

К.М.Мамраева, Р.Б.Шащанова

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

## Көмірдің термодырауына минералды қоспалардың әсері

Органикалық шикізаттың басқа түрлерімен салыстырғанда көмірдің қоры көп болғандықтан, оны синтетикалық газ тәрізді, сұйық және қатты отындар өндірісінде мол шикізат ретінде қарастыруға болады. Сонымен бірге әр түрлі химиялық заттармен композициондық материалдар алуда маңызы өте зор. Өйткені көмірдің құрамында әр түрлі мақсаттарда қолданылатын дайын өнімдердің бірқатары бар. Сондықтан көмірді жоғары кәсіби деңгейде қолдану үшін оның химиялық құрамын, құрылымының физикалық, химиялық, техникалық қасиеттерін білу қажет. Шұбаркөл кен орны көмірдің жекелеген сапалық сипаттамалары мен күлділік арасындағы тәуелділік мемлекеттік стандарттар негізінде зерттелді.

*Кілт сөздер:* шикізат, көмір, деструкция, зерттеу, салмақ, температура.

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. Мақалада Шұбаркөл кен орны көмірдің жекелеген сапалық сипаттамалары мен күлділік арасындағы тәуелділік мемлекеттік стандарттар негізінде зерттелді. Ол көмірлердің петрографиялық құрамында витринит тобы, оның каолинит топшасы басым.

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

Минералды қоспалар ретінде металлургия өндірісінің қалдықтары — натрий карбонаты, феррофосфор, феррохром, пирит және пирротин алынады. Көмір қазбаларындағы органикалық заттар олардың физика-химиялық қасиеттерінің негізгі факторы болып табылады. Көмірдің минералды бөлігі инертті қоспа емес және көп жағдайда көмірді өңдеген кезде ықпалы зор. Көмірдің минералды бөлігі кокс түзуге әсер етеді, минерал қоспаның санымен құрамы жағу құрылымының 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 өндегенде әсер етеді. Қазіргі кезде көмірді зерттеу әдістері жеткіліксіз [2].

Органикалық шикізаттан басқа түрлерімен салыстырғанда көмірдің қоры көп болғандықтан, оны синтетикалық газ тәрізді, сұйық және қатты отындар өндірісінде келешегі мол шикізат ретінде қарастыруға болады. Сонымен бірге әр түрлі химиялық заттармен композициондық материалдар алуда маңызы өте зор. Өйткені көмірдің құрамында әр түрлі мақсаттарда қолданылатын дайын өнімдердің бірқатары бар. Сондықтан көмірді жоғары деңгейде қолдану үшін оның химиялық құрамын, құрылымын физикалық, химиялық, техникалық қасиеттерін білу қажет.

Жұмыста Шұбаркөл кен орны көмірдің жекелеген сапалық сипаттамалары мен күлділік арасындағы тәуелділік мемлекеттік стандарттар негізінде зерттелді. Зерттелген көмірлердің петрографиялық құрамында витринит тобы, оның 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 өзекті болып табылады.

Жұмыстың мақсаты:

- көмірдің термиялық ыдырау механизмін қарастыру;
- көмірдің термиялық өңдеудегі қатты заттарға сапасын алдын ала баға беруі;
- минералды қоспалардың құрамын және олардың көмірдің физика-химиялық қасиетіне әсерін зерттеу.

Алдын ала бағалау үшін әр түрлі мақсатта Шұбаркөл көмірінен жартылай кокс — кокстың екі көмір сынамасына келесі сипаттама берілді:

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

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

Сынама таза көмірден, тау жынысынан, сланцтан тұрады. Нәтиже сенімді болу үшін термоөңделген көмірді, сынаманы салыстырмалы аз мөлшерде қолмен сұрыптап алынды, кокстеуге тек көмір кесектері ғана алынды.

Ұқыпты ұсақталған 50–100 мм класс өкілдері алынды, тәжірибе үшін 7 мм жоғары класс өкілдері іріктелді. Көмір мен жартылай кокстың гранула құрамының нәтижелері төменде көрсетілген. 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 бөлшек-тетеді. 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 °С температурада реакцияға қабілеттілік деңгейі 7,8–9,3 мл/г аралығында болады.

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

Фосфордың мөлшері аз. Кейбір сынамада тіпті табылмаған. Бұл қасиетті феррокорытпаны (темірдің өзге бір элемент пен қорытпасының) өндірісінде арнайы коксты тотықтырғыш ретінде қолдануға болады (1-кесте):

1 - кесте

#### 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

Зерттелген көмірдегі кокстың беріктілігі төмен. Бірақ бұл өзін жақсы тотықтырғыш ретінде жақсы қырынан көрсеткен жартылай коксының 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 айрмашылығы 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, электротермиялық процестерде тотықтырғыш ретінде қолданады. Бұл бағытта әрі қарай зерттеулер жүргізілуі керек. [3] жұмыста қоңыр көмірдің термиялық өзгерісін дериватографиялық, элементтік, рентгеноқұрылымдылық және ЭПР-спектроскопиялық талдау арқылы зерттелді. Төменгі молекулалық өнімдерді ұзумен 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 катысында Н/С 420 °С ароматты емес көмірсутектердің бөлінетіні көрсетіледі. Төртінші кезеңде салыстырмалы жоғары жылдамдықта қатты фазадан сутегі бөлініп шығады [5], сағатына 9–10 % тең, нәтижесінде шайыр бөлінеді. 470–482 °С температура аралығында максимум ұшқыш заттардың бөлінетіні авторлармен [6] белгіленді. Эндосердің максимумнан кейін ДТА қисығы лезде жоғары жартылай кокс түзілу температурасына дейін көтеріледі. Осы температура 487–505 °С-ка дейін болады. 530–600 °С температура аймағындағы эндотермиялық әсер екіншілік газ бөлінуімен түсіндіріледі [7].

[8] авторлары сланц 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 куәландырады.

520 °С жоғары температурада кокстелу және минералды компоненттердің ыдырауы байқалады.

Әдеби мәліметтерді талдаған кезде, көмірдің термиялық деструкциясына минералды қоспаларды қолдану жайында мәліметтер кездеспейді.

Көптеген көмірді өңдеу мәселелері зерттеушілердің назарын аударуда. Бұл жағдай көмір ресурсының, басқа қазбаларға қарағанда, жағдайының жоғарылығымен және жер қойнауындағы газ бен мұнайдың азаюына байланысты.

Қазіргі кезде өндірісте көмір өнімінің үздіксіз және экономикалық эффективті қолдану әдісінің жоқтығына байланысты. Әрине, бұл көмірдің құрамымен құрылысының ерекшелігімен түсіндіріледі.

Сол себепті көмірдің химиялық өңдеу сұрақтары әрқашан өзекті.

Көмірді химиялық өңдеу түрлі деструктивті процесс секілді өтеді. Бұлардың ішіндегі болашағы бар тотығу тотықсыздану деструкция, жеке түрі ретінде көмірді кокстеу процесі болып табылады. Жылдан жылға әр түрлі өндіріс саласында химиялық шикізат ретінде қолданылатын кокстың жетіспеушілігіне байланысты көмірді кокстеу мәселесі көкейкесті болып есептеледі. 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 орындағы 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 % күкіртсутегіден тұрады.

Бұл газды күкірттен тазартқаннан кейін процесіндегі 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, күкірт, сутек, бензол көмірсутектері және шайыр.

Орта есеппен газ камерасынан шыққан бу және газ тәрізді кокс өнімдерінің қоспасы, келесі химиялық өнімдердің мөлшерінде, г/м<sup>3</sup>, болады (2-кесте):

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 өнімдері кіреді. Кокс газын өңдеген кезде цехтағы құрылғыда сұйық кокстеу өнімдері бөлінеді, одан таза кокс газын алады.

Отын құрамы (қ.ж.) конденсацияланбаған компоненттер (сутегі, көміртегінің оксиді мен диоксиді, азот және т.б.) және күкіртсутек, қанықпаған көмірсутектер, азот оксидтері т.б. қалдық заттар бөлінеді. Зерттеу барысында көмірдің деструкциясына пирит қоспалары оң ықпал етеді, көмірдің қарқынды ыдырауы 30 °С төмендейді.

**Әдебиеттер тізімі**

- 1 Саранчук В.И., Бутозова Л.Ф., Исаева Л.Н. Термохимические превращения на отдельных стадиях процесса термоокислительной деструкции бурого угля // ХТТ. — 2002. — № 6. — С. 34–40.
- 2 Русчев Д.Д. // ХТТ. — 2003. — № 5. — С. 25–30.
- 3 Скляр М.Г. Физико-химические основы спекания углей. — М.: Металлургия, 1984. — 200 с.
- 4 Крытина С.М., Ковалев К.Е., Саранчук В.И., Исаева Л.Н. Исследование термического разложения горючих сланцев // ХТТ. — 2003. — № 4. — С. 16–21.
- 5 Симонова В.В., Исаева Л.Н., Шендрик Т.Г. Влияние химических особенностей углей Западного Донбасса на их превращения при термодеструкции // ХТТ. — 2001. — № 2. — С. 24–30.
- 6 Мамраева К.М., Молдыбаев А.Б. Комплексная химическая переработка углей Казахстана // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Химия. — 2009. — № 4. — С. 73–78.
- 7 Мамраева К.М., Молдыбаев А.Б., Шацанова Р.Б. Получение и применение продуктов комплексной химической переработки углей Казахстана // Наука и ее роль в современном мире: Материалы Междунар. науч.-практ. конф. — Караганда, 2010. — С. 308–311.
- 8 Крапчин И.П., Кузьмина Т.И. Экономическая оценка эффективности технологий производства газа и брикетированного топлива из углей // ХТТ. — 2012. — С. 69–73.

К.М.Мамраева, Р.Б.Шацанова

**Влияние минеральных примесей на термодеструкцию углей**

Для установления характера превращения угля 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.

К.М.Мамраева, Р.Б.Щацанова

### **Influence of mineral impurities on thermo degradation of coals**

For an establishment of character of transformation of coal in hydrogenization processes the important place occupies research of the processes proceeding at their thermal processing on the basis of given physical and chemical methods of the analysis. Data is necessary for identification existing and working out of new ways of processing of coals for the purpose of reception of gaseous and liquid fuel about laws of decomposition of coal weight in various conditions. Influence of mineral components on thermal destruction of coal of the Shubarkol deposit is with that end in view studied. Present at coal structure clay minerals render cracking actions, thereby increasing depth of transformation of raw materials.

#### References

- 1 Saranchuk V.I., Butuzova L.F., Isaeva L.N. *ChSS*, 2002, 6, p. 34–40.
- 2 Rushev D.D. *ChSS*, 2003, 5, p. 25–30.
- 3 Sklyar M.G. *Physical and chemical bases of sintering of coals*, Moscow: Metallurgy, 1984, 200 p.
- 4 Krypina S.M., Kovalev K.E., Saranchuk V.I., Isaeva L.N. *ChSS*, 2003, 4, p. 16–21.
- 5 Simonova V.V., Isaeva L.N., Shendrik T.G. *ChSS*, 2001, 2, p. 24–30.
- 6 Mamraeva K.M., Moldybaev A.B. *Bull. of the Karaganda Univ., Ser. Chemistry*, 2009, 4, p. 73–78.
- 7 Mamraeva K.M., Moldybaev A.B., Shashchanova R.B. *The science and its role in a modern kind*, Mater. International Scientific-practical conf., Karaganda, 2010, p. 308–311.
- 8 Krapchin I.P., Kuzmina T.I. *ChSS*, 2012, p. 69–73.