

Псевдогомогенді катализдік қоспаның қатысындағы біріншілік таскөмірлі шайырдың кавитациялық-каталитикалық өңдеуін тиімділеу

Optimization of cavitation-catalytic processing of primary coal pitch in the presence of a pseudo-homogeneous catalytic additive

Байкенов М.И., Мұратбекова А.А., Татеева А.Б.,
Әбсат З.Б., Кәрімова А.Б., Алдабергенова С.К.

Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті (E-mail: Murzabek_b@mail.ru)

В данной работе определены оптимальные условия каталитико-кавитационной обработки обесфеноленной первичной каменноугольной смолы ТОО «Сарыарка-Спецкокс» в присутствии псевдогомогенных каталитических добавок ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Кавитационная переработка тяжелого углеводородного сырья в присутствии каталитических добавок направлена на производство горюче-смазочных материалов и химических продуктов. Для описания статистических многофакторных зависимостей было применено многофакторное уравнение Протодьяконова-Малышева. Окончание процесса оценивалось по выходу н.к. фракций (270 °C).

The article deals with determining optimal conditions of catalytic-cavitational processing of dephenolized primary LLP «Saryarca-Spetskoks» coal tar in the presence of pseudo-homogeneous catalytic additives ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Cavitation reprocessing of heavy hydrocarbonaceous raw material in the presence of catalytic additives is directed to the production of components of combustible-lubricating materials and chemicals. For description of statistical multifactor dependences the generalized multifactor Protodjakonov-Malyshv's equation was used. The completeness of process passing was estimated according to fraction yield with the boiling start point (270 °C).

Таскөмірлі шайыр (ТШ) негізінен конденсирленген ароматты көмірсутектерден тұрады және қиын өңделетін көмірсутекті шикізатқа жатады. Өнеркәсіпте шайырды алдымен сусыздандырады және жеке фракцияларға бөледі. Таскөмірлі шайырдан жеке заттарды алу үшін (бензол, нафталин, фенолдар, пиридинді негіздер және т.б.) сілтілі, қышқылды экстракция, кристаллизация, жылу мен реагенттердің өте көп мөлшерін қажет ететін және құнды өнімдердің жоғалуымен жүретін гидротазалау сияқты әр түрлі әдістер қолданылады. ТШ-ды жанғыш-майлағыш материалдарға және химиялық заттарға дейін өңдеудің тиімді технологиялық әдістерін іздестіру және жасау бүгінгі таңдағы тәжірибелік маңызы зор өзекті мәселелердің бірі болып саналады [1, 2].

Қазіргі кезде жанғыш-майлағыш материалдардың сапасына қойылатын талаптардың күшеюіне және органикалық синтез үшін қажет шикізатқа сұраныстың артуына байланысты коксты-химиялық шикізатты өңдеу процестерін жақсарту бойынша көптеген зерттеулер мен тәжірибелік жұмыстар жүргізілуде.

Зерттеу объектісі ретінде «Сарыарқа-Спецкокс» ЖШС өндіріс орнында Шұбаркөл қазбалы көмірінен жартылай кокстеу барысында алынатын, сусыздандырылмаған шикі таскөмірлі шайыр алынды. Біріншілік ТШ-дың физика-химиялық және техникалық сипаттамалары [3, 4] жұмыстарда келтірілген.

Бұл мақалада біріншілік таскөмірлі шайырды өңдеудің дәстүрлі емес (роторлы-пульсациялы кавитация) әдістерін іздестіру, бағалау және оның физика-химиялық әдістерін зерттеу жұмыстары қарастырылған.

Катализді-кавитациялық өңдеу (ККӨ) үшін фенол мен негіздер экстракциялық әдіспен алдын ала тазартылған біріншілік ТШ қолданылды. Псевдогомогенді катализді қоспа (ПГКК) ретінде $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1–5 % мөлшерінде алынды.

Сұйық орталарда жүретін гомогенді және гетерогенді процестердің зерттеуін көпфакторлы тәжірибелерді жоспарлау арқылы іске асыруға болады. Бұл жұмыста таскөмірлі шайырды ККӨ әдісімен псевдогомогенді каталитикалық қоспа қатысында өңдеудің тиімді әдістерін анықтау үшін Протодьяконов-Малышевтың көпфакторлы экспериментті жоспарлау әдісі қолданылды [5, 6]. Бұл әдістің негізі ретінде сызықты емес бірнеше реттік корреляция алынған. (*p*)-факторларының деңгейі берілген жоспарлаудың негізінде көпфакторлы матрицасы жасалды. Жоспар бойынша барлық тәжірибені жүр-

гізу барысында матрицаның құрылымы $n = p^2$ тең болатындай етіп алынады, мұндағы n — тәжірибе саны; p — деңгей саны.

Факторлар деңгейі кеңістік аймағын анықтайды. Шайырдың кавитациялық толық өңделуінің критерийі ретінде төмен қайнайтын (270 °С) фракцияның шығыны алынады. Бұл критерий тәуелді шама болып табылады (Y_1 функциясы — т.к. фракцияның шығыны — 270 °С темір сульфатының қатысында; Y_2 — т.к. фракцияның шығыны — 270 °С никель сульфатының қатысында).

Зерттелетін факторлардың деңгейлері мен ауытқу интервалдары 1-кестеде келтірілген.

Біріншілік таскөмірлі шайырдан алынатын төмен қайнайтын фракциясының (270 °С) тәжірибелік шығынының мәліметтері бойынша жоспар-матрицаға сәйкес таңдау жүргізілді (2-кесте).

1 - кесте

Зерттелетін факторлардың деңгейлері

Фактор	Деңгей				
	1	2	3	4	5
X_1 — температура, °С	30	40	50	60	70
X_2 — шайырға қосылатын судың мөлшері, %	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0
X_3 — эмульсия тамшыларының радиусы, мкм	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
X_4 — қосылатын катализатордың мөлшері $FeSO_4 \cdot 7H_2O, NiSO_4 \cdot 6H_2O$, %	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
X_5 — шайырды кавитациялық өндеудің ұзақтығы, мин	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0

2 - кесте

Біріншілік ТШ–ды ККӨ бойынша тәжірибелердің нәтижелері мен жоспары

№	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	$Y_1, FeSO_4 \cdot 7H_2O$	$Y_2, NiSO_4 \cdot 6H_2O$
1	30	4	0,5	1,0	1,0	30,7	36,5
2	30	6	1,0	2,0	3,0	55,4	43,4
3	30	8	1,5	3,0	5,0	60,2	55,6
4	30	10	2,0	4,0	7,0	40,4	47,6
5	30	12	2,5	5,0	9,0	53,4	33,8
6	40	4	0,5	3,0	7,0	47,8	44,6
7	40	6	1,0	4,0	9,0	54,5	50,1
8	40	8	1,5	5,0	1,0	58,4	47,6
9	40	10	2,0	1,0	3,0	59,3	46,4
10	40	12	2,5	2,0	5,0	62,1	58,4
11	50	4	0,5	5,0	3,0	57,4	51,7
12	50	6	1,0	1,0	5,0	48,4	43,6
13	50	8	1,5	2,0	7,0	61,4	52,6
14	50	10	2,0	3,0	9,0	56,7	45,7
15	50	12	2,5	4,0	1,0	55,5	56,7
16	60	4	0,5	2,0	9,0	52,3	48,6
17	60	6	1,0	3,0	1,0	45,3	47,1
18	60	8	1,5	4,0	3,0	55,2	48,8
19	60	10	2,0	5,0	5,0	44,2	47,4
20	60	12	2,5	1,0	7,0	32,3	42,3
21	70	4	0,5	4,0	5,0	50,1	46,7
22	70	6	1,0	5,0	7,0	53,2	48,6
23	70	8	1,5	1,0	9,0	40,6	45,4
24	70	10	2,0	2,0	1,0	33,4	40,7
25	70	12	2,5	3,0	3,0	55,7	48,6

Эмульсия тамшыларының радиусы (біріншілік ТШ-дың сумен ерітіндісі) су тамшыларының шөгу жылдамдығы ескеріле отырылып, Стокс теңдеуі бойынша есептелді.

ТШ-ды катализді-кавитациялық өңдеу нәтижелерінің төмен қайнайтын фракцияның шығымы бойынша тиімділеудегі дербес функциялардың тәжірибелік және есептелген мәндері 3–6 кестелерде келтірілген.

3 - кесте

Тәжірибелік мәндері (катализатор $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Функция	Деңгей					Орташа мәні
	1	2	3	4	5	
Y_1	48,02	56,42	55,68	45,9	46,6	50,5
Y_2	47,7	51,4	55,2	46,8	51,6	50,5
Y_3	51,6	48,7	47,6	51,0	53,9	50,5
Y_4	42,3	52,9	53,1	51,1	53,3	50,5
Y_5	44,5	56,6	53,0	47,0	51,5	50,5

4 - кесте

Төмен қайнайтын фракция шығымының дербес функцияларының есептелген мәндері (катализатор $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Функция	Деңгей					Орташа мәні
	1	2	3	4	5	
$Y_1 = (0,558 - 0,0081 x_1 - 0,0032 x_1^2) x_1^{-1}$	51,3	56,0	55,4	52,1	47,9	52,5
$Y_2 = 49,2 \exp(0,0032 x_2)$	49,8	50,2	50,5	50,8	51,1	50,5
$Y_3 = 56,51 - 12,4 x_3 + 4,6 x_3^2$	51,5	48,7	48,3	50,1	54,3	50,5
$Y_4 = 34,96 + 10,18 x_4 - 1,36 x_4^2$	43,8	49,9	59,5	53,9	51,9	51,8
$Y_5 = 22,4 + 12,1 x_5 - 1,5 x_5^2$	33,0	45,2	45,4	33,6	9,8	33,4

5 - кесте

Тәжірибелік мәндері (катализатор $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

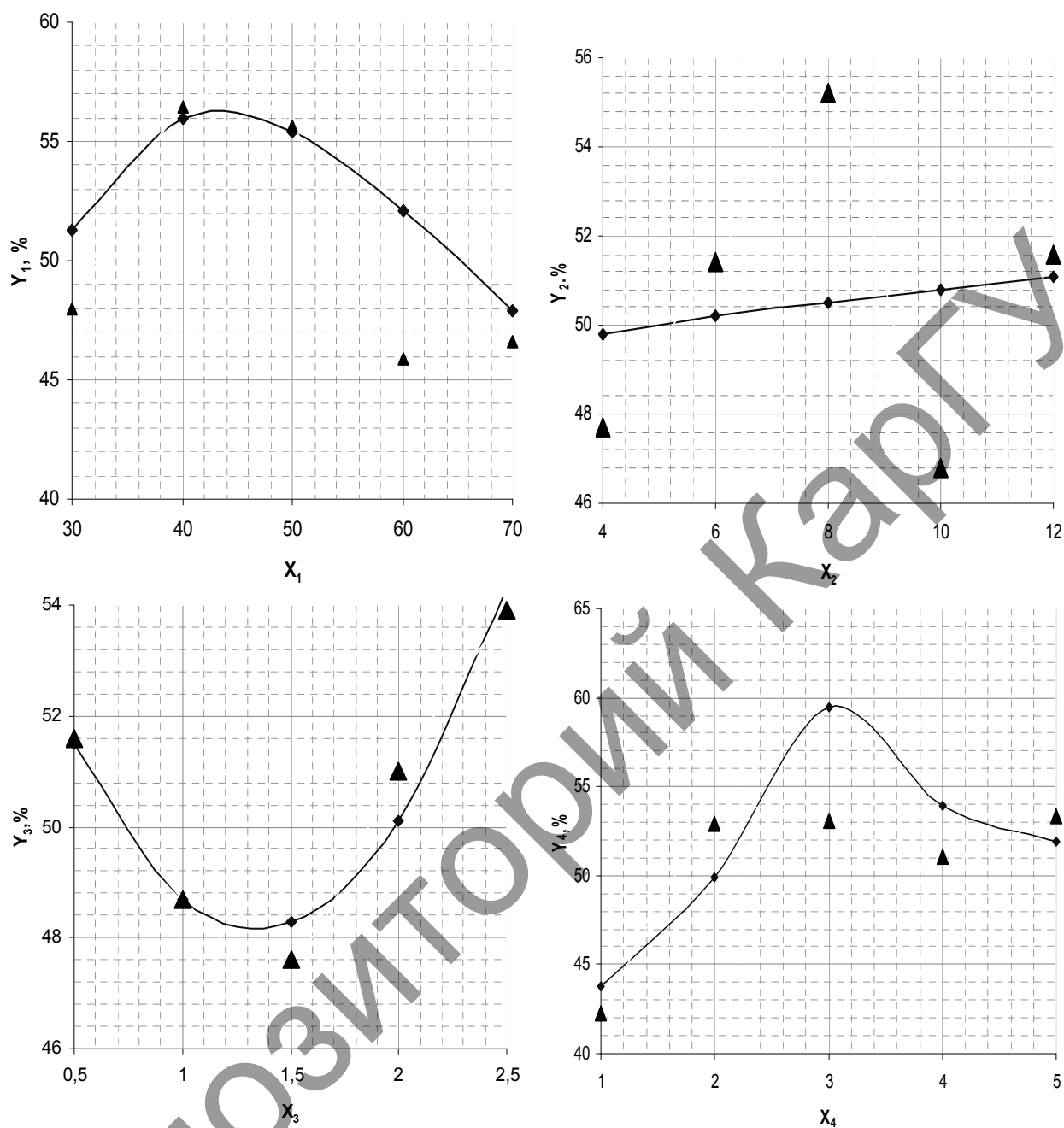
Функция	Деңгей					Орташа мәні
	1	2	3	4	5	
Y_1	43,4	49,4	50,1	46,8	46,0	47,1
Y_2	45,6	46,6	50,0	45,6	47,9	47,1
Y_3	47,6	47,5	48,1	47,2	45,3	47,1
Y_4	42,8	48,7	48,3	49,9	45,8	47,1
Y_5	45,7	47,8	50,3	47,1	44,7	47,1

6 - кесте

Төмен қайнайтын фракция шығымының дербес функцияларының есептелген мәндері (катализатор $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Функция	Деңгей					Орташа мәні
	1	2	3	4	5	
$Y_1 = 16,9 - 1,28 x_1 - 0,013 x_1^2$	43,96	47,9	49,4	48,3	44,8	46,9
$Y_2 = 45,68 \exp(0,0039 x_2)$	46,4	46,8	47,1	41,5	41,9	44,7
$Y_3 = 46,1 - 3,4 x_3 + 1,46 x_3^2$	47,7	47,9	48,1	47,0	45,4	47,2
$Y_4 = 35,96 + 8,45 x_4 - 1,3 x_4^2$	44,1	47,7	49,7	49,1	45,9	47,3
$Y_5 = 43,4 + 2,5 x_5 - 0,26 x_5^2$	45,6	48,5	49,3	48,0	44,6	47,2

Әр түрлі катализаторлардың қатысуындағы т.к. фракция шығымының дербес тәуелділіктері 270 °С 1, 2-суреттерде келтірілген.



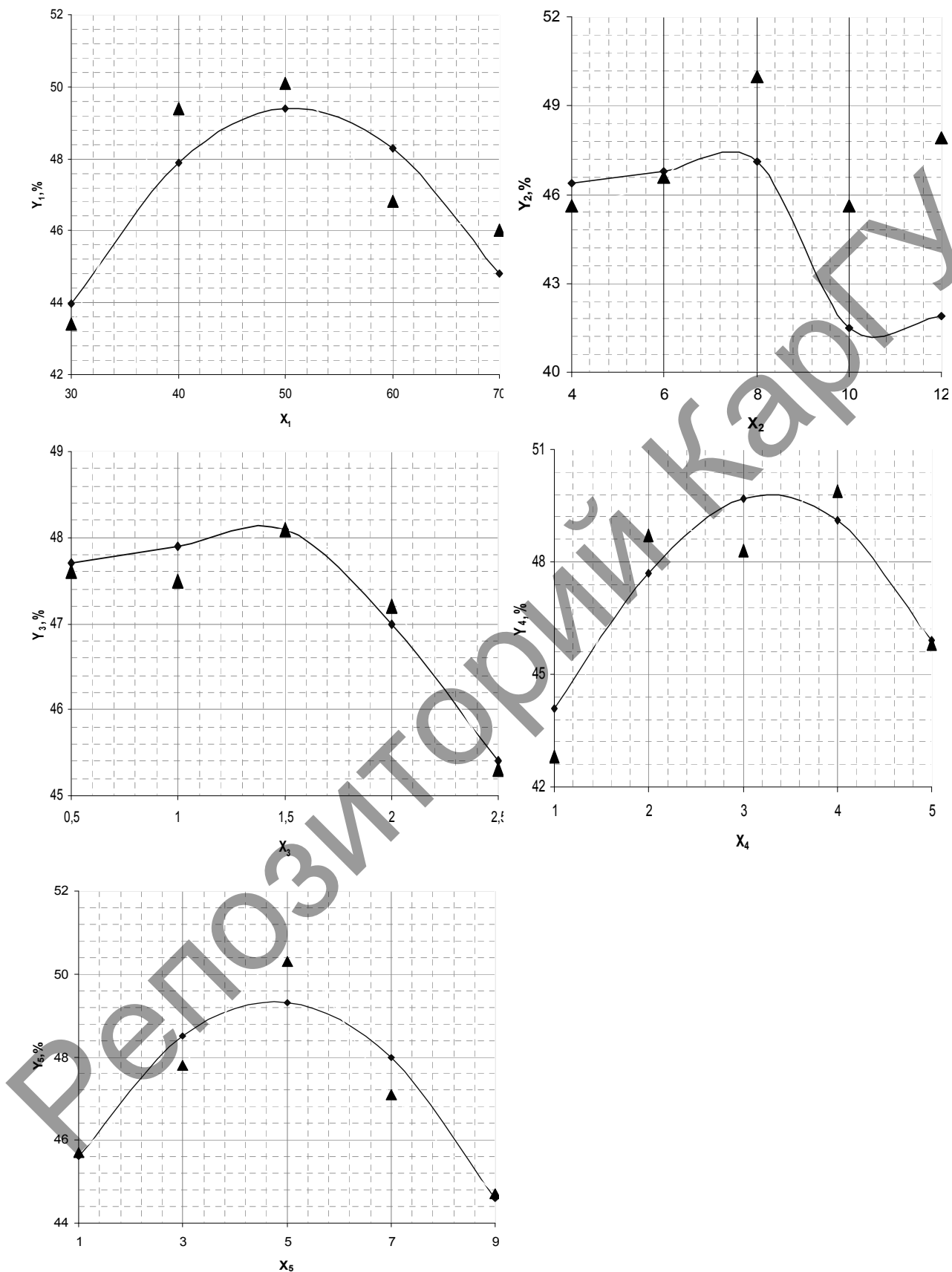
1-сур. т.к. фракция шығымының дербес тәуелділіктері — 270 °С (катализатор FeSO₄·7H₂O):
 ▲▲▲ — тәжірибелік мәндері; ◆◆◆ — есептелген мәндері

7- және 8-кестелерде корреляция коэффициенттері R және олардың біріншілік ТШ-дың т.к. фракцияларының дербес функциялары үшін мәндері t_R келтірілген.

7 - кесте

Корреляция коэффициенттері және олардың мәнділігі (катализатор FeSO₄·7H₂O)

Функция	R	t_R	Функцияның мәнділігі
Y ₁	0,769	3,27	Мәні бар
Y ₂	0,820	4,520	Мәні бар
Y ₃	0,959	20,68	Мәні бар
Y ₄	0,901	8,33	Мәні бар
Y ₅	0,442	1,22	Мәні жоқ



2-сур. т.қ. фракция шығымының дербес тәуелділіктері — 270 °С (катализатор $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$):
 ▲▲▲ — тәжірибелік мәндері; ◆◆◆ — есептелеген мәндері

Корреляция коэффициенттері және олардың мәнділігі (катализатор $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Функция	R	t_R	Функцияның мәнділігі
Y_1	0,839	4,89	Мәні бар
Y_2	0,721	2,4	Мәні бар
Y_3	0,942	14,5	Мәні бар
Y_4	0,918	10,1	Мәні бар
Y_5	0,915	9,73	Мәні бар

Y_5 тәуелділігі мәнсіз болып табылды (біріншілік ТШ-ды кавитациялық өндеудің ұзақтығы), сондықтан оны әрі қарай қарастыру тоқтатылады.

Статистикалық көпфакторлы тәуелділіктерді сипаттау үшін Протодьяконов-Малышевтың жалпыланған көпфакторлы теңдеуі қолданылды:

$$Y_{\Pi-M} = \frac{\prod_{i=1}^n Y_i}{Y_{cp}^{n-1}}, \quad (1)$$

мұндағы $Y_{\Pi-M}$ — жалпыланған функция; Y_i — дербес функция; Π — барлық жалпыланған функциялардың ескерілетін мәндерінің дербес функциялардың мәндерінен бірге аз санына тең дәрежесіндегі көбейтіндісі.

Онда $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ каталитикалық қоспасы үшін

$$Y_{\Pi-M} = \frac{Y_1 \cdot Y_2 \cdot Y_3 \cdot Y_4}{Y_{cp}^3} = \frac{(0,558 - 0,0081x_1 - 0,0032x_1^2)x_1^{-1} \cdot 49,2 \exp(0,0032x_2)}{50,5^3} \times \frac{(56,51 - 12,4x_3 + 4,6x_3^2) \cdot (34,96 + 10,18x_4 - 1,36x_4^2)}{50,5^3}. \quad (2)$$

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ каталитикалық қоспасы үшін

$$Y_{\Pi-M} = 47,1^{-4} \cdot Y_1 \cdot Y_2 \cdot Y_3 \cdot Y_4 \cdot Y_5. \quad (3)$$

Жалпыланған теңдеу т.к. фракцияны ТШ-дан бөлу процесін тиімділеу үшін қолданылды.

Барлық дербес функциялардың максималды мәндерін графиктер бойынша таңдау негізінде (1, 2-сур.) және сәйкес мәндерді жалпыланған теңдеулерге (2,3) қоя отырып, қолданылатын $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ каталитикалық қоспалары үшін тиімді жағдайлар анықталды.

Мысалы, т.к. 270 °С фракциясының шайырдан алыну шығымы $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатор қатысында X_1, X_3, X_4, X_5 факторлары экстремалды сипатта болады. Яғни бұл жағдай екі реакцияның қатар жүретіні туралы жобалауға мүмкіндік береді: бірінші реакция бос радикалдардың атомарлы сутекпен тұрақтануымен деструкция процесі, екіншісі — макромолекулалар түзіле отырып, конденсациялану реакциясы.

Сонымен, жүргізілген зерттеулер нәтижесінде біріншілік ТШ-дың катализді-кавитациялық өңдеуінің тиімді жағдайлары анықталды:

– ПГКҚ — $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ қатысында: X_1 — температура (°С) 40–45; X_2 — қосылатын судың мөлшері (об. %) 11–12; X_3 — эмульсия тамшыларының радиусы 2,0–2,5; X_4 — қосылатын ПГКҚ мөлшері (көл. %) 3,0–3,5; X_5 — өндеу ұзақтығы (мин) 3,0–4,0;

– ПГКҚ — $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ қатысында: X_1 — температура (°С) 50–55,0; X_2 — қосылатын судың мөлшері (об. %) 7–8,0; X_3 — эмульсия тамшыларының радиусы (мкм) 1,5–1,7; X_4 — қосылатын ПГКҚ мөлшері (об. %) 3,0–4,0; X_5 — өндеу ұзақтығы (мин) 5,0.

References

1. Chistyakov A.N. Chemistry and technology of processing of coal tars. — Chelyabinsk: Metallurgy, 1990. — P. 10.
2. Gogoleva T.J., Shustikov V.I. Chemistry and coal tar processing. — M.: Metallurgy, 1992. — 256 p.
3. Imanbaev S.S., Bajkenov M.I. et al. The influence of calculation of structurally-chemical indexes for coal tar // The herald of KarSU. — 2010. — № 2(58). — P. 148–153.

4. *Imanbaev S.S., Bajkenova G.G. et al.* The catalytically-cavitation processing influence on individual chemical composition of coal tar // Innovative engineering chemistries and biotechnologies of new materials and products: Materials of conference RHO named after D.I.Mendeleyev. — M., 2010. — P. 259–261.
5. *Malyshev V.P.* Mathematical planning of metallurgical and chemical experiment. — Alma-Ata: Science, 1977. — P. 36.
6. *Malyshev V.P.* Probably-determinative experiment planning. — Alma-Ata: Science, 1981. — 116 p.

UDC 662.75

Several Typical Coal Pyrolysis Technologies

Көмірдің пиролизінің кейбір типті технологиялары

Zhong Lin¹, Ma Feng-yun¹, Tateeva A.B.², Muratbekova A.A.², Zhou Qixiong¹, Liu Jingmei¹

¹Xinjiang University, Urumqi, China;

²Karaganda State University named after E.A.Buketov (E-mail: t.alma_61@mail.ru)

Көмірдің пиролиздеу технологиялары мәселелерінің бірі — белгілі технологиялар негізінде жартылай орын басу жолдарымен көмірді өңдеу. Мақалада болашақта көмірдің пиролиздеу технологиясы үздіксіз өндіріс болуы шарт және технологиялық басшылықта қарапайым, сонымен қатар энерготиімді және экологиялық таза — «жасыл» болуы керек.

Существующая проблема технологии пиролиза угля — извлечение путем частичного замещения на основе некоторых типичных технологий. Были сделаны выводы о том, что технология пиролиза угля в будущем должно подходить для широкого диапазона частиц угольного сырья, быть способным для непрерывного производства и быть простым в технологическом управлении, а также энергосберегающим и экологически чистым — «зеленым».

Introductions

Petroleum resources are shortage in China. According to the International Energy Agency by 2010, China's oil imports will reach 390 million barrels per day, 55 percent of China's total demand, by 2020, is as high as 80 % of oil will rely on imports. On the other hand, China's and Kazakhstan's coal resources are very rich, but by pyrolysis technology can produce not only high calorific value of solid fuel, provides the high calorific value of carbocoal to plant, on the other hand also can produce high-value tar and thermal gas. Therefore, the coal pyrolysis technology in China is more and more attentive.

Since the 1960s, the United States, Germany, Canada, Australia, China and other countries have made lots of technologies research and development of different degree of the coal pyrolysis and gasification technologies in low temperature. The transformation reactors mainly included the fixed/moving bed, rotating furnace, fluidized bed and entrained-flow bed. For the above four typical coal pyrolysis reactors, summarized the current process technology of coal pyrolysis and put forward the next stage of the development trend of the technology of coal pyrolysis.

1. Several typical coal pyrolysis technologies

1.1. LR coal pyrolysis technology

LR (Lurgi-Ruhrgas) technology developed by Lurgi and Ruhrgas companies is the method of coal pyrolysis with hot carrier used by hot carbocoal. The process is shown in figure 1. The raw coals, which are smashed into 0–20mm, entered the hopper by the raiser, again through the coal feeder and ducts and entered the pyrolysis reactor. The carbocoal produced partly as fuel and partly as carrier recycling [1]. Gas and coal tar went into the separation system. This process in the former Yugoslavia in 1963, has built production equipment factory production capacity for 1600t/d [2]. This process exchanged heat with the part circular carbocoal and coal and gas used in coal drying pyrolysis, so the whole process with high efficiency. But due to a cinder particles were brought into the tar, tar content of solid particles as high as 40 percent to 50 per-