

Робота присвячена дослідженню коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 рідких продуктів піролізу дизельного палива виробництва етилену. Встановлено основні закономірності ініційованої пероксидами коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 , з'ясовано характер впливу основних чинників (температури, тривалості реакції, природи та концентрації ініціаторів) на вихід і фізико-хімічні характеристики одержаних коолігомерів. Вибрано ефективний ініціатор коолігомеризації та оптимальні технологічні параметри процесу

Ключові слова: рідкі продукти піролізу, фракція, вуглеводні, ініціатор, пероксид, нафтополімерна смола, коолігомеризація

Работа посвящена исследованию соолигомеризации непредельных углеводородов фракции C_9 жидких продуктов пиролиза дизельного топлива производства этилена. Установлены основные закономерности иницированной пероксидами соолигомеризации непредельных углеводородов фракции C_9 , выяснен характер влияния основных факторов (температуры, продолжительности реакции, природы и концентрации инициаторов) на выход и физико-химические характеристики полученных соолигомеров. Выбран эффективный инициатор соолигомеризации и оптимальные технологические параметры процесса

Ключевые слова: жидкие продукты пиролиза, фракция, углеводороды, инициатор, пероксид, нефтеполимерная смола, соолигомеризация

ІНІЦІЙОВАНА ПЕРОКСИДАМИ КООЛІГО- МЕРИЗАЦІЯ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C_9

Б. О. Дзіняк

Доктор технічних наук, доцент
Кафедра технології органічних продуктів
Національний університет
«Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, м. Львів,
Україна, 79013
E-mail: b_dzinyak@mail.ru

1. Вступ

Одним із напрямків кваліфікованого використання рідких побічних продуктів піролізу нафтових фракцій, що дозволяє покращити техніко-економічні показники етиленових виробництв та знизити собівартість етилену, є коолігомеризація суміші ненасичених вуглеводнів, які містяться в рідких побічних продуктах піролізу, з одержанням коолігомерів, відомих як нафтополімерні смоли (НПС), які володіють цінними експлуатаційними характеристиками і використовуються як заміники продуктів природного походження (олії, каніфолі, альбуміну тощо) у різних галузях промисловості [1–4]. Враховуючи світові тенденції щодо зростання ціни на вуглеводневу сировину та обсяги рідких продуктів піролізу (25–30 % на сировину), її ефективне використання шляхом глибшої та безвідходної переробки є особливо актуальним [5].

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

НПС одержують радикальною або йонною коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів рідких продуктів піролізу (РПП) нафтових фракцій виробництва етилену. Співставлення рівня і тенденцій розвитку виробництва різних полімерних матеріалів методами йонної та радикальної полімеризації

показує, що, незважаючи на значну увагу дослідників до різноманітних каталітичних систем і перспектив їх широкого впровадження, класичний метод радикальної полімеризації і в наш час не втратив свого значення [6]. Одним з напрямків досліджень в області радикальної полімеризації є вдосконалення існуючих технологічних процесів за рахунок використання високоєфективних ініціаторів. Тому, пошук нових ефективних ініціюючих систем залишається одним з перспективних напрямків полімерної хімії, в тому числі і процесу одержання НПС.

Одним із найпоширеніших у промисловості методів одержання НПС є ініційована органічними пероксидами коолігомеризація ненасичених вуглеводнів, які містяться у фракціях РПП [7]. Так, в промисловості для одержання НПС широко використовується гідрпероксид кумолу [8]. Але при його використанні для одержання НПС із задовільним виходом необхідною є значна тривалість реакції, підвищена концентрація ініціатора або його дозована подача в реакційну масу. Це пов'язано із тим, що гідрпероксид кумолу, забезпечуючи ефективну олігомеризацію стиролу, водночас, недостатньо ефективним є стосовно інших ненасичених вуглеводнів фракції C_9 , в першу чергу, індену [9]. Тому актуальним є пошук ефективних ініціаторів процесу, які забезпечують одержання НПС із високим виходом та покращують техніко-економічні показники виробництва НПС.

Як показано в працях [9, 10], на вихід НПС суттєво впливає температура реакції. Тому використання термостабільних ініціаторів забезпечує одержання НПС із вищим виходом, ніж використання ініціаторів низької та середньої термічної стійкості.

Отже, актуальними є дослідження, пов'язані з розробленням процесу одержання НПС у присутності ініціаторів, здатних генерувати вільні радикали при підвищених температурах. Значний інтерес у цьому плані представляють елементоорганічні пероксиди, зокрема, пероксидні сполуки кремнію, використання яких дозволить не тільки підвищити безпечність виробництва НПС, але й дасть можливість інтенсифікувати процес та одержати продукт з покращеними експлуатаційними характеристиками.

3. Мета і завдання досліджень

Метою роботи є вибір ефективних ініціаторів процесу одержання нафтополімерних смол на основі вуглеводневої фракції C₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива.

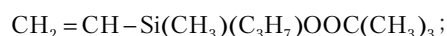
Задачі досліджень:

- встановити вплив природи ініціатора та його концентрації, температури і тривалості процесу на вихід і фізико-хімічні показники нафтополімерних смол, одержаних у присутності кремнійорганічних пероксидів (КОП);
- визначити оптимальні умови проведення процесу одержання НПС.

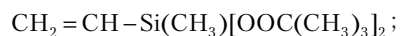
4. Встановлення основних закономірностей ініційованої кремнійорганічними пероксидами коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉

З метою пошуку ефективних ініціаторів коолігомеризацію ненасичених вуглеводнів фракції C₉ здійснювали з використанням кремнійорганічних пероксидів:

– трет-бутилпероксивінілметилпропілсилану (КОП-I):



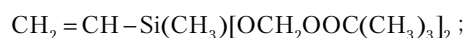
– ди-трет-бутилпероксивінілметилсилану (КОП-II):



– три-трет-бутилпероксивінілсилану (КОП-III):



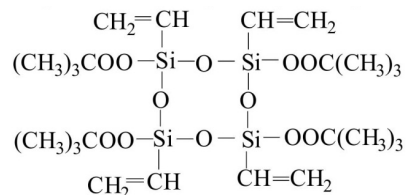
– ди-трет-бутилпероксиметиленоксивінілметилсилану (КОП-IV):



– три-трет-бутилпероксиметиленоксивінілсилану (КОП-V):



– тетравінілтетра-трет-бутилпероксицикло-тетрасилоксану (КОП-VI):



та для порівняння пероксиду трет-бутилу (ПТБ), який згідно [8–10] забезпечує одержання НПС з високим значенням виходу.

Як сировину для одержання НПС використовували фракцію C₉ (422–473 К) РПП дизельного палива, яка мала наступні характеристики: густина 903 кг/м³; бромне число 125 г Br₂/100г; молекулярна маса 111; колір 5 мг I₂/100 см³; вміст ненасичених сполук 53,2 % мас., зокрема алілбензолу 1,8; вінілтолуолів 5,2; стиролу 17,7; метилстиролів 0,4; дициклопентадієну (ДЦПД) 15,9; індену 2,8; димерів циклопентадієну та метилциклопентадієну (ЦПД+мЦПД) 9,4.

Коолігомеризацію ненасичених вуглеводнів фракції C₉ здійснювали у термостатових ампулах, виготовлених з нержавіючої сталі, об'ємом 100 см³ в середовищі аргону в присутності ініціатора. Перебіг реакції контролювали за зміною бромного числа та густини коолігомеризату. Після завершення реакції вуглеводні, які не прореагували, вилучали дистиляцією коолігомеризату в два етапи: спочатку при атмосферному тиску до температури 463 К проводили атмосферну дистиляцію, відтак, при залишковому тиску 3 гПа до температури 473 К – вакуумну дистиляцію. Після дистиляції в кубі одержували коолігомер (нафтополімерну смолу), який аналізували за наступними показниками: температура розм'якшення, бромне число, колір, молекулярна маса, розчинність в уайт-спіриті. Атмосферний та вакуумний дистиляти аналізували на хроматографі фірми Carle Erba 4100 – 01 nHP тип 3390 A; детектор ДІП; сталеві капілярні колонки типу OV-1 з нерухою фазою: сквалан (довжина колонки 100 м, діаметр 0,25 мм; газ-носії азот; температура колонки 323–398 К, температура випарника 493 К; об'єм проби 0,2 мкл) та поліфеніловий ефір 0S-124; довжина колонки 50 м, діаметр 0,25 мм; газ-носії азот, температура колонки 373–438 К, температура випарника 493 К, об'єм проби 0,2 мкл а також визначали бромне число, колір, молекулярну масу. Вихід коолігомеру розраховували за відношенням маси одержаного коолігомеру до маси фракції C₉, яку коолігомеризували.

З метою визначення ефективного ініціатора коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉ РПП дизельного палива було досліджено вплив основних чинників (температури, тривалості коолігомеризації та концентрації і природи ініціатора) на вихід та основні фізико-хімічні характеристики НПС.

Як показують результати дослідження (табл. 1) найвища швидкість реакції спостерігається у перші 2 години процесу, коли досягаються високі значення простоту густини олігомеризату та забезпечується одержання НПС з виходом 37,2 % мас. (ініціатор КОП-III).

При збільшенні тривалості коолігомеризації від 2 до 6 год. приріст густини олігомеризату складає 11 кг/м³. З продовженням коолігомеризації до 8 год. приріст густини суттєво знижується, і становить 1 кг/м³. Подальше збільшення тривалості реакції до 10 год. практично не впливає на густину олігомеризату. При цьому також припиняється зменшення бромного числа олігомеризату, яке характеризує витрату ненасичених зв'язків вуглеводнів в реакції коолігомеризації.

Збільшення тривалості коолігомеризації від 2 до 6 год. сприяє підвищенню виходу смоли на 5,7 % мас. Подальше підвищення тривалості реакції (до 8 та 10 год.) призводить до незначного приросту виходу (на 0,2 і 0,1 % мас. відповідно).

Щодо характеристик НПС, то бромне число та молекулярна маса коолігомерів практично не залежать від тривалості реакції. Водночас показник кольору НПС зростає із підвищенням тривалості коолігомеризації.

Для з'ясування характеру впливу тривалості реакції на конверсію ненасичених вуглеводнів фракції С₉, за результатами хроматографічного аналізу фракції С₉ та дистилатів, одержаних за умов реакції: температура 473 К, концентрація КОП-III 0,074 моль/л, розраховано значення конверсії ненасичених вуглеводнів сировини (табл. 2).

Таблиця 1

Залежність виходу та фізико-хімічних характеристик НПС від тривалості реакції (температура 473 К; концентрація ініціатора (КОП-III) 0,074 моль/л)

Найменування показника	Тривалість коолігомеризації				
	2 год.	4 год.	6 год.	8 год.	10 год.
Густина олігомеризату, кг/м ³	969	975	980	981	981
Бромне число олігомеризату, гВг ₂ /100 г	59,1	58,7	55,5	53,1	52,8
Вихід НПС, % мас.	37,2	41,2	42,9	43,1	43,2
Бромне число НПС, гВг ₂ /100 г	49,5	45,1	48,2	51,8	51,9
Молекулярна маса НПС	900	930	950	1030	1050
Колір НПС, мг І ₂ /100 см ³	20	20–30	30	30	40

Таблиця 2

Залежність конверсії ненасичених вуглеводнів фракції С₉ від тривалості коолігомеризації (температура 473 К; концентрація ініціатора (КОП-III) 0,074 моль/л)

Назва компоненту	Конверсія, %			
	2 год.	4 год.	6 год.	8 год.
Стирол	75,8	84,9	85,8	86,6
Алілбензол	53,8	70,3	72,3	73,7
Вінілтолуоли	72,9	79,5	81,5	82,4
Метилстироли	54,1	60,6	70,7	76,3
Дициклопентадієн	73,9	86,0	94,0	96,3
Інден	43,5	49,2	57,2	66,6
Димери ЦПД+мЦПД	63,0	75,0	81,4	84,7
Сумарна конверсія	70,1	80,4	85,0	87,2

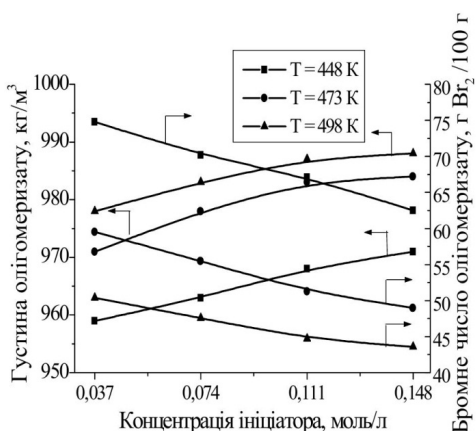
Встановлено, що зі збільшенням тривалості коолігомеризації конверсія ненасичених вуглеводнів сировини зростає. Причому, вже впродовж перших 2

год. реакції досягається високе значення сумарної конверсії ненасичених вуглеводнів (70,1 %), в основному, за рахунок високої конверсії стиrolу, вінілтолуолів та дициклопентадієну, вміст яких у фракції С₉ є значним. При зростанні тривалості реакції від 2 до 4 год. сумарна конверсія вуглеводнів досягає 80,4 %, знову ж таки, в основному, за рахунок зростання конверсії стиrolу (з 75,8 до 84,9 %), вінілтолуолів (з 72,9 до 79,5 %) та ДЦПД (з 73,9 до 86,0 %). Підвищення тривалості реакції від 4 до 6 год. несуттєво впливає на конверсію стиrolу та вінілтолуолів. Але сумарна конверсія вуглеводнів зростає з 80,4 до 85,0 %, в першу чергу, завдяки зростанню конверсії ДЦПД (з 86,0 до 94,0 %). Збільшення тривалості реакції до 8 год. супроводжується, в основному, зростанням конверсії метилстиролів та індену, але, з огляду на їх незначний вміст у фракції С₉, сумарна конверсія вуглеводнів зростає лише на 2,2 %.

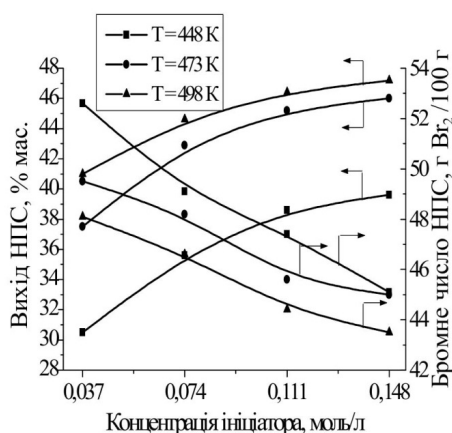
Підвищення концентрації ініціатора КОП-III від 0,037 до 0,111 моль/л (при тривалості коолігомеризації 6 год.) забезпечує приріст густини олігомеризату в межах 9,0–12,0 кг/м³ (рис. 1, а) та виходу НПС в межах 5,4–8,1 % мас. (рис. 1, б) в усьому досліджуваному діапазоні температур (448–498 К). Бромне число олігомеризатів і одержаних НПС при цьому зменшується, що підтверджує перебіг реакції коолігомеризації, яка пов'язана з витратою ненасичених сполук. Підвищення концентрації ініціатора з 0,111 до 0,148 моль/л є недоцільним, оскільки, в умовах досліджень збільшення значення виходу НПС є незначним.

Результати дослідження засвідчують суттєвий вплив температури на перебіг коолігомеризації. Причому, характер впливу температури аналогічний впливу концентрації ініціатора. Встановлено, що в умовах дослідження підвищення температури є більш дієвим чинником на вихід НПС, ніж концентрація ініціатора. Так, підвищення температури від 448 до 473 К забезпечує 12,0–15,0 кг/м³ приріст густини олігомеризату і 6,4–7,3 % мас. зростання виходу НПС. Проте з підвищення температури коолігомеризації зменшується молекулярна маса та зростає показник кольору НПС.

Оцінюючи вплив природи пероксиду на перебіг коолігомеризації за результатами дослідження (табл. 3), одержаними при температурі 473 К (тривалість коолігомеризації 6 год., концентрація ініціатора 0,074 моль/л), встановлено, що використання КОП-III забезпечує одержання НПС з найвищим виходом (42,9 % мас.). Одержана НПС характеризується високими фізико-хімічними показниками (зокрема значення бромного числа та молекулярної маси). При використанні як ініціатора пероксиду трет-бутилу вихід НПС дещо нижчий (37,6 % мас.). Порівнюючи результати, одержані з використанням пероксидів КОП-III і ПТБ, відзначимо, що масова витрата ініціатора КОП-III є в 2,14 рази більша від ПТБ. Це пов'язано з різницею у молекулярних масах пероксидів. Але при використанні КОП-III з концентрацією 0,037 моль/л одержуємо НПС з виходом 37,5 % мас., який практично рівний виходу НПС, одержаної у присутності 0,074 моль/л ПТБ (37,6 % мас.). Бромне число, колір і молекулярна маса одержаних НПС є практично однакові.



а



б

Рис. 1. Залежність: а – густини і бромного числа олігомеризату та б – виходу і бромного числа НПС від концентрації ініціатора КОП-III (τ = 6 год.)

Також зазначимо, що при проведенні коолігомеризації вуглеводнів фракції C₉ без ініціатора вихід НПС є досить низьким (21,2 % мас.). Хоча одержана НПС характеризується невисоким значенням показника кольору та підвищеним значенням бромного числа.

Отже, за результатами досліджень оцінюючи значення виходу НПС, досліджувані пероксиди утворюють ряд:



За результатами хроматографічного аналізу фракції C₉ та дистилатів, одержаних при коолігомеризації з використанням досліджуваних пероксидів, розраховано конверсію ненасичених вуглеводнів фракції C₉ в реакції коолігомеризації (табл. 4). Аналіз одержаних значень конверсій показує, що використання як ініціатора КОП-III забезпечує одержання НПС з високим виходом у порівнянні з іншими пероксидами за рахунок збільшення конверсії стиrolу, вінілтолуолів, дициклопентадієну та

індену. Порівнюючи значення конверсій вуглеводнів, одержаних у присутності ініціаторів КОП-I, КОП-II, КОП-III і ПТБ, зазначимо, що використання ди- і трипероксидів забезпечує вищу конверсію ненасичених вуглеводнів фракції C₉ (зокрема стиrolу, вінілтолуолів, ДЦПД, а особливо індену і метилстиrolів, які важко коолігомеризуються). Найвище значення конверсії вуглеводнів (85,0 %) досягається при використанні КОП-III. При використанні ПТБ значення конверсії ненасичених вуглеводнів на 12,1 % нижче і становить 72,9 %. Використання кремнієвмісних (КОП-IV, КОП-V) та циклічного (КОП-VI) пероксидів забезпечує ще нижчу конверсію вуглеводнів – 69,0–71,7 %.

Таблиця 3

Залежність виходу та фізико-хімічних характеристик НПС від природи ініціатора (C_{ін.} = 0,074 моль/л; T = 473 K; τ = 6 год)

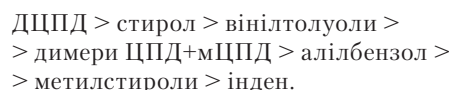
Найменування показника	Ініціатор							
	Без ініц.	КОП-I	КОП-II	КОП-III	КОП-IV	КОП-V	КОП-VI	ПТБ
Густина олігомеризату, кг/м ³	958	969	973	980	960	963	972	970
Бромне число олігомеризату, г Br ₂ /100г	96,4	66,5	57,6	55,5	60,8	55,0	55,1	71,1
Вихід НПС, % мас.	21,2	33,3	38,6	42,9	28,8	30,4	32,9	37,6
Бромне число НПС, г Br ₂ /100г	50,2	44,2	46,5	48,2	55,0	49,0	47,4	49,8
Молекулярна маса НПС	740	600	680	950	850	740	930	660
Колір НПС, мг I ₂ /100см ³	10	15-20	20-30	30	30	30-40	30	20

Таблиця 4

Залежність конверсії ненасичених вуглеводнів фракції C₉ від природи ініціатора (C_{ін.} = 0,074 моль/л; T = 473 K; τ = 6 год.)

Найменування вуглеводнів	Конверсія (%) при використанні ініціатора						
	КОП-I	КОП-II	КОП-III	КОП-IV	КОП-V	КОП-VI	ПТБ
Стиrol	74,4	77,2	85,8	70,0	72,1	69,1	78,0
Алілбензол	65,4	66,7	72,3	69,5	73,2	79,4	59,9
Вінілтолуоли	68,1	71,1	81,5	60,2	64,8	63,8	70,1
Метилстироли	55,0	57,3	70,7	54,0	58,7	51,3	60,0
Дициклопентадієн	82,0	85,1	94,0	78,5	80,5	76,2	84,0
Інден	8,3	39,0	57,2	38,1	48,5	46,5	25,4
Димери ЦПД+мЦПД	62,9	72,6	81,4	67,3	67,4	65,3	63,6
Сумарна конверсія	70,0	75,6	85,0	69,2	71,7	69,0	72,9

Згідно одержаних результатів дослідження ненасичені вуглеводні фракції C₉ РПП дизельного палива за їх конверсією в реакції коолігомеризації можна розмістити в ряд:



Отже, за результатами дослідження коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції

C₉ РПП дизельного палива з використанням як ініціаторів кремнійорганічних пероксидів, для промислового використання можна рекомендувати три-трет-бутилпероксиднілсилан (КОП-III), який забезпечує одержання НПС з найвищим виходом у порівнянні з усіма досліджуваними пероксидами, характеризується високою термічною стійкістю, відсутністю неприємного запаху і токсичних продуктів при термічному розпаді.

Пошук оптимальних умов коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива з використанням як ініціатора КОП-III здійснювали за схемою повного факторного експерименту. На основі попередніх досліджень були вибрані межі змінних експериментальних факторів (концентрації ініціатора, температури та тривалості процесу), які наведено в табл. 5.

Таблиця 5

Рівні змінних факторів

Формалізоване позначення параметра	x _i =-1	x _i =0	x _i =+1
x ₁ (концентрація ініціатора, моль/л)	0,037	0,074	0,111
x ₂ (температура процесу, К)	448	473	498
x ₃ (тривалість процесу, год.)	4	6	8

Ефективність оцінювали за наступним основними функціями:

y₁ – вихід НПС, % мас. (T_{розм.} = 358 К);

y₂ – колір НПС, мг I₂/100 см³;

y₃ – бромне число НПС, г Br₂/100 г.

За результатами розрахунків одержано рівняння регресії, які адекватно описують експериментальні дані:

$$y_1 = 30,4 + 3,2x_1 + 3,725x_2 + 0,775x_3, \quad (1)$$

$$y_2 = 31,25 + 6,25x_1 + 11,25x_2 + 6,25x_3, \quad (2)$$

$$y_3 = 49,0 - 1,5125x_1 - 1,3375x_2 + 1,1125x_3. \quad (3)$$

Після розкодування змінних одержимо рівняння, які описують залежність виходу (В), кольору (К) та

бромного числа (БЧ) НПС від концентрації ініціатора (C_{ін}), температури (Т) і тривалості коолігомеризації (t):

$$B = -43,2432 + 9,201 C_{\text{ін}} + 0,0745 T + 0,194 t, \quad (4)$$

$$K = -84,459 + 90,8 C_{\text{ін}} + 0,225 T + 1,5625 t, \quad (5)$$

$$БЧ = 20,4392 - 61,4966 C_{\text{ін}} - 0,0267 T + 0,2781t. \quad (6)$$

Оптимізацію процесу ініційованої КОП-III коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉ здійснювали з метою одержання НПС з високим виходом, невисоким показником кольору та високим значенням бромного числа. За результатами визначено оптимальні умови коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉: концентрація ініціатора три-трет-бутилпероксиднілсилану (КОП-III) 0,074 моль/л, температура реакції 473 К, тривалість реакції 6 год.

5. Висновки

За результатами проведених досліджень встановлено закономірності ініційованої пероксидами коолігомеризації суміші ненасичених вуглеводнів фракції C₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива з одержанням нафтополімерних смол. З'ясовано характер впливу основних чинників (температури, тривалості реакції, природи та концентрації ініціаторів) на вихід нафтополімерної смоли. Встановлено взаємозв'язок між будовою пероксидних ініціаторів та їх ефективністю у реакції коолігомеризації. При цьому використання високотермостабільних кремнійорганічних пероксидних ініціаторів забезпечує збільшення конверсії мономерів сировини і зростання виходу нафтополімерних смол. На підставі даних статистичної обробки одержаних результатів досліджень побудовано рівняння регресій та вибрано оптимальні технологічні параметри процесу одержання нафтополімерних смол ініційованою коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції C₉ рідких побічних продуктів піролізу виробництва етилену: концентрація ініціатора три-трет-бутилпероксиднілсилану 0,074 моль/л, температура реакції 473 К, тривалість реакції 6 год.

Література

- Zohuriaan-Mehr, M. J. Petroleum Resins: An Overview [Text] / M. J. Zohuriaan-Mehr, H. Omidian // J. M. S. Rev. Macromol. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 40 (1). – P. 23–49.
- Dariush, Salari. Petroleum Resin Preparation by Cationic Polymerization of Pyrolysis Gasoline [Text] / Dariush Salari, Azadeh Jodaei // Iranian Polymer Journal. – 2006. – № 15 (1). – P. 55–64.
- Думский, Ю. В. Нефтеполимерные смолы – заменители растительных масел в лакокрасочной промышленности [Текст] / Ю. В. Думский, А. Е. Мозгалев, В. А. Алферов и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003. – № 11. – С. 36–38.
- Думский, Ю. В. Нефтеполимерные смолы и новые возможности их использования [Текст] / Ю. В. Думский, Г. Ф. Чередникова, С. Ю. Думский и др. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2007. – № 10. – С. 8–12.
- Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа [Текст] / С. А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
- Odian, G. Principles of Polymerization [Text] / G. Odian. – New-York, 2004. – 839p.
- Lesnyak, V. P. Radical copolymerization of the C₉ hydrocarbon fraction of liquid pyrolysis products with maleic anhydride [Text] / V. P. Lesnyak, D. I. Shiman, L. V. Gaponik and others // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2007. – Vol. 80, № 5. – P. 822–827.
- Шампаров, А. Г. Производство нефтеполимерных смол в ОАО «Завод «Сланцы» [Текст] / А. Г. Шампаров, В. В. Ермаков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2002. – № 10. – С. 27–30.

9. Думский, Ю. В. Химия и технология нефтеполимерных смол [Текст] / Ю. В. Думский, Б. И. Но, Г. М. Бутов. М.: Химия, 1999. – 312 с.
10. Мокрий, Е. М. Порівняльна оцінка методів одержання нафтополімерних смол [Текст] / Е. М. Мокрий, Б. О. Дзіняк, І. Є. Никулишин та ін. // Доповіді НАН України. – 5 № – .1997. – С. 153–156.

Досліджено основні світові тенденції переробки свинецьвмісного пилу, визначено основні переваги та недоліки цих способів. Визначено, що для легкоплавкого та токсичного свинцю найбільш перспективні низькотемпературні процеси. За результатами термодинамічного аналізу встановлено, що проведення процесу переробки свинецьвмісних шламів за представленою технологією сприяє підвищенню економічної ефективності процесу

Ключові слова: свинцевий пил, акумуляторний брухт, короткобарабанна піч, карбонат натрію, свинецьвмісний шлам

Исследованы основные мировые тенденции переработки свинецсодержащей пыли, определены основные преимущества и недостатки этих способов. Определено, что для легкоплавкого и токсического свинца наиболее перспективные низкотемпературные процессы. По результатам термодинамического анализа установлено, что проведение процесса переработки свинецсодержащих шламов по представленной технологии способствует повышению экономической эффективности процесса

Ключевые слова: свинцовая пыль, аккумуляторный лом, короткобарабанная печь, карбонат натрия, свинецсодержащий шлам

УДК 699.4.432

АНАЛІЗ МОЖЛИВОСТІ ГІДРО- МЕТАЛУРГІЙНОЇ ПЕРЕРОБКИ СВИНЕЦЬВМІСНОГО ШЛАМУ

В. М. Косенко

Кандидат технічних наук, доцент*

О. В. Кубякіна*

E-mail: ole-yole@rambler.ru

*Кафедра металургії кольорових металів
Запорізька державна інженерна академія
пр. Леніна, 226, м. Запоріжжя, Україна, 69006

1. Вступ

В умовах сучасного розвитку технологій, техніки, а також враховуючи, що запаси корисних копалин у земній корі з кожним роком все зменшуються, доцільним стає переробляти промислові продукти плавильного переділу: шлаки, штейни, пил. В даному випадку розглядається переробка пилу, яку можливо проводити за кількома технологіями [1, 2]. Однією з яких є плавка в короткобарабанній обертовій печі, яка забезпечує більш повне вилучення свинцю в сплав та є найбільш інтенсивним та керованим способом, на відміну від відбивної та шахтної плавки. Проте, не дивлячись на переваги процесу у короткобарабанній печі, в результаті нього виходить пил з високим вмістом свинцю, що призводить до значних втрат цього цінного елемента.

Застосовуючи існуючу систему пиловловлювання та вологу очистку, отримуємо шлами, які із-за значного вмісту високотоксичного та, водночас, цінного свинцю потребують подальшої переробки. Для цього існують різноманітні способи, проте вони мають загальний недолік. Насамперед, при пірометалургійній обробці з пило-газовою сумішшю втрачаються такі цінні компоненти, як свинець, сурма, миш'як тощо, що сприяє забрудненню оточуючого середовища. Також

на проведення цих процесів необхідні значні витрати енергоносіїв.

Одним із можливих способів покращення цього переділу є переробка шламів у два етапи за допомогою гідро- та піропроцесів. Тому пропонується на першому етапі переробки свинецьвмісних шламів застосовувати гідрометалургійну обробку, щоб перевести свинець в іншу сполуку, а всі шкідливі речовини перейдуть у розчин. У якості другого етапу переробки пропонується плавка у короткобарабанній обертовій печі.

Аналіз можливості застосування технології з гідрометалургійною обробкою свинецьвмісних шламів розчином соди є актуальним як своєю економічною, так і екологічною складовою.

2. Літературний огляд та постановка проблеми

В даний час в металургії вторинного свинцю застосовують переплавлення нерозділеного акумуляторного брухту в шахтній печі. Присутність хлору в брухті пов'язано з наявністю в ньому полівінілхлоридних сепараторів акумуляторів. До 70 % хлору з брухту возгонюють у вигляді хлориду свинцю ($PbCl_2$) [3]. Запобігти утворенню летких хлоридів свинцю не вдається ні в одному з існуючих способів переробки