

УДК 662.75

**Оптимизация процесса обесфеноливания
первичной каменноугольной смолы**

Optimization of the process of primary coal tar dephenolizing

Байкенов М.И., Халикова З.С., Кочегина Е.В.,
Абсат З.Б., Каримова А.Б., Алдабергенова С.К.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: Murzabek_b@mail.ru)

Мақалада «Сарыарқа-Спецкокс» ЖШС таскөмір шайырының экстракциялы-кавитациялық үрдісінің тиімді жағдайлары ұсынылған. Үрдістің технологиялық желісі бейнеленген. Экстракциялық қоспаны кавитациялық өңдеу барысында фенолдардың бөліну дәрежесінің жоғарлауы, сонымен қатар этанолдың концентрациясының төмендеуі байқалады, яғни үрдістің экономикалық көрсеткіштеріне тиімді әсерін беретіндігі көрсетілген. Экспериментті көпфакторлы жоспарлау әдісінің көмегімен фенолдардың бөлінуіне әр түрлі факторлардың әсері зерттелген және экстракция үрдісіне негізгі әсерін тигізетін факторлар қарастырылған.

The article deals with optimisation of the process of extractive cavitation dephenolizing of primary coal tar of LLP «Sary-Arca Spetskoks». The technological scheme of the process is suggested. It is proved that cavitation processing of an extracted mix has a positive influence on the extraction degree of phenols, and allows the concentration of ethanol in the extractant to be reduced, which has a considerable influence on the economic indexes of the process. The influence of various factors on extraction of phenols has been defined by means of the method of factor planning of an experiment, and the dominating factors influencing on the extraction process have been determined.

Как известно, первичная каменноугольная смола (КС) — это ценнейшее углеводородное сырьё, из которого можно получить широкий ряд химических веществ. Следует отметить, что созданием основ химической переработки первичной КС занимаются во многих странах мира, таких как США, Франция, Япония, Германия, Россия и Казахстан.

Одним из основных направлений переработки КС является извлечение фенолов, азотистых оснований и нафталина.

Наличие общих фенолов, в количестве 18–24 %, является одним из факторов, сдерживающих промышленную переработку КС ТОО «Сарыарқа-Спецкокс». Однако данный негативный фактор раскрывает перспективы для извлечения и применения фенолов в химической промышленности. Освобожденная от фенолов смола может быть использована для дальнейшей переработки в моторное или котельное топливо, а также для получения различного органического сырья.

Как известно, фенолы широко используются в промышленности для получения фенолформальдегидных смол, циклогексанола, используемого в производстве синтетических волокон.

На практике обесфеноливание, как правило, подвергают низкипящие фракции (н.к. — 300 °С) различного происхождения: бензино-лигроиновая и керосиновая, фенольная, нафталиновая фракции каменноугольной смолы, а также фракция 60–240 °С гидрогенизата бурых углей [1–3]. В коксохимической промышленности для извлечения фенолов из фракций применяют экстракцию полярными растворителями (водными растворами метанола), щелочную очистку с переводом фенолов в феноляты натрия. При очистке щелочью наиболее полно и селективно извлекаются фенолы, однако при этом наблюдается большой расход относительно дорогой щелочи.

Экстракция водными растворами спиртов удобна более простой регенерацией растворителя и, в ряде случаев, более предпочтительна, несмотря на более низкую степень извлечения фенолов по сравнению с щелочным методом.

Учитывая сложности, связанные с применением метанола (высокая токсичность), нами проведены исследования с заменой его этанолом в процессе экстракции фенолов из смолы ТОО «Сары-Арка Спецкокс». Для извлечения фенолов были использованы экстрагенты на основе водных растворов технического этанола концентрацией 40–70 %.

С помощью метода хромато-масс-спектрометрии был установлен состав фенолов исходной КС (табл. 1).

Таблица 1

Компонентный состав фенольной фракции первичной КС

№	Время выхода, мин	Название соединения	Содержание, %
1	2,173	Фенол	2,003
2	2,734	2-Метилфенол	2,144
3	2,895	4-Метилфенол	3,479
4	3,274	2,6-Диметилфенол	0,488
5	3,504	2-Этилфенол	0,407
6	3,627	2,4-Диметилфенол	2,400
7	3,820	3-Этилфенол	2,932
6	3,954	2,3-Диметилфенол	0,240
7	4,109	3,4-Диметилфенол	0,735
8	4,291	2,4,6-Триметилфенол	0,339
9	4,499	2-Этил-5-метилфенол	0,764
10	4,553	3,4,5-Триметилфенол	0,297
11	4,628	2-Этил-6-метилфенол	0,570
12	4,868	2-Этил-6-метилфенол	0,875
13	4,991	2,4,5-Триметилфенол	0,243
14	5,045	2,3,5-Триметилфенол	0,497

Из анализа литературных источников известно, что извлечение фенолов производят в основном из лёгких фракций КС [4–6], однако в литературе отсутствует информация об извлечении фенолов из первичной КС с помощью растворов низших спиртов. В связи с чем в данной работе было исследовано влияние различных факторов на степень извлечения фенолов из первичной КС.

Влияние различных факторов на извлечение фенолов было определено с помощью метода факторного планирования эксперимента [7–10].

С этой целью нами были исследовано влияние четырех основных факторов (табл. 2).

Таблица 2

Уровни изучаемых факторов

Факторы	Уровень		
	мин.	сред.	максим.
А — концентрация этанола, %	40	55	70
В — продолжительность, мин	5	10	15
С — отношение этанола к первичной КС	1	1,5	2,0
Д — температура*, К	313	323	333

Примечание. * — температура, при которой была проведена кавитационная обработка смолы.

Ортогональный план-матрица эксперимента представлена в таблице 3.

План-матрица эксперимента экстракции фенолов из первичной каменноугольной смолы

№	A		B		C		D		Y ₃ , %
	1	2	3	4	5	6	7		
1	1	1	1	1	1	1	1	1	71,5
2	1	1	1	2	2	2	2	2	79,4
3	1	2	2	1	1	2	2	2	76,2
4	1	2	2	2	2	1	1	1	78,5
5	2	1	2	1	2	1	2	2	75,4
6	2	1	2	2	1	2	1	1	80,1
7	2	2	1	1	2	2	1	1	70,4
8	2	2	1	2	1	1	2	2	72,3
I _f	305,6	306,4		293,5			300,5		
II _f	298,2	297,4		310,3			303,3		
$\bar{I} = I_f / 4$	76,4	76,6		73,4			75,1		
$\bar{II} = II_f / 4$	74,6	74,4		77,6			75,8		
$\bar{I} - \bar{II}$	1,8	2,2		-4,2			-0,7		

Примечание. Y_э — степень извлечения фенолов из первичной КС; A, B, C, D — факторы, влияющие на степень извлечения фенолов из смолы.

$$\bar{A}_1 = 1/4(Y_{э1} + Y_{э2} + Y_{э3} + Y_{э4}) = 76,4; \tag{1}$$

$$\bar{A}_2 = 1/4(Y_{э5} + Y_{э6} + Y_{э8} + Y_{э9}) = 74,6; \tag{2}$$

$$\bar{A}_1 - \bar{A}_2 = 76,4 - 74,6 = 1,8 > 0; \tag{3}$$

$$\bar{B}_1 = 1/4(Y_{э1} + Y_{э2} + Y_{э5} + Y_{э6}) = 76,6; \tag{4}$$

$$\bar{B}_2 = 1/4(Y_{э3} + Y_{э4} + Y_{э7} + Y_{э8}) = 74,4; \tag{5}$$

$$\bar{B}_1 - \bar{B}_2 = 2,2 > 0; \tag{6}$$

$$\bar{C}_1 = 1/4(Y_{э1} + Y_{э3} + Y_{э5} + Y_{э7}) = 73,4; \tag{7}$$

$$\bar{C}_2 = 1/4(Y_{э2} + Y_{э4} + Y_{э6} + Y_{э8}) = 77,6; \tag{8}$$

$$\bar{C}_1 - \bar{C}_2 = 2,2 > 0; \tag{9}$$

$$\bar{D}_1 = 1/4(Y_{э1} + Y_{э4} + Y_{э6} + Y_{э8}) = 75,1; \tag{10}$$

$$\bar{D}_2 = 1/4(Y_{э2} + Y_{э3} + Y_{э5} + Y_{э8}) = 75,8; \tag{11}$$

$$\bar{B}_1 - \bar{B}_2 = \bar{I}_2 - \bar{II}_2 = 2,2; \tag{12}$$

$$\bar{C}_1 - \bar{C}_2 = \bar{I}_4 - \bar{II}_4 = -4,2; \tag{13}$$

$$\bar{D}_1 - \bar{D}_2 = \bar{I}_7 - \bar{II}_7 = -0,7. \tag{14}$$

Взаимное влияние факторов A×B; A×C и B×C на степень извлечения фенолов из первичной смолы представлено в таблице 4.

$$A \times B = 1/4(Y_1 + Y_2 + Y_7 + Y_8) - 1/4(Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6) = 1/4(71,5 + 79,4 + 70,4 + 72,3) - 1/4(76,2 + 78,5 + 75,4 + 80,1) = -4,1; \tag{15}$$

$$A \times C = 1/4(Y_1 + Y_3 + Y_6 + Y_8) - 1/4(Y_2 + Y_4 + Y_5 + Y_7) = 1/4(71,5 + 76,2 + 80,1 + 72,3) - 1/4(79,4 + 78,5 + 75,4 + 70,4) = -0,9; \tag{16}$$

$$B \times C = 1/4(Y_1 + Y_4 + Y_5 + Y_8) - 1/4(Y_1 + Y_3 + Y_6 + Y_7) = 1/4(71,5 + 78,5 + 76,4 + 72,3) - 1/4(71,5 + 76,2 + 80,1 + 70,4) = -0,2. \tag{17}$$

Анализ приведённых в таблице 4 результатов показывает, что фактор C и два фактора A и B оказывают доминирующее влияние на степень извлечения фенолов из первичной каменноугольной смолы (4,2 и 4,15 соответственно).

Взаимное влияние факторов на степень извлечения фенолов из первичной смолы

Факторы	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A</i> × <i>B</i>	<i>C</i>	<i>A</i> × <i>C</i>	<i>B</i> × <i>C</i>	<i>D</i>
	1	2	3	4	5	6	7
<i>I_f</i>	305,6		293,6		300,2	297,7	300,5
		306,4		293,5	303,7		303,3
<i>II_f</i>	298,2		233,9				
		297,4		310,3			
$(I_f - II_f)/4$	1,9	2,3	-4,15	-4,2	-0,9	-0,2	-0,7

Таким образом, из результатов математического планирования следует, что исследуемые факторы по влиянию на степень извлечения фенолов из КС можно расположить в следующей последовательности:

$$C > B > A > D.$$

В результате проведённых исследований нами установлен ряд факторов и найдены оптимальные условия экстракции фенолов из первичной КС с помощью этанола.

Оптимальные условия экстракционного извлечения фенолов из первичной КС следующие:

- концентрация этанола — 55–70 %;
- продолжительность — 5–7 мин;
- отношение этанола к смоле — 2,0;
- температура кавитационной обработки первичной КС — 333 К.

По результатам лабораторных испытаний нами было установлено, что лучшие экстракционные свойства проявляет 70 %-ный водный этанол в соотношении со смолой 2:1 или 55 %-ный водный этанол при экстракционно-кавитационной обработке смолы с последующим разделением смеси.

В связи с изложенным выше определены два перспективных метода извлечения фенолов из смолы ТОО «Сарыарка-Спецкокс»:

1. Экстракция 70 %-ным раствором этанола.
2. Экстракционно-кавитационный метод.

Принципиальная технологическая схема экстракционно-кавитационного метода обесфеноливания каменноугольной смолы ТОО «Сарыарка-Спецкокс» представлена на рисунке.

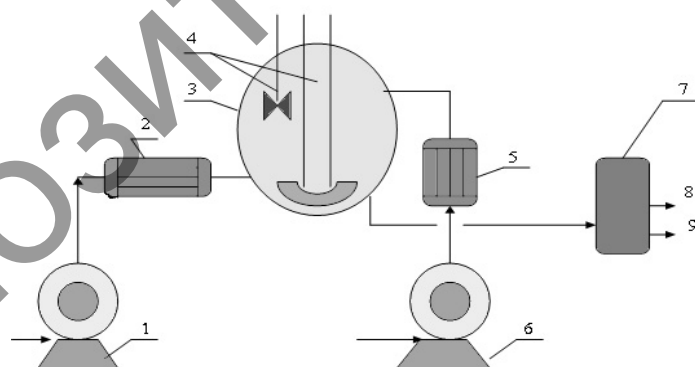


Рис. Принципиальная технологическая схема экстракции фенолов из смолы ТОО «Сарыарка-Спецкокс»: 1, 6 — насосы; 2 — теплообменник; 3 — экстрактор; 4 — якорная и лопастная мешалка; 5 — вихревой кавитационный нагреватель; 7 — отстойник; 8 — выход экстракта; 9 — выход обесфенолированной смолы

Для экстракционно-кавитационной обработки исходная смола (40 л) насосом 6 подается в теплообменник 5, где нагревается до 60 °С и поступает в верхнюю часть экстракционной колонны 3 объемом 0,1 м³. Далее экстрагент (40 л), представляющий собой 40 %-ный водный раствор технического этанола, насосом 1 через теплообменник 2, нагретый до 60 °С, подается в нижнюю часть экстракционной колонны. Для обеспечения более полного контакта смолы с экстрагентом смесь интенсивно перемешивается якорной и лопастной мешалками 4 в течение 10–15 мин, после чего подается в вихревой кавитационный нагреватель топлива марки ВКНТ-4,0/0,1-Д с насосом НМШ 5–25–4,0/25 про-

изводства ООО «КПМ» г. Челябинска РФ. Далее экстракционная смесь сливается в сборник 7, где происходит разделение смеси. Затем экстракт через слив 8 поступает в ректификационный куб, где при температуре 90–100 °С экстрагент отгоняется и возвращается в процесс. Очищенная смола из нижней части отстойника через слив 9 поступает в сборник. В экстракте после удаления растворителя концентрация фенолов увеличивается.

По данным ХМС анализа после экстракционного обесфеноливания содержание фенолов снизилось с 18,825 % до 4,912 % (на 76 % к исходной смоле), тогда как после экстракционно-кавитационного обесфеноливания содержание фенолов снизилось с 18,825 до 4,769 %. Использование кавитационной обработки позволило достичь практически той же степени обесфеноливания, но при меньших затратах экстрагента (40 %-ный вместо 70 %-ного). Компонентный состав фенольных фракций, выделенных двумя методами, представлен в таблицах 5, 6.

Анализируя экспериментальные результаты, следует отметить, что количество фенолов, экстрагируемых водным раствором этанола, существенно зависит от кавитационной обработки, а именно волновой процесс положительно влияет на процесс растворения общих фенолов в водном растворе этанола.

Таблица 5

Компонентный состав фенольной фракции, полученной экстракционной обработкой 70 %-ным этанолом первичной КС

№	Время выхода, мин	Название соединения	Содержание, %
1	2,173	Фенол	0,595
2	2,734	2-Метилфенол	0,685
3	2,900	4-Метилфенол	0,884
4	3,633	2,4-Диметилфенол	1,243
5	3,825	2-Этилфенол	0,750
6	4,499	2-Этил-6-метилфенол	0,457
7	4,633	2-Этил-5-метилфенол	0,205
8	4,692	2,3,6-Триметилфенол	0,293

Таблица 6

Компонентный состав фенольной фракции, полученной экстракционно-кавитационной обработкой 40 %-ным этанолом первичной КС

№	Время выхода, мин	Название соединения	Содержание, %
1	2,162	Фенол	0,538
2	2,723	2-Метилфенол	0,303
4	3,124	2-Метоксифенол	0,362
3	2,889	4-Метилфенол	0,654
4	3,622	2,4-Диметилфенол	0,621
5	3,814	3-Этилфенол	0,269
6	4,488	2-Этил-5-метилфенол	0,397
7	4,622	2-(1-Метилэтил)-фенол	0,281
8	4,868	2-Этил-6-метилфенол	0,527
9	5,034	2,3,5-Триметилфенол	0,817

Таким образом, в результате проведённых исследований установлены оптимальные условия экстракционного обесфеноливания первичной КС с помощью водного раствора этанола, а также показаны доминирующие факторы, влияющие на процесс экстракции; предложена технологическая схема процесса экстракционно-кавитационного обесфеноливания первичной КС. Показано, что кавитационная обработка экстракционной смеси положительно влияет на степень извлечения фенолов, а также позволяет снизить концентрацию этанола в экстрагенте, что значительно влияет на экономические показатели процесса.

References

1. *Imanbaev S.S., Bajkenov M.I. et al.* The study of OJC «Sary-Arca Spetskoks» half-coking resin // The herald of KarSU. — 2010. — № 2(58). — P.153–157.
2. *Maloletnev A.S., Gjulmalieva M.A.* Reception of aromatic hydrocarbons from hydrogenates of coals // Solid fuel chemistry. — 2007. — № 4. — P. 57–63.
3. *Satybaldin A.Zh.* The electro-hydro impuls influence on physical and chemical characteristics of high-viscosity oil of a deposit of Karazhanbas: the Dissertation ... Cand. Chem. Sci.: 02.00.04. — Karaganda: KarSU, 2010. — 123 p.
4. *Maloletnev A.S., Gjulmalieva M.A.* Reception of commodity phenols at hydrogenation of coals of Kansk-Achinsk basin // Solid fuel chemistry. — 2007. — № 3. — P. 21–29.
5. *Molchanov I.V., Kornileva V.F.* Easy resin of high-speed pyrolysis of brown coals as raw materials for reception of solvents of electro-insulating varnishes // Solid fuel chemistry. — 1988. — № 5. — P. 43–45.
6. *Kostyuk V.A., Slavinsky I.I.* The brown coals hydrogenizat' dephenolizing in a continuous countercurrent // Solid fuel chemistry. — 1987. — № 2. — P. 78–82.
7. *Malyshev V.P.* Mathematical planning of metallurgical and chemical experiment. — Alma-Ata: Science, 1977. — 36 p.
8. *Malyshev V.P.* Probabaly-deteminative experiment planning. — Alma-Ata: Science, 1981. — 116 p.
9. *Dukarsky O.M., Zakurdaev A.G.* The statistical and data processing by means of the computer «Minsk-22». — M: Statistics, 1971. — 18 p.
10. *Ashmarin I.P., Vassilev N.N.* The fast methods of statistical processing and planning of experiments. — L.: LGU, 1972. — 80 p.

УДК 622.234.5:553.493

**Теоретические основы скважинной геотехнологии добычи
полезных ископаемых и практические рекомендации по ее использованию**

**Theoretical bases geotechnologies of mining operations
and practical recommendations about its use**

Каренов Р.С.

Казахстанский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: karenov_r@inbox.ru)

Пайдалы қазбаларды игерудің ұңғылық геотехнологиясының маңызы және ерекшеліктері ашылып көрсетілген. Аталған технология бойынша тәжірибелік-зерттеушілік жұмыстарды жүргізуге арналған полигонға қойылатын талаптары айқындалған. Беріктілігі әр алуан кен түрлерінің гидрокоспа күйіне келтіру тәсілдерінің жіктемесі көрсетілген. Минералды шикізат игерудің ұңғылық геотехнологиялық тәсілдерінің артықшылықтары зерттелген. Аталған технологияның шет елдерде халық шаруашылығының әр түрлі салаларында қолдану мәселелері қарастырылған. Қазақстанда пайдалы қазбалардың кейбір кен орындарын ұңғылық технология тәсілімен игерудің тиімділігіне көңіл бөлінген. Келешектегі негізгі кен технологиясы ретіндегі минералды шикізат игерудің болашағы жөнінде айтылған.

The value and features of geotechnologies of mining operations are revealed. Requirements to the range intended for carrying out of skilled-experimental works on given technology are covered. Classification of ways of destruction of ores and rocks of a various fortress for their carrying out in a hydromix condition is suggested. The advantages of slitted geotechnological ways of extraction of mineral raw materials are studied. Questions of formation and application of the given technology in different spheres of a national economy abroad are considered. Attention is paid to efficiency of development of separate mineral deposits by the method of slitted geotechnologies in Kazakhstan. Perspectivity of such way of extraction of mineral raw materials as mining technology of the future is underlined.

*Требования к полигону, предназначенному для проведения
опытно-экспериментальных работ по СГД*

На сегодняшний день в работах ряда исследователей [1–4] уже созданы теоретические основы скважинной геотехнологии добычи (чаще называют «скважинная гидродобыча») полезных ископаемых (технология СГД сокращенно) и предложены практические рекомендации по ее использованию. Однако до сих пор по ряду объективных и субъективных причин применение технологии СГД огра-