

Таким образом, анализ результатов показывает возможность стабилизации коллоидных частиц платины в объеме сетки гидрогеля. Полученные гидрогели являются стимулчувствительными (рН, ионная сила раствора, состав растворителя). Процесс диффузии воды внутрь гидрогеля подчиняется закону Фика.

## References

1. *Tatykhanova G.S., Arinov B.Zh. et al.* Design of hybrid nanocomposites based on silica nanoparticles and synthetic polyelectrolytes // Abstr. of the III International Scientific Conference «Modern tendencies of development of science in Central Asia». — Almaty, September 28–29, 2007. — P. 164.
2. *Tatykhanova G.S., Arinov B.Zh. et al.* Design of hybrid nanocomposites based on silica nanoparticles and synthetic polyelectrolytes // «Kachak» science-technical societies letter. — 2007. — № 17. — P. 235–236.
3. *Hussain I., Brust M. et al.* Preparation of Acrylate-Stabilized Gold and Silver Hydrosols and Gold-Polymer Composite Films // Langmuir. — 2003. — Vol. 19. — P. 243–247.
4. *Musabaeva B.Kh.* Physico-chemical characteristics of polyakrylamid hydrogels containing polymer protected nanoparticles of gold // Vestnik SGU named after Shakarim. — 2009. — № 2. — P. 135–138.
5. *Kim B., Flamme K.L., Peppas N.A.* Dynamic swelling behavior of pH-sensitive anionic hydrogels used for protein delivery // J. Appl. Polym. Sci. — 2003. — Vol. 89. — P. 1606–1613.
6. *Pomogaylo A.D.* Polymer-immobilized nanosized and clusterparticles of the metals // Uspekhi khimii. — 1997. — № 66(8). — P. 750–791.
7. *Peppas P., Rivas B.L. et al.* Water soluble polymer-metal ion interactions // Progr. Polym. Sci. — 2003. — Vol. 18. — P. 173–208.

ӨЖ 662.62.54.116

## Көмірдің термиялық деструкциясына минералды қоспалардың әсері

### Influence of mineral impurities on thermal degradation of coals

Мамраева К.М.<sup>1</sup>, Молдыбаев А.Б.<sup>2</sup>, Шащанова Р.Б.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті (E-mail: kargu\_chem@ksu.kz);

<sup>2</sup>«ҚР Органикалық синтез және көмірхимиясы институты» ЖШС, Қарағанды

Для установления характера превращения углей в процессах гидрогенизации важное место занимает исследование процессов, протекающих при их термической переработке, на основе данных физико-химических методов анализа. Для идентификации существующих и разработки новых способов переработки углей с целью получения газообразного и жидкого топлива необходимы данные о закономерностях разложения угольной массы в различных условиях. С этой целью изучено влияние минеральных компонентов на термическую деструкцию угля Шубаркольского месторождения. Присутствующие в составе угля глинистые минералы оказывают крекирующие действия, тем самым увеличивая глубину превращения сырья.

For an establishment of character of metamorphosis of coal in hydrogenation processes the important place occupies research of the processes proceeding at their thermal processing on the basis of data of physical and chemical analysis methods. Data about regularity of coal mass decomposition in various conditions is necessary for identification existing and working out of new processing methods of coals to obtaining of gaseous and liquid fuel. Influence of mineral components on thermal destruction of coal of the Shubarkol deposit is studied. Present at composition of coal clay minerals render cracking actions, thereby increasing conversion of raw materials.

Қазақстанда энергетикалық аз күкіртті, фосфоры төмен көмірдің мол қоры бар, ол химиялық өнімдерді алу үшін технологиялық шикізат ретінде пайданылады. Көмірдің қоры көп болғандықтан, оны синтетикалық газ тәрізді, сұйық және қатты отындар өндірісінде келешегі мол шикізат ретінде қарастыруға болады. Сондықтан көмірді жоғары кәсіби деңгейде қолдану үшін оның химиялық құрамын, құрылысын, физика-химиялық және техникалық қасиеттерін білу қажет.

Шұбаркөл тас көмір кен орны Тенгіс ауданында және үш көмір горизонтында орналасқан: жоғары, орта, төменгі. Көмірдің ең көп кездескен негізгі массасы жоғары горизонтта анықталған. Оның термиялық деструкция механизмін авторлар [1–8] әдебиетте қарастырған. Қыздырудың оңтайлы кестесі таңдалды. 470–482 °C температура аралығында деструкция процесі жедел өтеді. Ұшқыш заттар 434–450 °C температура аралығында бөліне бастайды. Көмірдің пластикалық массасынан туынды газ бөліну айналымы 530–600 °C аралығында байқалады.

Көмір қазбаларындағы органикалық заттар олардың физика-химиялық қасиеттерінің негізгі факторы болып табылады. Көмірдің минералды бөлігі инертті қоспа емес және көп жағдайда көмірді өңдеген кезде ықпал етеді. Көмірдің минералды бөлігі кокс түзуге әсер етеді, минерал қоспаның саны мен құрамы жағу құрылғының жануы әдісіне, конструкциясына тәуелді [1].

Кейбір минералды заттардың көмірдің термиялық деструкция процесінде катализатордың рөлін атқаратыны белгілі болды. Көмірді қолдану үшін көмірдің сапасын бағалау керек. Ол үшін минералды қоспалар және органикалық заттарды зерттеу негізінде жүзеге асуы мүмкін. Минералды заттар көмірді өңдегенде әсер етеді. Қазіргі кезде көмірді зерттеу әдістері жеткіліксіз [2].

Мақалада Шұбаркөл кен орны көмірдің жекелеген сапалық сипаттамалары мен күлділік арасындағы тәуелділік мемлекеттік стандарттар негізінде зерттелді. Көмірлердің петрографиялық құрамында витринит тобы, оның ішінде каолинит топшасы басым. Витринит — көмірдегі құрылымсыз гелифицирленген тығыз негізгі масса, ал басқалары — микрокомпоненттер мен минералды қосындылар. Каолинит эластикалық қасиетін жоғалтқан, қалдық деформацияға ие емес сынғыш компонент болып табылады. Шұбаркөл кен орындағы көмірді кокстеу және деструкция арқылы сұйық өнімді бөліп алу өте актуалды болып табылады.

Жұмыстың мақсаты:

- көмірдің термиялық ыдырау механизмін қарастыру;
- көмірдің термиялық өңдеудегі қатты заттарға, сапасына алдын ала баға беру;
- минералды қоспалардың құрамы және олардың көмірдің физика-химиялық қасиетіне әсерін зерттеу.

Алдын ала бағалау үшін әр түрлі мақсатта Шұбаркөл көмірінен жартылай кокс — кокстың екі көмір сынамасының келесі қасиеттері айқындалды:

1-сынама	50–100 мм класы	$W^2 = 12,8 \%$	$A^d = 10,8 \%$
2-сынама	6–50 мм класы	$W^2 = 13,2 \%$	$A^d = 5,5 \%$

Термоөндеудегі соңғы температураның ықпалын бағалау үшін (жартылай кокстегі) лабораториялық жағдайда 1 кг салмақтағы сынаманы металдан жасалған ретортада град/мин жылдамдықта 500 °C; 700 °C және 900 °C дейінгі температура аралығына қыздырып, тәжірибе жасалды. Соңғы температурада 20 мин ұсталды. Содан кейін реторта пештен шығарып суытылды.

Сынама таза көмірден, тау жынысынан, сланецтан тұрады. Нәтиже сенімді болу үшін термоөңделген көмірді, сынаманы салыстырмалы аз мөлшерде қолмен сұрыптап алады, кокстеуге тек көмір кесектері ғана алынды. Ұқыпты ұсақталған 50–100 мм класс өкілдері алынып, тәжірибе үшін 7 мм жоғары класс өкілдері алынады. Қыздыру және пиролиз процесі кезінде ұзын жалынды көмір пластикалық күйге өтпейді және бірікпейді.

Нәтижесінде көмір кесектерінде жарық пайда болады. Жарықтарға аз ғана физикалық әсер еткенде ірі кесектер одан әрі ұсақталады. 50–100 мм класына тең мөлшерде 40 мм, 25–40 мм және 13–25 мм класына және бірдей мөлшерде (8,6–9,0) класына 7–13 мм және 7 мм аз мөлшерде бөлшектетеді. 6–50 мм класын кокстеген кезде коксте ірі кесектер толығымен жойылады (> 40 мм) және 10,8 % 7 мм аз класы түзіледі. 1-кестеде жартылай кокстың гранула құрамының нәтижелері келтірілді.

Кокстеудің температурасын жоғарлатқан кезде пиролиз процесі жүреді, ұшқыш заттар қабатта азаяды, тығыздығы үлкейеді және жартылай кокс — кокстың беріктігі артады. Электр кедергісінің үлесі азаяды, 1050 °C температурада реакцияға қабілеттілік денгейі 7,8–9,3 мл/г аралығында.

Кокстың реакцияға қабілеттілік көрсеткіші қарапайым тас көмір-коксіне қарағанда 12–15 есе жоғары. Электркедергісінің үлесі де жоғары: 900 °C-та алынған кокс 2–2,6 есе, 700 °C-та кокс 1,8·10–2,0·10 тең. Бұл мәліметтердің барлығы Шұбаркөл көмірі коксінің жоғары сапалығын көрсетеді, яғни, электртермиялық өндерісте қолданылатын тотықтырғыш ретінде пайдалануға болады.

## Жартылай кокстың гранула құрамының нәтижелері

Термоөңдеу температурасы, °С	Кластар, мм				
	> 40	25–40	13–25	7–13	7
1. Алынған класс					
50–100 мм	57,1	30,7	9,4	2,8	–
500	48,1	28,1	15,5	4,4	3,3
700	26,1	44,3	18,5	6,8	4,3
900	28,3	29,1	25,0	8,6	9,0
2. Алынған класс					
6–50 мм	5,2	27,9	40,4	26,5	–
500	–	28,8	36,9	24,6	9,7
700	–	32,4	34,1	25,5	8,0
900	–	20,5	36,9	31,8	10,8

Фосфордың мөлшері аз. Кейбір сынамада тіпті табылмаған. Бұл қасиетті феррокорытпа (темірдің өзге бір элементпен қорытпасының) өндірісінде арнайы коксті тотықтырғыш ретінде қолдануға болады. Зерттелген көмірдегі кокстың беріктілігі жайлы ақпарат төменде берілген. Бірақ бұл өзін жақсы тотықтырғыш ретінде көрсеткен, жартылай кокстың денгейінде, бұл жағдай арнайы коксты де осы мақсатта қолдануға кедергі келтірмеуі керек. Термиялық өңделген қатты өнімнің қасиеті 50–100 мм және 6–50 мм кластарының екі көрсеткіштей ғана айырмашылығы бар: ірілігі және күлділігі, 6–50 мм класының күлділігі төмен: 6,2–9,2 % тең, керісінде — 12,6–17,8 % жоғары.

Ұзын жалынды көмірден арнайы кокс алуға болады, электртермиялық процестерде тотықтырғыш ретінде қолданады. Бұл бағытта әрі қарай зерттеулер жүргізілуі қажет. [3]-те қоныр көмірдің термиялық өзгерісі дериватографиялық, элементтік, рентгеноқұрылымдық және ЭПР-спектроскопиялық талдау арқылы зерттелді. Төменгі молекулалық өнімдерді түзумен қатар, күрделі өзгерістер нәтижесінде көмірдің ұшпайтын қалдықтары түзіледі. Көміртегінің мөлшері 160–300 °С температура аралығында азаяды.

Көмірдің 100–200 °С температура аралығындағы термиялық деструкциясының негізгі өнімі пирогенетикалық су болып табылады [4]. Екінші кезеңде (160–360 °С) ОМК оттегімен байытылады. Қатты қалдықтың органикалық массасынан 360–480 °С оттегі, көміртегі, сутегі бөлінеді. Ең аз қатысында Н/С 420 °С ароматты емес көмірсутектердің бөлінетіні көрсетіледі. Төртінші кезеңде салыстырмалы жоғары жылдымдықта қатты фазадан сутегі бөлініп шығады [5], сағатына 9–10 % тең, нәтижесінде шайыр бөлінеді. 470–482 °С температура аралығында максимум ұшқыш заттардың бөлінетіні [6] авторлармен белгіленді. Эндоэсердің максимумнан кейін ДТА қисығы лезде жоғары жартылай кокс түзілу температурасына дейін көтеріледі. Осы температура 487–505 °С-қа дейін болады. 530–600 °С температура аймағындағы эндотермиялық эсер екіншілік газ бөлінуімен түсіндіріледі [7].

[8] жұмыстың авторлары сланец деструкциясын инертті ортада зерттеді. Қыздыру сатысында ылғал бөлінеді. Бұл процесс 120 °С температурада аяқталады. Ұшқыш заттардың 120–250 °С температура аралығында шығымының азаюы органикалық заттардың негізгі құрылымының деструкциясының басталмағанын күәландырады. 520 °С жоғары температурада кокстелу және минералды компоненттердің ыдырауы байқалады. Әдеби мәлеметтерді талдаған кезде, көмірдің термиялық деструкциясына минералды қоспаларды қолдану жайында мәліметтер кездеспейді.

Көптен бері көмірді өңдеу мәселелері зерттеушілердің назарын аударуда. Бұл жағдай көмір қорының басқа қазбаларға қарағанда жағдайының жоғарылығымен және жер қойнауындағы газ бен мұнайдың азаюына байланысты. Қазіргі кезде өндірісте көмір өнімінің үздіксіз және экономикалық тиімді қолдану әдісінің жоқтығына байланысты. Әрине, бұл көмірдің құрамы мен құрылысының ерекшелігімен түсіндіріледі. Сол себепті көмірдің химиялық өңдеу сұрақтары әрқашан өзекті болып табылады.

Көмірді химиялық өңдеу түрлі деструктивті процесс секілді өтеді. Бұлардың ішіндегі ең перспективті тотығу/тотықсыздану деструкциясы, жеке түрі ретінде көмірді кокстеу процесі болып табылады. Жылдан жылға әр түрлі өндіріс саласында химиялық шикізат ретінде қолданылатын кокстың жетіспеушілігіне байланысты көмірді кокстеу мәселесі актуалды болып есептелінеді. Көмірді кокстеу процесінде көп мөлшерде кокс газы мен кокс шайыры бөлінеді. Бұл өнімдердің мөлшері термиялық деструкция процесінің нәтижесіне тәуелді және көмірдің қасиетіне байланысты. Шұбаркөл кен орын-

дағы көмірді кокстеу процесі кезінде пайдаланылған көмірдің үлгісіне байланысты 1100 °С-та 6,0–11,8 % шайыр және 315–338 кг/нм<sup>3</sup> газ бөлінеді.

Кокстелінген газ құрамы:

- 14–18 % метан;
- 59 %-ке дейін сутегі;
- 13,5 % дейін көміртегі оксиді;
- 0,4–0,6 % күкіртсутегінен тұрады.

Бұл газды күкірттен тазартқаннан кейін энергия көзі ретінде пайдалануға болады.

Құрамында 50 % дейін сутегі бар газды күкірттен терең тазарту арқылы Фишер–Тропш синтезінде шикізат ретінде бұдан сұйық синтетикалық жанармай және басқа да химиялық өнімдер алуға болады. Бензол — жеңіл көмірсутегі, фенол, бетон н/в қолды өңдеу өндірісінде қолданылатын пластификатор, көмірдің ұсақ флотациясы кезіндегі флотореагент, лак пен бояу өндірісінде еріткіш алу кезінде шикізат ретінде құнды өнім кокстелінген шайыр болып табылады.

Кокс өнімдерінің газды фазаларын зерттеу жоғары температурада кокстеу процесінің негізгі өнімдері кокстелінген газ, пирогенетикалық су, нафталин, аммиак, күкіртсутек, бензол көмірсутектері және шайыр болып табылады.

Орта есеппен газ камерасынан шыққан бу және газ тәрізді кокс өнімдерінің қоспасы келесі химиялық өнімдердің мөлшерінде (г/м<sup>3</sup>) 2-кестеде келтірілген.

2 - кесте

#### Бу және газ тәрізді кокс өнімдерінің қоспасы

Су буы пирогенетикалық және ылғалды шихта	250–450
Шайыр буы	80–150
Бензолды көмірсутегі	30–40
Аммиак	8–13
Нафталин	10-ға дейін
Күкіртсутек	6–40
Циансутек	0,5–2,5

Коксты газ құрамына күкірткөміртегі, тиофен және оның гомологтары, 0,4–0,6 г/м<sup>3</sup> дейін жеңіл пиридин негіздерінен фенол, антрацен және басқа өнімдер кіреді. Кокс газын өндеген кезде цехтағы құрылғыда сұйық кокстеу өнімдері бөлінеді, одан таза кокс газын алады. Отын құрамынан (к.ж.) конденсацияланбаған компоненттер (сутегі, көміртегінің оксиді мен диоксиді, азот және т.б.) және күкіртсутек, қанықпаған көмірсутектер, азот оксидтері т.б. қалдық заттар бөлінеді.

#### Reference

1. Saranchuk V.I., Butuzova L.F., Isaeva L.N. Thermochemical of metamorphosis at separate stages of process of thermal-oxidative degradation of brown coal // CSC. — 2002. — № 6. — P. 34–40.
2. Rushev D.D. // CSC. — 2003. — № 5. — P. 25–30.
3. Sklyar M.G. Physical and chemical bases of sintering of coals. — M.: Metallurgy, 1984. — 200 p.
4. Krypina S.M., Kovalev K.E. et al. Research of thermal decomposition of combustible slates // CSC. — 2003. — № 4. — P. 16–21.
5. Simonov V.V., Isaeva L.N., Shendrik T.G. Influence of chemical features of coals of the Western Donbass on their metamorphosis at thermal degradation // CSC. — 2001. — № 2. — P. 24–30.
6. Petrakov J.F., Denisov S.V. Kinetic the analysis of process of thermal dissolution barkassky coal // CSC. — 1991. — P. 103–106.
7. Gvozdareva E.J., Rogajlin M.I., Tsikarev D.A. Research of thermal degradation of coals methods IGI-DMeT and derivatography // CSC. — 1988. — № 5. — P. 97–100.
8. Lipovich V.G., Kalabin G.A., Kalechits I.V. Chemistry and coal processing. — M.: Chemistry, 1989. — 336 p.