

С.Ш.Иманбаев, М.И.Байкенов, З.С.Халикова, Е.В.Кочегина, А.Б.Каримова

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

## РАСЧЁТ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ДЛЯ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

*Мақалада екіншілік көмірсутекті шикізат үшін элементтік анализ (C, H, N, O, S) берілістерінің негізінде құрылысты-химиялық көрсеткіштері ( $\delta$ ,  $\eta$ ,  $B$ ) есептелген. Екінші текті көмірсутекті шикізатына жаңа құрылысты-химиялық жіктеу үйлесімді екені көрсетілген.*

*The structural-chemical characteristics ( $\delta$ ,  $\eta$ ,  $B$ ) of fuel fossils on the basis of elemental analysis were calculated. The application of the new structural-chemical classification for genetic row of fuel fossils was shown.*

Одним из источников органического сырья для химической промышленности является уголь и продукты его переработки. В настоящее время всеобщее признание нашла идея развития глубокой переработки природного сырья, в частности ископаемых углей. Одним из решений задачи по увеличению глубины использования природных углеводородов является создание новых непрерывно действующих процессов и технологий переработки продуктов коксохимического производства, например, смолы.

Каменноугольная смола состоит в основном из конденсированных ароматических углеводородов и др. высокомолекулярных соединений и относится к трудноперерабатываемому сырью. Смолы полукоксования подвергаются минимальному термическому воздействию, поэтому соединения, входящие в их состав, ближе по строению и виду функциональных групп к фрагментам, составляющим органическую массу углей. Для смол характерно присутствие соединений с широким диапазоном молекулярных масс, относительно неустойчивых соединений с гетероатомами, с фенольными гидроксилами и двойными связями [1]. Ароматические соединения представлены высокозамещенными углеводородами, имеющими от одного до четырех колец [2]. Фенолы полукоксования содержат, наряду с фенолом, много *o*-крезола, *n*-крезола (80–85 %). Также в них много 1,3,5-ксиленола, дефицитного сырья для производства огнестойкой турбинной жидкости — триксиленилфосфата.

Характерным отличием смол полукоксования от смол высокотемпературного коксования является отсутствие в них высокоуглеродистой составляющей,  $\alpha_1$ -фракции (веществ, нерастворимых в хинолине), образующейся из паров соединений смолы в подсводовом пространстве коксовых батарей при температурах выше 800 °С [3]. Из-за слабого влияния на состав смолы полукоксования вторичных термических реакций ее характеристики и выход гораздо сильнее зависят от природы угля.

В промышленности смолу подвергают обезвоживанию и дистилляции на отдельные фракции, из которых методами щелочной и кислотной экстракции, кристаллизации, гидроочистки получают индивидуальные органические соединения (бензол, нафталин, фенолы, пиридиновые основания и др.). Каждая стадия выделения химических продуктов сопровождается применением повторных дистилляций, большим расходом тепла и реагентов, потерей ценных продуктов, например, нафталина [1–3]. В настоящее время поиск и разработка эффективных технологических процессов переработки каменноугольной смолы в компоненты горюче-смазочных материалов и в химические продукты является актуальной задачей, имеющей большую практическую значимость.

В настоящее время, в связи с ужесточением требований к качеству горюче-смазочных материалов и ростом потребности в сырье для органических синтезов, активно проводятся исследования и опытные работы по совершенствованию процессов переработки коксохимического сырья. Около четверти мировой потребности в ароматических углеводородах удовлетворяется за счёт смол термической переработки углей.

В настоящее время разработана новая единая классификационная система для горючих ископаемых, построенная на основе взаимосвязи структурно-химических показателей ( $\delta$ ,  $\eta$ ,  $B$ ) и технологических свойств [4]. Данная система позволяет с помощью структурно-химических показателей охарактеризовать горючие ископаемые (газ, нефть, уголь, сланец), предназначенные для энергетических целей, а также для процессов термической и термохимической переработки. Достоинством данной классификационной системы является возможность прогнозирования дальнейшего направления пе-

переработки исходя из значений структурно-химических показателей. Было интересным применить данную классификационную систему для продуктов переработки угля — смолы, с целью выбора дальнейшего направления переработки.

В качестве объекта исследования была использована сырая, предварительно не обезвоженная каменноугольная смола, полученная в процессе полукоксования ископаемого угля Шубаркольского разреза на ОАО «Сары-Арка Спецкокс». Выход каменноугольной смолы при производстве спецкокса составляет 6,6 % от сухого угля. Процесс полукоксования угля осуществляется при температуре 500–550 °С, затвердевший полукокк прогревается до 700 °С, однако образующиеся летучие вещества практически не проходят в печи через зону нагрева до 700–750 °С и поэтому подвергаются вторичному высокотемпературному пиролизу в незначительной степени. Следовательно, выделяющаяся смола должна соответствовать по качеству первичным смолам полукоксования.

Каменноугольная смола, полученная из углей Шубаркольского разреза, относится к первичным смолам, т.е. к смолам, не подвергшимся вторичным термическим превращениям. В отличие от смол высокотемпературного коксования она имеет высокое содержание кислородсодержащих соединений, в основном фенолов и непредельных соединений. Смола полукоксования практически не содержит ароматических незамещённых соединений. Водород входит преимущественно в состав алифатических группировок (заместителей) ароматических и непредельных соединений. Смола состоит из большого количества соединений, причём компонентов, присутствующих в небольших количествах.

Для исследуемой каменноугольной смолы были определены групповой компонентный состав (масла, асфальтены, смолы); реологические свойства; показатели технического анализа; фракционный состав (легкая фракция до 170 °С, фенольная фракция 170–210 °С, нафталиновая фракция). Смолу разгоняли на фракции: <230 °С, 230–270 °С, 270–300 °С, 300–320 °С, 230–320 °С и отбирались пеки с различными техническими характеристиками. Фракции и пеки анализировали с помощью элементного анализа. Характеристика смолы и продуктов фракционирования приведены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика смолы и продуктов фракционирования

Проба	Элементный состав, % daf					Н/С
	С	Н	О	N	S	
Смола	91,1	5,5	1,65	1,4	0,35	0,724
<230 °С	79,78	9,73	8,8	1,39	0,3	1,464
230–270 °С	81,11	9,69	8,4	0,49	0,31	1,434
270–300 °С	81,58	9,97	8,1	0,1	0,25	1,467
300–320 °С	82,79	9,53	7,1	0,31	0,27	1,381
230–320 °С	81,61	9,7	8,37	0,51	0,28	1,426
ПЕК № 3 (Т <sub>разм.</sub> = 59 °С)	82,85	7,55	8,58	1,03	0,28	1,094
ПЕК № 2 (Т <sub>разм.</sub> = 71 °С)	83,38	7,4	7,71	1,23	0,28	1,091
ПЕК № 3 окисл.	83,03	7,29	8,73	0,71	0,24	1,054
ПЕК № 2 окисл.	83,09	6,88	8,8	0,87	0,36	0,994

С ростом температуры кипения фракций содержание углерода возрастает с 79,8 до 82,8 %, а в пеке — с увеличением температуры размягчения. Содержание водорода во фракциях не превышает 9,73 %, а в пеках снижается до 7,55–7,40 %. Атомное отношение Н/С фракций находится в пределах 1,4–1,5, для пеков снижается до 0,9. Во всех фракциях и пеках содержатся более 8,0 % кислорода. Содержание серы не превышает 0,36 %.

В качестве основных параметров для характеристики углеводородного сырья служат следующие структурно-химические показатели:  $n_{ат}$  — общее число атомов;  $n_{св}$  — общее число связей;  $\delta$  — параметр, характеризующий степень метаморфизма;  $B$  — параметр, характеризующий степень восстановленности органического вещества.

Общее число атомов всех основных элементов (С, Н, N, O, S) в единице массы (100 г)  $n_{ат}$  рассчитывается по формуле:

$$n_{ат} = \sum_{i=1}^5 n_i = \sum_{i=1}^5 \frac{A_i}{m_i} = \frac{A_C}{12} + A_H + \frac{A_O}{16} + \frac{A_N}{14} + \frac{A_S}{32}, \quad (1)$$

$n_i$  — число грамм-молей  $i$ -го элемента;  $A_i$  — процентное содержание  $i$ -го элемента;  $A_C$  — процентное содержание углерода;  $A_N$  — процентное содержание азота;  $A_S$  — процентное содержание серы;  $A_O$  — процентное содержание кислорода;  $m_i$  — атомная масса  $i$ -го элемента.

Общее число связей в органическом веществе горючих ископаемых ( $n_{cb}$ ) рассчитывается следующим образом:

$$n_{cb} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^5 \omega_i^\sigma \cdot n_i = \frac{1}{2} (4 \cdot n_C + n_H + 3n_N + 2n_O + 2n_S) = \frac{A_C}{6} + \frac{A_H}{2} + \frac{3A_N}{28} + \frac{A_O}{16} + \frac{A_S}{32}, \quad (2)$$

$\omega_i^\sigma$  — число  $\sigma$ -связей  $i$ -го элемента в валентном состоянии.

Параметр, характеризующий степень метаморфизма (ненасыщенности) молекулы горючего ископаемого ( $\delta$ ) учитывает вклад всех элементов в состав органической массы и вычисляется по элементному составу:

$$\delta = 2(n_{cb} - n_{at}) = \frac{A_C}{6} - A_H + \frac{A_N}{14}. \quad (3)$$

Значения  $\delta$  для твёрдых горючих ископаемых лежат в пределе:

$$-12,5(\text{метан}) \leq \delta \leq 16,67(\text{графит}).$$

Для характеристики степени ненасыщенности органического вещества горючих ископаемых служит также показатель  $\eta$ :

$$\eta = \frac{n_{am}}{n_C} = 1 + 12 \left( \frac{A_H}{A_C} \right) + \frac{6}{7} \left( \frac{A_N}{A_C} \right) + \frac{3}{4} \left( \frac{A_O}{A_C} \right) + \frac{3}{8} \left( \frac{A_S}{A_C} \right), \quad (4)$$

$A_C$  — процентное содержание углерода;  $A_N$  — процентное содержание азота;  $A_S$  — процентное содержание серы;  $A_O$  — процентное содержание кислорода;  $m_i$  — атомная масса  $i$ -го элемента;  $n_C$  — число грамм-молей углерода (в 100 г.).

Значения данного показателя изменяются в следующих пределах:

$$1 \leq \eta \leq 5$$

Максимальное значение данного показателя равно 5 и соответствует метану, минимальное значение характерно для графита.

Параметр восстановленности углей ( $B$ ) является структурным показателем, используется в качестве технологического параметра. Для характеристики восстановленности горючих ископаемых традиционно используются такие показатели, как:  $n_C/n_H$ , степень ароматичности, а также  $C^{daf}$ ,  $H^{daf}$ . Чем больше содержит структура водорода, тем более она восстановлена. Показатель восстановленности рассчитывается так:

$$B = \frac{50(n_H - 2n_O - 3n_N - 2n_S)}{n_C + 1}. \quad (5)$$

Значения показателя  $B$  изменяется в следующих пределах:

$$0(\text{графит}) \leq B \leq 100(\text{метан}).$$

С увеличением степени метаморфизма (уменьшением количества водорода и гетероатомов) величина  $B$  приближается к нулю.

Результаты расчётов приведены в таблице 2.

Зависимости значений данных параметров от элементного состава углеводородного сырья изображены на рисунках 1–3. Известно, что с увеличением степени метаморфизма горючего ископаемого степень ненасыщенности его структуры увеличивается, тогда как показатель восстановленности увеличивается с увеличением количества водорода углеводородного сырья. Подобная закономерность наблюдается для продуктов фракционирования смолы, т.е. с увеличением температуры отбора фракций и усложнением их химического состава степень ненасыщенности увеличивается, а показатель восстановленности снижается.

Для рассмотрения исследуемого углеводородного сырья в единой системе природных горючих ископаемых построена зависимость  $\delta$ – $\eta$  (рис. 4). При этом крайние точки соответствуют метану и графиту. В представленных координатах рассмотренное углеводородное сырьё образует следующий ряд:

Метан → Фракции смолы → Пеки → Смола → Графит

## Структурно-химические показатели углеводородного сырья

Проба	$n_{ат}$	$n_{св}$	$\delta$	$\eta$	$B$
Смола	13,306	18,197	9,783	1,753	28,935
<230 °С	17,037	18,870	3,666	2,563	54,353
230–270 °С	17,019	18,951	3,863	2,518	54,874
270–300 °С	17,289	19,106	3,634	2,543	57,201
300–320 °С	16,904	19,049	4,290	2,450	54,178
230–320 °С	17,066	19,034	3,938	2,509	54,702
ПЕК № 3 ( $T_{разм.} = 59\text{ °С}$ )	15,077	18,243	6,332	2,184	39,412
ПЕК № 2 ( $T_{разм.} = 71\text{ °С}$ )	14,758	17,884	6,251	2,176	39,570
ПЕК № 3 окисл.	14,817	18,116	6,598	2,141	38,041
ПЕК № 2 окисл.	14,425	17,940	7,028	2,083	35,193

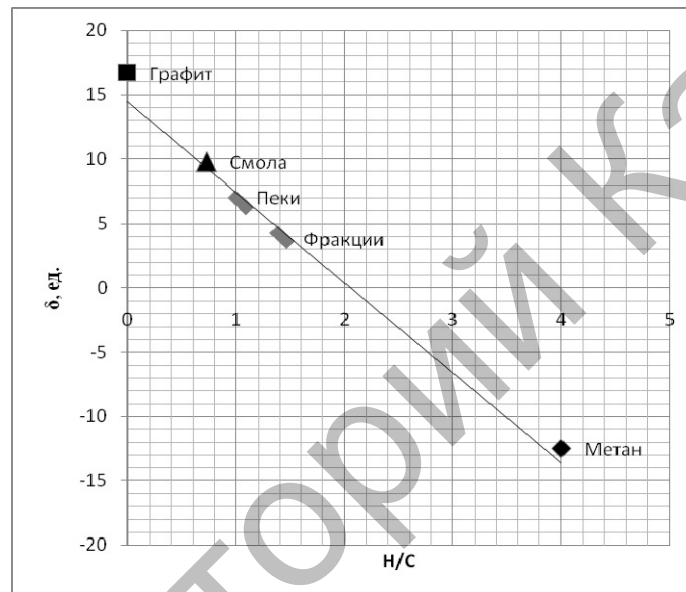


Рис. 1. Зависимость значений показателя степени метаморфизма от содержания водорода в составе углеводородного сырья

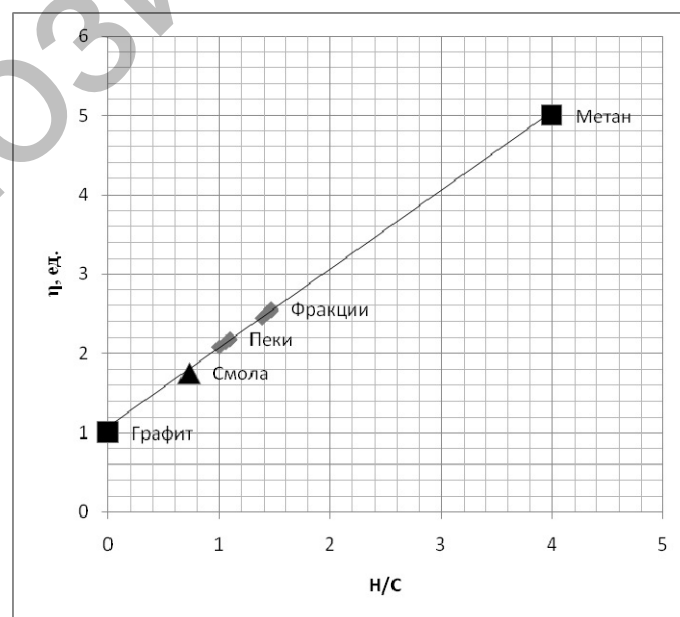


Рис. 2. Зависимость значений показателя степени ненасыщенности от содержания водорода в составе углеводородного сырья

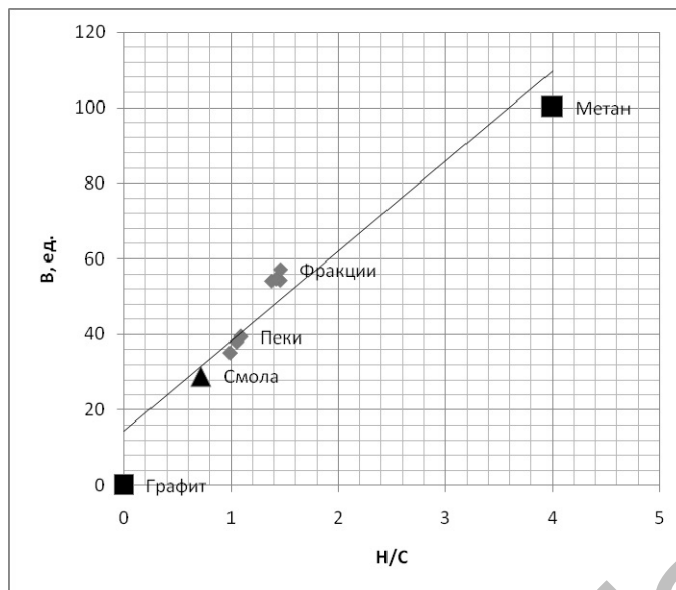


Рис. 3. Зависимость значений показателя восстановленности от содержания водорода в составе углеводородного сырья

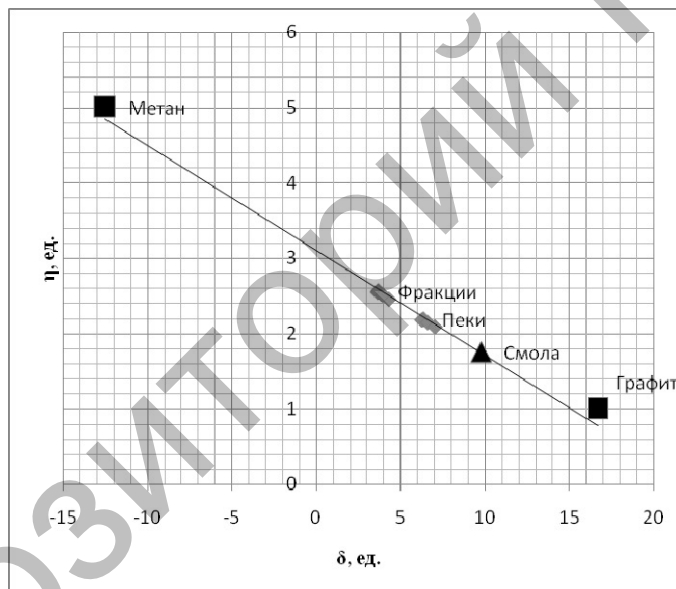


Рис. 4. Зависимость значений показателя степени метаморфизма от степени ненасыщенности углеводородного сырья

С помощью структурно-химических показателей ( $n_{ат}$ ,  $n_{св}$ ,  $\delta$ ,  $\eta$ ,  $B$ ) можно решать и практические задачи, т.е. определить основное направление нетопливного использования углеводородного сырья [4]. Так, значения  $\delta$  для каменноугольной смолы лежат в пределах 9,0–10,4, а значения  $B$  — в пределах 23,4–28,8, следовательно, смола может составить хорошую сырьевую базу для процессов получения углеграфитовых материалов. Пеки по значениям данных показателей могут быть использованы в качестве сырья для гидрогенизационных процессов получения синтетических жидких топлив.

Таким образом, на основе данных элементного анализа были рассчитаны структурно-химические показатели для некоторых видов углеводородного сырья. Углеводородное сырье, рассмотренное в координатах степень ненасыщенности — степень метаморфизма, образует единый генетический ряд, что свидетельствует о возможности применения структурно-химической классификационной системы для характеристики не только горючих ископаемых естественного происхождения, но и углеводородного сырья вторичного происхождения.

## Список литературы

1. Чистяков А.Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол. — Челябинск: Metallургия, 1990. — 210 с.
2. Гоголева Т.Я., Шустиков В.И. Химия и переработка каменноугольной смолы. — М.: Metallургия, 1992. — 256 с.
3. Зеленин Н.И., Фейнберг В.С., Чернышева К.Б. Химия и технология сланцевой смолы. — Л.: Наука, 1968. — 220 с.
4. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гагарин С.Г. Классификации горючих ископаемых по структурно-химическим показателям // Химия твёрдого топлива. — 2007. — № 5. — С. 3–14.

УДК 662.75

С.Ш.Иманбаев<sup>1</sup>, М.И.Байкенов<sup>1</sup>, М.Г.Мейрамов<sup>2</sup>, З.С.Халикова<sup>1</sup>, Н.Тукенов<sup>1</sup><sup>1</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;  
<sup>2</sup>ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда

## ИЗУЧЕНИЕ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ОАО «САРЫ-АРКА СПЕЦКОКС»

*Мақалада мұнай химиясы үшін өнімдерді алу әдістерін жетілдіру мақсатында «Сары-Арқа Спецкокс» ААҚ алған жартылай кокстеу шайырының физика-химиялық зерттеулерінің нәтижелері келтірілген.*

*Results of physical-chemical characterizing of coking resin of «Sary-Arka spetskoks» JSC are presented in this paper to design methods of obtaining products for oil-chemistry.*

Побочным продуктом производства ОАО «Сары-Арқа Спецкокс» является смола, объемы которой измеряются десятками тысяч тонн в год. Смола по составу отличается от смолы коксохимических производств и не может перерабатываться по технологии переработки каменноугольной смолы с получением соответствующих товарных продуктов. Для определения путей получения из смолы искоемых продуктов необходимо всестороннее физико-химическое изучение состава и свойств исходного сырья.

Производство спецкокса ОАО «Сары-Арқа Спецкокс» осуществляется по схеме полукоксования в аппаратах с внутренним подводом тепла, в которых получение полукокса сопровождается высоким выходом жидких продуктов, не подвергнутых воздействию высоких температур, и, следовательно, они должны соответствовать по качеству смолам полукоксования.

Смолы полукоксования подвергаются минимальному термическому воздействию и соединения, входящие в их состав, ближе по строению и виду функциональных групп к фрагментам, составляющим органическую массу углей. Поэтому для них характерно присутствие соединений в широком диапазоне молекулярных масс, относительно неустойчивых соединений с гетероатомами, с фенольными гидроксилами и двойными связями [1]. Ароматические соединения представлены высокозамещенными углеводородами, имеющими от одного до четырех колец [2].

Состав фенолов смол полукоксования, содержание которых для черемховских углей составляет 20–33 %, представлен, наряду с фенолом, крезолами и ксиленолами [1].

Из существующих методов обработки малопиролизованых смол выделяются два: по первому — вся смола подвергается высокотемпературному пиролизу, гидрокрекингу, замедленному коксованию с получением традиционных высокопиролизованных смол, топливных продуктов, кокса [3–7]; по второму — смолу фракционируют и ведут раздельную переработку фракций. Легкие фракции после обесфеноливания используют в виде технических продуктов, либо подвергают деструктивной гидрогенизации с целью получения топлив. Высококипящие фракции обрабатывают методами, применяемыми в нефте-, сланце- и коксохимии.

Ранее одним из наиболее рациональных способов переработки малопиролизованых смол считался гидрокрекинг. Так, в Германии с 1944 г. осуществлен в промышленности процесс производства жидких топлив путем гидрирования смолы, получаемой при полукоксовании в присутствии катализатора при высоком давлении. Однако из-за высокой стоимости и сложности этот процесс не получил широкого промышленного внедрения.