

2. Давидзон О.Р. Наукове обґрунтування раціонального використання низько відновленого вугілля Донбасу для виробництва високоякісного коксу // Автореф. дис. ... канд. техн. наук 05.17.07. – Харків: УХІН, 2008. – 20 с.

3. Зеленский О.И. Современные направления использования неспекающихся добавок в производстве кок-

са / О.И. Зеленский // УглеХимический журнал. – 2013. – № 3. – С. 21-28.

4. Рыжонков Д.И. Наноматериалы / Д.И. Рыжонков, В.В. Лёвина, Э.Л. Дзидзицури. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 365 с.

Рукопись поступила в редакцию 14.02.2017

THE OBTAINING OF IMPROVED QUALITY COKE FROM THE MODIFIED BULK AND TAMP COAL BLENDS

© Zelenskii O.I., PhD in technical sciences (SE «UKHIN»), Solovyov M.A., PhD in technical sciences (PJSC «Alchevsk Iron & Steel Works»)

The article presents the results of research to improve the quality characteristics of blast-furnace coke with the help of mineral additives to the bulk and tamp coal blends in industrial environments. The fine corundum powders has been used as the additives-modifiers.

It has been shown that the introduction of non-coking additives in certain concentrations (0,25 % of coking coal mass) can influence the processes occurring at the stage of the coal plastic state. This effect results to the improving of the strength properties of the coke.

Keywords: coal blend, coke quality, additives, corundum, carborundum.

УДК 662.74:661.522.2

О ТЕМПЕРАТУРЕ И ПРОДУКТАХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СУЛЬФАТА АММОНИЯ

© * Ф.Ф. Чешко¹, Л.П. Банников², Г.А. Власов³

Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИН)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина

¹Чешко Федор Федорович, доктор техн. наук, с.н.с., ученый секретарь, e-mail: cheshko@ukhin.org.ua

²Банников Леонид Петрович, канд. техн. наук, зав. хим. отделом, e-mail: ukhinbarnikov@gmail.com

³Власов Геннадий Александрович, доктор техн. наук, главн. научн. сотр. научно-технического отдела, e-mail: nto@ukhin.org.ua

В статье рассмотрены существующие представления о влиянии температуры на механизм разложения сульфата аммония. Использован универсальный метод минимизации функции от энергии Гиббса, позволяющий рассчитать равновесный состав предполагаемых компонентов разложения сульфата аммония для самопроизвольных процессов. Расчет был проведен на базе основных термодинамических свойств компонентов в изотермических условиях при фиксированных температурах. Сделан вывод, что образование коррозионно-активных серной кислоты и окислов серы термодинамически маловероятно при температурах ниже 480 °С.

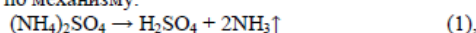
Ключевые слова: сульфат аммония, термическое разложение, продукты, серная кислота, окислы серы, энергия Гиббса, термодинамическая вероятность.

Благодаря своему химическому составу, сульфат аммония вызывает интерес не только в качестве эффективного азотно-серного минерального удобрения, но и как химически-активная добавка, способная выступать

* Автор для корреспонденции

инициатором поликонденсации углеводородных (в т.ч. ароматических) материалов. Так, например, это вещество используется в качестве «ускорителя» процесса термополиконденсации фенол-формальдегидных смол [1], отвердителя («эффективного катализатора поперечного сшивания смолы» [2]) для «горячего» склеивания различных композитов на основе фенол-формальдегидных, карбамидных и др. термореактивных смол [2, 3] и пр.

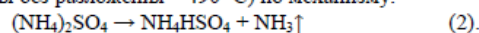
Неоднократно предпринимались исследования по введению добавок сульфата аммония для интенсификации термополиконденсационных процессов в каменноугольную смолу перед ее ректификацией (гл. обр. для увеличения выхода невыкипающего остатка – каменноугольного пека) [4, 5] и в каменноугольный пек при его термической обработке (для накопления высокомолекулярных фракций группового состава) [6, 7]. Несмотря на положительные результаты опытно-промышленных испытаний, проведенных в производственных условиях кубовой и непрерывной технологий ректификации каменноугольной смолы, внедрение этих разработок сдерживается, в т.ч. из-за возможности термического разложения сульфата аммония с образованием коррозионно-активных веществ. Собственно, интенсифицирующее воздействие сульфата аммония на термополиконденсацию фенол-формальдегидных и др. синтетических смол авторы работ [1, 3] объясняют именно тем, что в реакционном объеме сульфат аммония разлагается по механизму:



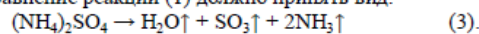
причем именно серная кислота и играет роль «ускорителя» термополиконденсации. Этот процесс («третья стадия поликонденсации») по мнению, например, автора работы [1] начинается при 160-180 °С, признаком чего служит выделение из реакционной среды газообразного аммиака.

Следует отметить, что данные различных источников о температуре разложения сульфата аммония колеблются в очень широких пределах: от 218 °С [8, 9] до 513 °С (полное разложение) [10]. По поводу меха-

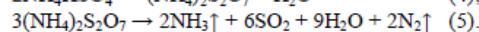
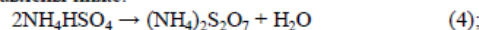
низма этого процесса тоже нет единого мнения. Так, согласно [11], сульфат аммония разлагается с выделением газообразного аммиака и с образованием бисульфата аммония (температура плавления – 251 °С, кипения без разложения – 490 °С) по механизму:



Другие источники [12, 13] указывают, что параллельно с реакцией (2) разложение сульфата аммония может протекать по механизму (1), причем доля процесса (1) тем больше, чем выше температура нагрева. Следует учесть, что серная кислота кипит с разложением при 279,6 °С [8], т.е. при температурах, превышающих это значение (ректификация каменноугольной смолы – до 410 °С; термообработка каменноугольного пека с получением товарных продуктов – 325-390 °С), уравнение реакции (1) должно принять вид:



Также имеются обобщенные данные [14], что реакция (2) является первой стадией трехступенчатого процесса разложения, последующие стадии которого представлены ниже:



Согласно этому исследованию, первая стадия (2) протекает при 200-400 °С. Дальнейшее нагревание приводит к переходу бисульфата аммония в пиросульфат (4).

Для уточнения возможности разложения сульфата аммония в аппаратуре упомянутых выше коксохимических производств, а также для прогнозирования возможных продуктов этого процесса нами был использован универсальный метод минимизации функции от энергии Гиббса [15, 16], позволяющий рассчитать равновесный состав предполагаемых компонентов разложения сульфата аммония для самопроизвольных процессов. Расчет был проведен на базе основных термодинамических свойств компонентов [17, 18] (см. табл.) в изотермических условиях при фиксированных температурах.

Термодинамические параметры для определения равновесного состава продуктов разложения сульфата аммония

Компоненты	Теплота образования веществ, ΔН, кДж/кг	Свободная энергия Гиббса, ΔG, кДж/кг
Сульфат аммония	-8937,42	-6823,77
Бисульфат аммония	-8921,9	-7071,5
Вода	-13423,3	-12688,9
Аммиак	-2694,97	-963,009
SO ₂	-4633,42	-4685,24
SO ₃	-4942,55	-4633,17

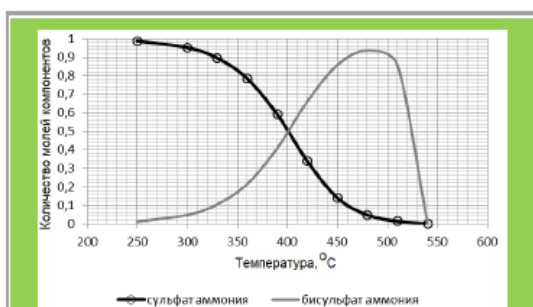


Рис. 1 Зависимость количества молей бисульфата аммония, образовавшегося из одного моля $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, от температуры

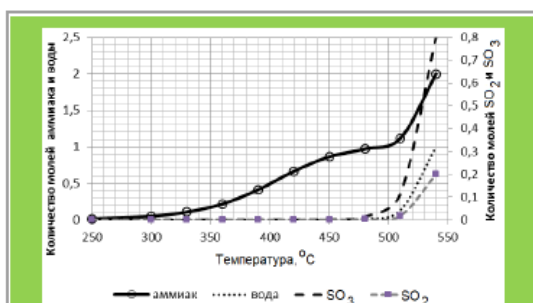
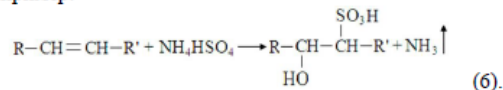


Рис. 2 Зависимость количества молей NH_3 , H_2O , SO_2 , SO_3 , образовавшихся из одного моля $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, от температуры

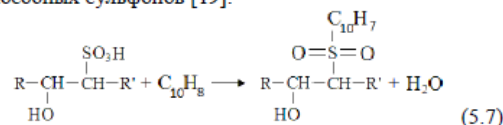
Исходя из результатов расчетов, представленных на рис. 1 и 2, допустимо заключить, что в интересующем нас интервале температур (325–410 °C) разложение сульфата аммония идет с образованием бисульфата (и, возможно, незначительного количества пиросульфата) аммония и газообразного аммиака. Термодинамическая вероятность образования коррозионно-активных серной кислоты и оксидов серы лежит в области значительно более высоких температур.

Следует напомнить, что на графиках представлена картина, характерная для равновесных самопроизвольных процессов, приближенная к идеальному состоянию. В промышленных условиях эвакуации паргазовых компонентов из зоны реакции по уравнению (2) равновесие смещается в сторону образования последних, т.е. процесс образования бисульфата аммония и аммиака будет протекать гораздо интенсивнее.

Образующийся бисульфат аммония способен вступать с углеводородами в реакции сульфирования, например:



В результате подобных реакций с непредельными соединениями и ароматическими молекулами, имеющими в своем составе гетероатомы и функциональные группы, могут образовываться вещества, способные принимать участие в полимеризационных и поликонденсационных процессах с ароматическими и др. соединениями – например, с образованием реакционно-способных сульфонов [19]:



Данные примеры являются лишь обоснованными предположениями о принципиальных механизмах интенсификации реакций уплотнения углеводородов вследствие разложения сульфата аммония при температурах ниже уровня образования серной кислоты и оксидов серы (характер воздействия последних на органические и неорганические вещества общеизвестен).

Тем не менее, приведенные данные показывают, что разложение сульфата аммония и без образования коррозионно-активных серной кислоты и оксидов серы может сопровождаться выделением газообразного аммиака и интенсификацией процессов термополиконденсации углеводородов.

Выводы

1. На основании вышеизложенного допустимо заключить, что в интервале температур промышленной переработки каменноугольной смолы и пека разложение сульфата аммония идет с образованием бисульфата (и, возможно, незначительного количества пиросульфата) аммония и газообразного аммиака. Термодинамическая вероятность образования серной кислоты и оксидов серы лежит в области значительно более высоких температур.

2. Разложение сульфата аммония и без образования коррозионно-активных продуктов может сопровождаться выделением газообразного аммиака и интенсификацией процессов термополиконденсации углеводородов.

Библиографический список

1. Канишов С.С. Связующие для производства теплоизоляционных материалов и изделий / [Электронный ресурс]. –

Режим доступа: <http://www.center-science.ru/files/adhesive.pdf>

2. Пат. 2453561 РФ, МПК C08G14/08 (2006.01). Проклеивающий состав для минеральных волокон, содержащий фенолформальдегидную смолу, и получаемые материалы / Дус Ж. (FR), Деконенк А. (FR), Шонэн В. (FR) Патентообладатель: СЭН-ГОБЭН ИЗОВЕР (FR). – Заявка: 2009128187/04; заявл. 19.12.2007; опублик. 20.06.2012.

3. Вольнский В.Н. Технология клеевых материалов / В.Н. Вольнский. – СПб.: Профи, 2009. – 392 с.

4. Базов С.В. Управление качеством электродного пека / С.В. Базов, Ю.Я. Тарасюк, А.А. Букка, И.Н. Пинюлин, Э.Б. Цыганко // УглеХимический журнал – 2007. – № 5. – С. 67-71.

5. Пат. 104752 Украина, МПК C10C 1/00, C10C 3/00. Спосіб переробки кам'яноугільної смоли / І.В. Золотарьов, Ф.Ф. Ченко, А.О. Букка [та ін.]. – а 2011 10648; заявл. 05.09.2011; опублик. 11.03.2013, Бюл. № 5.

6. Ковалев Е.Т. Новые технологические процессы в области переработки каменноугольной смолы / Е.Т. Ковалев, Ф.Ф. Ченко // УглеХимический журнал – 2010. – № 3-4. – С. 95-103.

7. Пат. 83149 Украина, МПК C10C 3/00. Спосіб отримання электродного пека / М.П. Скрипченко, Г.Г. Клешина, Ю.В. Гляшенко, Ф.Ф. Ченко, І.Н. Пинюлін; заявник і патентообладателі ПАТ «АКХЗ». – 200702737; заявл. 15.03.07; опублик. 10.06.08, Бюл. № 11.

8. Рабинович В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1977. – 376 с.

9. Краткая химическая энциклопедия. Т. 1. – М.: Химия, 1961. – 1262 с.

10. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Ч. I, II / М.Е. Позин. – Л.: Химия, 1974. – 1557 с.

11. Кононов А.В. Основы технологии комплексных удобрений / А.В. Кононов, В.Н. Стерлин, Л.И. Евдокимова – М.: Химия, 1988 – 320 с.

12. Косан Л.А. Исследование влияния добавок на свойства пека / Л.А. Косан, В.В. Босояленский, Н.К. Крикунова. [и др.] // Химические продукты коксования углей востока СССР. Темат. сб. науч. тр. ВУХИНа, МЧМ СССР. Вып. 111. – М.: Металлургия, 1965. – С. 225-242.

13. Жаринов И.В. Переработка жидкофазных сернокислотных отходов акрилатных производств / Иван Викторович Жаринов // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.disserscat.com/content/pererabotka-zhidkofaznykh-sernokislotnykh-otkhodov-akrilatnykh-proizvodstv>.

14. Liske Y. Evaluation of combustion processes for production of feedstock chemicals from ammonium sulfate and ammonium bisulfate / Y. Liske, S. Kapila, V. Flamigan, P. Nam, S. Lorbert // Journal of Hazardous Substance Research. – 2001. – Vol. 2. – P. 8-11.

15. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика / М.Х. Карапетьянц. – М.: Химия, 1975. – 584 с.

16. Миндин В.Ю. К термодинамике очистки газов от цианистого водорода / В.Ю. Миндин, Ц.З. Гиклианивили // Известия Академии наук Грузинской ССР. Серия химическая. – 1981. – Т. 7. – № 4. – С. 350-353.

17. Wagman D.D. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units / D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker [et al.] // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1982. – V. 11. – Supplement 2. – 392 p.

18. Cox J.D. CODATA key values for thermodynamics / J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. – New York: Hemisphere Publishing Corp., 2000. – 271 p.

19. Зыков Д.Д. Нафталин коксохимический / Д.Д. Зыков Д.Д., Б.М. Пац – М.: Металлургиядат, 1981. – 224 с.

Рукопись поступила в редакцию 28.01.2017

ON THE TEMPERATURE AND PRODUCTS OF THERMAL DECOMPOSITION OF AMMONIUM SULFATE

© Cheshko F.F., Doctor of Technical Sciences, Bannikov L.P., PhD in technical sciences, Vlasov G.A., Doctor of Technical Sciences (SE «UKHIN»)

The article considers the existing opinions about the effect of temperature on the mechanism of decomposition of ammonium sulfate. For this purpose, an universal method of minimizing of the Gibbs energy function was used, which makes it possible to calculate the equilibrium composition of the expected decomposition products of ammonium sulfate for spontaneous processes. The calculation has been based on the basic thermodynamic properties of the components under isothermal conditions at fixed temperatures. It is concluded that the formation of corrosion-active sulfuric acid and sulfur oxides is thermodynamically unlikely at temperatures below 480 °C.

Keywords: ammonium sulfate, thermal decomposition, temperature, products, sulfuric acid, sulfur oxides, Gibbs energy, thermodynamic probability.

