туману в електрофільтрах.

У першому випадку смолка, що утворилося, є тонкодисперсною суспензією твердих органічних часток в кислому розчині (NH4)2SO4. Після нейтралізації аміачною водою органічний продукт утворює осад твердих вуглецевих часток, фільтруючи який, отримують шихтообразный сипкий продукт. Продукт не мерзне при охолодженні до -30°С, не розчиняється в кам'яновугільних оліях.

Характерною особливістю других смолок є незвично висока в'язкість і твердіння при зберіганні на повітрі як результат взаємодії двох чинників :

- зміст в регенерованій кислоті суміші різних продуктів сульфування неграничних з'єднань лінійної і кільчастої будови (кислих і середніх ефірів H2SO4), здатних утворювати продукти глибокої полімеризації;

- очищення прямого коксового газу від смільного туману, завдяки чому знижується вміст кам'яновугільної смоли в кислому смолінні, є розчинником для продуктів полімеризації. Протіканню глибокої полімеризації сприяє контакт з повітрям.

При запобіганні контакту смоління з повітрям протікання глибокої полімеризації припиняється, смола перекачюється насосом. [16]

*3.2 Термодинаміка процесу*

Термическое разложение углеводородов представляет собой сложный процесс, который можно представить как ряд протекающих последовательно и параллельно химических реакций с образованием большого числа продуктов. Энергетические характеристики реакций, определяют направления и максимальную равновесную степень превращения по ним исходных веществ. Равновесную степень превращения по химической реакции можно вычислить из уравнения зависимости энергии Гиббса (свободной энергии, G°):

 (1)

Изменение стандартной энергии Гиббса определяется разностью стандартных значений энергии Гиббса образования конечных и исходных веществ реакции. Степень превращения χ исходных веществ по реакции является однозначной функцией константы равновесия ***Kp*** , аналитическое выражение которой определяется стехиометрией реакции.

В результате термического разложения углеводородов получаются различные продукты и в том числе низшие олефины, метан, а также другие алканы меньшей молекулярной массы, чем исходный. Так, при описании пиролиза этана молекулярными реакциями основной является реакция дегидрирования с образованием этилена. При пиролизе пропана наряду с дегидрированием до пропилена происходит расщепление до этилена и метана.

Аналогично реакциями дегидрирования, и расщепления по двум направлениям можно представить разложение н-бутана. Алканы С2–С4 разлагаются согласно молекулярным реакциям:

1.  (2)
2.  (3)
3.  (4)
4.  (5)
5.  и  (6)
6.  (7)

Равновесное дегидрирование алканов С2-С4 может пройти до конца при 800-850 °C. Реакции расщепления алканов могут завершиться при более низкой температуре, порядка 250-450 °C, причём чем больше атомов углерода в молекуле исходного углеводорода, тем более низкой температуре соответствует его полное равновесное расщепление. Одной из реакций пиролиза алканов является разложение их на углерод и водород. С повышением температуры равновесная степень разложения алканов и олефинов по этой реакции возрастает, а ацетилена – падает. Поэтому при температуре  1400 К ацетилен становится термодинамически более стойким, чем этилен. Стабильность углеводородов к разложению по этому направлению уменьшается с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Практически в условиях пиролиза, то есть при малом времени пребывания сырья в зоне реакции, распад алканов и олефинов на углерод и водород, несмотря на его большую равновесную вероятность, осуществляется из-за кинетических ограничений в небольшой степени.

Данные расчётов равновесных степеней превращений углеводородов при пиролизе по отдельным реакциям могут быть использованы лишь для качественных, сравнительных оценок стабильности веществ и состава продуктов, так как не учитываются результаты других, параллельно протекающих реакций. В процессе пиролиза вещества участвуют в нескольких одновременно протекающих реакций, и их концентрация меняется в соответствии с этим. Поэтому при количественных равновесных расчётах следует учитывать все превращения. Для расчёта равновесного состава продукта пиролиза необходимо решить систему алгебраических уравнений, связывающих концентрации исходных веществ, образующихся соединений и константы равновесия молекулярных реакций, которыми условно описывается процесс. Результаты расчётов показали, что для пиролиза этана, пропана и н-бутана равновесная концентрация этилена в продукте для диапазона температур 900-1300 К имеет максимум, который приходится для этана на 900 К, для пропана – на 1050 К и для н-бутана – на 1100 К. При более низких температурах равновесные концентрации этана и пропилена велики, а при более высоких резко возрастает равновесная концентрация ацетилена и снижается равновесная концентрация не только этилена, но и метана.

Позднее аналогичные расчёты были проведены с применением ЭВМ, причём наряду с температурой изменялись такие параметры пиролиза пропана, как общее давление в системе и разбавление сырья водяным паром. Результаты показывают, что с увеличением давления в системе равновесные выходы этилена снижаются, а алканов – возрастают, в частности снижается равновесная степень превращения исходного пропана. С другой стороны, увеличение разбавления сырья водяным паром приводит к благоприятным результатам: равновесный выход этилена несколько возрастает, повышается также степень превращения пропана, выход алканов – продуктов реакции – уменьшается.

В соответствии с результатами термодинамических расчётов пиролиз углеводородов для производства низших олефинов целесообразно осуществлять при довольно высоких температурах, превышающих 600-700 °C и для получения этилена необходима более высокая температура, чем для преимущественного производства пропилена. Верхний предел температуры определяется возможностью проведения его без значительного образования ацетилена. Согласно данным термодинамических расчётов пиролиз следует проводить при низком давлении, желательно приближающемся к атмосферному, и при достаточном разбавлении сырья водяным паром.

Химизм пиролиза углеводородов

Процесс термического разложения углеводородов, состоящий из многих элементарных реакций, которые протекают одновременно и последовательно, условно можно расчленить на две последовательные стадии. На первой стадии протекают первичные реакции термического расщепления алканов и циклоалканов с образованием олефинов, диолефинов и алканов с меньшим, чем у исходных углеводородов или равным числом атомов углерода, а также водорода. На второй стадии образовавшиеся олефины и диолефины подвергаются реакциям дегидрирования, дальнейшего расщепления и конденсации с образованием циклических ненасыщенных (циклополиенов) и ароматических углеводородов. В дальнейшем ходе реакции получаются всё более сложные многоядерные ароматические углеводороды. В итоге эти соединения, выделяя водород и частично адсорбируясь на поверхности реакторов, образуют твёрдую плёнку углерода, так называемый, пиролизный кокс. Последний может получаться и при прямом разложении углеводородов на углерод и водород.

Пиролиз в промышленных условиях осуществляется при давлениях, близким к атмосферному или несколько превышающих атмосферное, и при температурах порядка 1000-1150 К. В таких условиях реакции разложения углеводородов протекают в газовой фазе в форме свободных радикалов.

*3.3 Кінетика процесу*

При повітряному окисненні аерозольним нанокаталiзом кислої смолки пiдводится потiк повiтря. Це сприя є утворенню CO та CO2. Експерементально виявлено що при збiльшен iтемператури кiлькiсть цих газiв у продуктах реакцiї зростає. Швидкість реакцiї не змiнюється протягом 20 хвилин експерименту.

Результати одного з дослідів наведені на таблицi. 4.5.1 - Склад пiрогазу газу процесу окислення кислої смолки. Умови: маса навішення кислої смолки - 20,0 г; витрата повітря - 6 л / годину.

*4 Експериментальна частина*

*4.1 Мета експерименту*

Метою дослідження є вивчення впливу температури на перебіг процесу піролізу кислої смолки в умовах технології аерозольного нанокаталізу з віброзрідженим шаром каталізатору. Для досягнення цієї мети були поставлені наступні задачі:

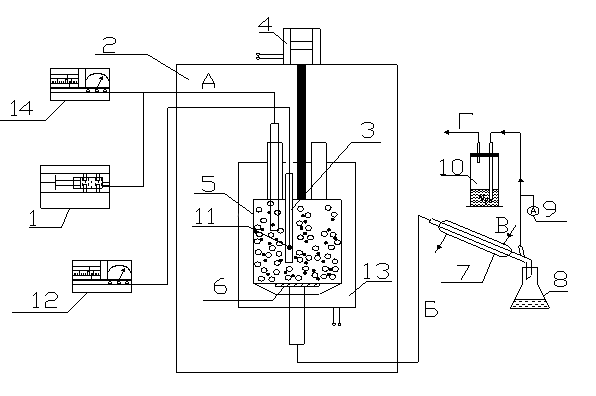
- розробка схеми лабораторної установки та методики досліджень;

- проведення експерименту піролізу кислої смолки та аналіз отриманих результатів;

- дослідження впливу температури на вихід продуктів процесу.

*4.2 Опис експериментальної установки*

Рис. 4.2.1 принципова схема лабораторної установки AnC для проведення експерименту окиснення кислої смолки.



1 – пристрiй для подачi сировини; 2 – шафа з обiгрiвом; 3 – штуцер для термоiнтерфейсу; 4 – реле; 5 – вiброреактор; 6 – фiльтр металiчний; 7 – охолоджувач; 8 – барботажна колба; 9 – вiтбiр проби; 10 – ємність барботажна; 11 - термопара; 12 – термометр; 13 – піч; 14 - компресор. А – сировинна лiнiя; Б – лiнiя реакцiйних газiв; В – вода для охолодження; Г – вихiд очищеного вiд сiрки газу.

*Блок пiдготовки сировини*

Сировина розчиняється розчинником 650 (28% розчинника мас.) для зменшення в’язкостi.

*Блок пiролiзу*

Кисла смолка подається в вiброреактор (5), що знаходиться у шафі з обiгрiвом (2). До реакцiйної температури сировина нагрівається у пiчi (13). У вiброреакторі протікають реакції окиснення та розкладання складних вуглеводнiв. Температура контролюється термопарою (11), та термометром (12) Для затримки диспергуючого матерiалу(кульок) встановлюється металiчний фільтр (6).

Реактор також можна використовувати без вібрації.

*Блок очищення*

Пiсля реакції гази охолоджуються (7), i барботують (8), через розчин лугу для очищення вiд сiрки. Далi газ виходить в атмосферу або спалюється.

*4.3 Методика експерименту*

Перед експериментом в вiброреактор завантажується диспергуючий матерiал, запилений каталiзатором. Об'єм реактора складає 100 см3.

Перед початком експерименту до кислої смоли додається (розчинник 650) для зменшення в’язкості сировини. Після приготування сировини починається нагрів печі до 500-550°С. Відстань від дозатору до реактора повинна бути мінімальна тому що можуть утворюватися пробки причиною яких є застигання сировини.

В реакторі при температурі 400+°С сировина окиснюється та переходить у газову фазу. На виході з реактору газ який утворився в ході реакції барботує через сильний розчин NaOH для відділу елементарної сірки.

Пiсля охолодження гази брались на пробу для аналiзу складу, викидались в атмосферу або спалювались.

*4.4 Методика аналізів*

Хроматографія - фізико-хімічний метод розділення і аналізу сумішей, заснований на розподілі компонентів суміші між двома фазами - нерухомою і рухомою, що протікає через нерухому фазу.

Принциповою відмінністю хроматографических методів від інших фізико-хімічних методів аналізу є можливість поділу близьких за властивостями речовин. Після поділу компоненти аналізованої суміші можна ідентифікувати (встановити природу) і кількісно визначати (масу, концентрацію) будь-якими хімічними, фізичними і фізико-хімічними методами.

Широке поширення хроматографічні методи отримали завдяки своїм перевагам: ефективності, простоті експерименту, селективності, швидкості, можливості автоматизації в поєднанні з іншими фізико-хімічними методами. Відмітна особливість хроматографічних методів - їх універсальність, тобто можливість використання для поділу і визначення твердих, рідких і газоподібних неорганічних і органічних сполук в широкому інтервалі концентрацій. Цінність хроматографических методів полягає в тому, що вони дозволяють ефективно проводити поділ з'єднань з близькими властивостями.

Сутність всіх хроматографічних методів полягає в тому, що речовини, що розділяються переміщуються через шар нерухомого сорбенту (нерухомої фази) разом з рухомою фазою (рідкої або газоподібної) з різною швидкістю завдяки їх різної сорбційної здатності. В процесі хроматографування багато разів повторюються процеси сорбції та десорбції компонентів в нових шарах сорбенту, що забезпечує високу ефективність розділення.

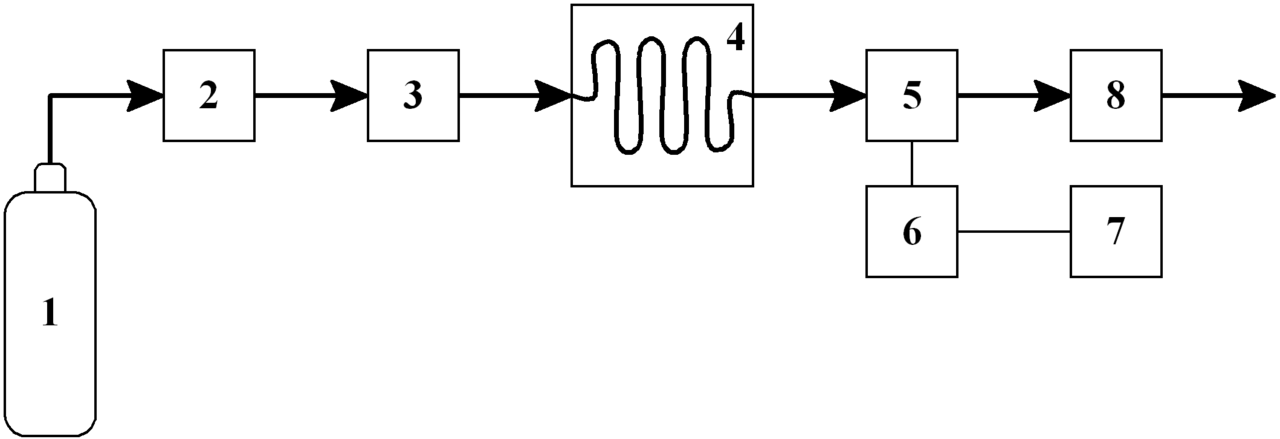


Рис. 4.4.1. Схема газового хроматографа.

1 – джерело газу-носія; 2 – регулятор витрати газу носія; 3 – пристрій введення проби; 4 – хроматографічна колонка; 5 – детектор; 6 – підсилювач; 7 – комп’ютер; 8 – витратомір.

Хроматографія дає можливість проводити якісний і кількісний аналіз досліджуваних об'єктів, вивчати фізико-хімічні властивості речовин, здійснювати контроль і автоматичне регулювання технологічних процесів. Останнім часом хроматографія - один з основних методів контролю навколишнього середовища.