

**Абдикаримова А.У.**, Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова, магистрант 1-го года обучения.

**Манатов Құрмет**, Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова, гр. ХТНВ-11, студент.

(Научный руководитель - к.х.н., доцент Муратбекова А.А.)

### **СОСТАВ СМОЛ ПОЛУКОКСОВАНИЯ УГЛЯ**

Полукоксование – процесс термической переработки твердого топлива (каменного угля, бурого угля и сланцев) без доступа воздуха до температур 500-600 °С. Для полукоксования используют преимущественно угли с высоким выходом летучих веществ, дающие большой выход первичной смолы. Выход первичной смолы и полукокса зависит от качества исходного сырья, конструкции и режима печей. Большая часть летучих веществ, выделяющихся в процессе низкотемпературного пиролиза, за исключением паров свободной влаги, образуется в самых горячих областях пластического слоя. Продуктами полукоксования являются полукокс, первичная смола, пирогенетическая вода и первичный газ. Продукты полукоксования - называются первичными, так как они не претерпевают далеко идущих процессов термического разложения.

Процесс проводят в специальных печах полукоксования. В зависимости от способа обогрева все существующие печи для полукоксования можно разделить на две группы: с внешним обогревом и с внутренним.

Полукокс - основной продукт процесса низкотемпературного пиролиза, твердый остаток составляющий до 90 % масс. от угля. Крупность полукокса зависит от крупности, прочности, термической устойчивости (изменения прочности, возникновения деформации и распада кусков на более мелкие при нагревании) исходного кускового материала углей, а также от технологии полукоксования (устройства печи и механических нагрузок в ней на куски угля, скорости подвода тепла, температуры.) Обычно в печах для полукоксования применяются угли крупностью 20-80 мм. Полукокс находит широкое применение.

Ассортимент товарной продукции, который может быть получен из смол термической переработки ископаемых углей, определяется химическим составом смол, который сильно отличается от состава смолы высокотемпературного коксования. Наибольшее влияние на состав смол коксования углей оказывает температура коксования. При высокотемпературном коксовании пары «первичной смолы», продукта термических превращений органической массы углей в интервале 400-600°С, подвергаются вторичным термическим реакциям в зоне высоких температур, которые в подсводовом пространстве камеры коксования достигают 900°С, и высокотемпературная каменноугольная смола состоит, в основном, из полициклических ароматических и гетероциклических соединений с широким диапазоном молекулярных масс, их метильных производных и содержит незначительное количество фенолов [1,2].

В условиях полукоксования при температурах до 700°С термическое воздействие на смолу значительно ниже, поэтому ее состав ближе к «первичной смоле» [3] и, на практике, смолы полукоксования используются преимущественно без какой-либо переработки в качестве низкокачественного топлива. В связи с большим объемом этих смол в Китае разрабатывается подход к получению из них высококачественных жидких топлив, аналогичных нефтяным, путем гидрирования.

Каменноугольная смола, полученная в процессах полукоксования (температура коксования 500-800°С), по строению и виду функциональных групп и структурных фрагментов очень схожа с органической массой угля, поскольку первичная каменноугольная смола подвергается минимальному термическому воздействию. Поэтому для этих смол характерно присутствие соединений в широком диапазоне молекулярных масс, относительно неустойчивых соединений с гетероатомами, с фенольными гидроксильными и двойными связями.

Расширенная характеристика смол процессов полукоксования приведена в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика смол процессов полукоксования

Показатели	Литературные ссылки							
	4	5	6	7	8	9	10	11
Уголь		Мало метаморфизированный	Каменный	Шубарколь	Бурый	Каменный	Каменный	Бурый
Температура коксования, °С	600-800	<800			Низкотемпер	Среднетемпер.	600	Низкотемпе
Выход смолы, %			Тяж. часть 85% от смолы		Фр.<360 °С *	Фр.<360°С *	*	43% До 380°С
Плотность, г/см <sup>3</sup> (20°С)	1,075	1,092	>1,0	1,071	0,998	1,0078	1,0442	1,15
Вязкость (50°С), мм <sup>2</sup> /с	21,81		14,10 мПа.с		13,71		14,29	
Зольность, %			0,15	0,11			0,173	0,52
Элементный состав, % мас								
С	0,97	83,40	81,54	91,1	83,91	84,86	83,42	81,0
Н	7,52	8,31	7,84	5,50	8,73	8,39	8,31	7,26
О	8,71	6,75	9,45	1,58	6,74	4,10		10,32
S	0,18	0,38	0,36	0,35	0,15	0,96	0,38	0,60
N	1,11	1,16	0,81	1,46	0,43	1,69	1,14	0,82
Нерастворимые в толуоле, %	1,14		0,96	1,3				
Нерастворимые в хинолине, %	0,28			0,2				
Пределы выкипания, °С								
П.к.	185			130	174	118	214	
10%	254			До 180°С 2,4%	245 (30%)	196	315 (30%)	
50%	385			180-230°С 19%	295	261	351	
90%	480			Выше 330°С 78,6%	331 (70%) 370 (90%)	306	414 (70%) 462 (90%)	
К.к					401		510	

\*) Фракции использованы для гидрообработки

Низкотемпературная смола содержит ароматические соединения, алканы, асфальтены и значительное количество фенолов.

Фенолы, присутствующие в химических продуктах высоко- и низкотемпературного коксования, значительно различаются как по количеству, так и по составу. Количество фенолов высокотемпературного коксования достигает 4% масс. от смолы [1], в суммарных фенолах преобладают фенол и его метильные гомологи: фенол 12-16%, крезолы 30-35%, ксиленолы 18-25%, высшие фенолы 30-35% [11].

Количество фенолов процессов низко- и среднетемпературного коксования достигает 40% и более от массы смолы, и они представлены гомологами фенола и нафтола с длинными боковыми цепями и метильными заместителями.

При полукоксовании Черемховских углей выход смолы составлял 8-9% масс. на сухую шихту. Плотность смолы 999-1058 кг/м<sup>3</sup> и она содержит 1,9-2,9 % масс. азотсодержащих соединений и 20-33% масс. фенолов [12]. Фенолы имели следующий состав, % масс.:

Фенол 3,6

О-Крезол	18,1
М-Крезол	15,7
П-Крезол	13,2
Ксиленолы	32,0
Высшие фенолы	12,3

При полукоксовании угля на Ленинск-Кузнецком заводе содержание фенолов во фракциях следующее, % масс.

	Бензин-лигроиновая	Керосиновая	Смесь
Фенол	21,2	0,9	11,85
О-Крезол	13,4	4,5	9,35
М-Крезол	1,4	2,0	1,67
П-Крезол	6,4	9,0	7,65
1,3,5 Ксиленол	10,3	12,0	11,20

В последние годы глубокие исследования состава низкотемпературных смол с использованием методов экстракции, жидкостной и газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрией выполнены в Китае [13-16], что связано с необходимостью разработки направлений утилизации больших количеств смол, производимых на установках низкотемпературной карбонизации углей. Общее производство низкотемпературной каменноугольной смолы в Китае составляет более 6 млн. тонн/год [17].

Особое внимание в этих исследованиях уделялось методам выделения и исследованию состава фенолов. Содержание фенолов в низкотемпературных смолах выше одной трети [14]. Фенолы являются ценным химическим сырьем, в то же время они обладают коррозионной активностью и являются вредными веществами в процессах гидрогенизации дистиллятных фракций низкотемпературных смол [15,17] и при использовании смолы полукоксования или ее легких фракций в качестве жидкого топлива. Поэтому выделение фенолов является основной задачей для утилизации низкотемпературной смолы [16].

Работа выполнена в рамках научно-исследовательской темы 647-Х-19 «Переработка каменноугольной смолы среднетемпературного пиролиза образующийся в коксохимическом цехе АО Шубарколь Комир».

#### Литература:

1. Гоголева Т.Я., Шустиков В.И. Химия и технология переработки каменноугольной смолы /– М.: Металлургия.1992 г. – 256 с.
2. Чистяков А.Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол. Челябинск. Металлургия. Челябинское отделение. 1990 г. – 160 с.
3. Отчет по НИР «Исследование смолы полукоксования ТОО Сары-Арка Спецкокс и разработка рекомендаций по ее переработке с получением товарной продукции». ФГУП ВУХИН. Екатеринбург. – 2007г.
4. T. Si et al. Control of pollutants in the combustion of biomass pellets prepared with coal tar residues as a binder // *Fuel*. 208. (2017) 439–446.
5. Хохлова Г.П., Шишляникова Н.Ю., Патраков Ю.Ф. Возможности получения углеродных сорбентов на основе композиций древесных отходов и смолообразных продуктов углепереработки. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2005. 13. № 1. С. 103-110.
6. D. Wang et.al Integrated process of coal tar upgrading and in-situ reduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//*Fuel Processing Technology* 191 (2019) 20–28.
7. Гудун К.А., Ма Фэн Юн. Гидрогенизация модельной смеси антрацена с бензотиофеном // *Химия твердого топлива*. – 2010. – №2. – С. 56-59.
8. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. М.: МГУ, 2003. – 550 с.
9. Калечиц И.В. Моделирование ожигания угля. М: ИВТАН, 1999. – 229 с.
10. Кричко А.А. Состояние и перспективы производства жидкого топлива из угля. М.: ЦНИИЭИуголь, 1981. – 48 с.
11. Гудун К.А., Ма Фэн Юн. Гидрогенизация модельной смеси антрацена с бензотиофеном // *Химия твердого топлива*. – 2010. №2. – С. 56-59.
12. Г. Д. Харлампович, Г.А. Шуб, В.В. Московских и др. Состав фенольного сырья коксохимических и полукоксовых заводов Востока СССР. Сб. Химические продукты коксования углей. Вып.1V. ВУХИН. Свердловск.1967г.
13. M. Sun et al. GC–MS andTG-FTIR study of petroleum ether extract and residue from low temperature coal tar // *Energy and Fuels* 25 (2011) 1140–1145.
14. 6. R.C. Wang et al. Extraction and GC–MS analysis of phenolic compounds in low temperature coal tar from northern Shaanxi // *Journal of China Coal Society* 36 (2011) 664–669.

15. M.Sun et al. Separation and GC–MS analysis of Shanbei low temperature coal tar // Petrochemical Technology.40 (2011) 667–672.
16. Sun et al. Controlled separation of low temperature coal tar based on solvent extraction–column chromatography // Fuel Processing Technology V.136, August 2015. Pages 41-49.
17. M.Niu et al. Effect of Dephenolization on Low-Temperature Coal Tar Hydrogenation To Produce Fuel Oil // Energy Fuels, 2016, 30 (12), pp 10215–1022.

**Әбілғазы Ж.М.**, академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, математика және ақпараттық технологиялар факультеті, М-301 тобы, студент  
(*Ғылыми жетекшісі – ф.-м..ғ.к., доцент Ахманова Д.М.*)

### **МАТЕМАТИКАЛЫҚ САУАТТЫЛЫҚ ТАПСЫРМАЛАРЫН МАТЕМАТИКАДАН СЫНЫПТАН ТЫС ЖҰМЫСТАРДА ОРЫНДАУ ӘДІСТЕМЕСІ**

Білім беру саласында қай уақытта да мектеп мұғалімінің алдында тұрған маңызды, жауапты міндеттің бірі - оқушыға тиянақты білім беру. Ол үшін мектеп мұғалімдері оқытудың қолданылған немесе қолдануға ұсынылған әдіс-тәсілдерді өз тәжірибесіне сүйене отырып тиімді түрін таңдап алуға міндетті.

Оқытудың тиімділігіне, жастардың өзіндік өмірге дайындығын түбегейлі жақсартуға қойылатын талаптардың өсуіне байланысты математика пәнінен сыныптан тыс жұмыс ерекше өзектілікке ие бола бастады. Қазіргі кезде оқыту мен тәрбие беру үдерісінде дәстүрлі оқытумен қатар жүретін сыныптан тыс жұмыстардың орны ерекше.

Күнделікті оқу мен сыныптан тыс сабақтар арасындағы байланысты дәйекті жүзеге асыру белгілі бір табыстарға жетуге мүмкіндік береді. Оқушылар өздеріне ұсынылған жаңа, бұрын кездеспеген тапсырмаларды өздері қолданбаған тәсілмен шешкенде олардың бойында талпыныс оянады. Оқушылар мұғалімнің өзі қарастырмаған шешім жолын іздеуге талаптануы мүмкін. Әрбір педагог ұмтылуға тиіс мақсат ол оқушының уақыт өте келе мұғалімнен асып кететіндей оқуды үйренуі. Осы тұжырым басты ұстаным болса, математикадан сыныптан тыс жұмыстар өз нәтижесін береді.

Математикадан жүргізілетін сыныптан тыс жұмыс түрлері тұрақты түрде жүргізілетін және уақытша болып бөлінеді. Тұрақты түріне математикалық үйірмелерді, шығармашылық топтарды жатқызамыз, ал олар өз кезегінде жас математик мектебі, математикалық конференция, оқушылардың ғылыми математикалық бірлестігі т.б. болып жұмыс істейді. Ал уақытша болып математикалық кездесулер, математикалық олимпиада, математикалық тапқырлар клубы т.б. ұйымдастырылады. Жалпы алғанда математикадан сыныптан тыс жұмыстар мектепшілік және мектептен тыс болып екіге бөлінеді (сурет 1).



1 сурет. Математикадан сыныптан тыс жұмыс түрлері

Мектепшілік математикадан сыныптан тыс жұмыстар оқушылармен тұрақты түрде, бекітілген кесте бойынша, алдын-ала жоспарланған тақырыпта оқу жылы бойында жүреді. Ал мектептен тыс жүргізілетін сыныптан тыс жұмыстар ол бір немесе бірнеше рет мектеп жоспарынан тыс, жетекшілігі де мектеп мұғалімінен өзге болатын сыныптан тыс жұмыс болып