

Шау Ен¹, Жу Сишун¹, Ю Шини¹, Жен Лили¹, М.И.Байкенов², А.Б.Татеева²,
Ж.Бүләш², Б.З.Кокжалова³, Н.Ж.Рахимжанова², А.Б.Каримова²

¹Синьцзян университеті, Үрімші, Қытай;

²Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті;

³Қарағанды мемлекеттік медициналық университеті

(E-mail: jaina_bl@mail.ru)

Наомаху көмір өндіру фракциясының сипаттамаларын зерттеу

Ғылыми зерттеу объектісі — Наомаху көмірі. Өндіру қондырғыларын пайдаланып, жоғары температура мен жоғары қысымда көмір шикізатын үш түрлі қатты затқа бөледі: қалдық — Rd, еритін — SL және ерімейтін — DP заттар [1]. Көмірдің ерігіштігі температура, көмірдің бөлшектері мен DP және SL мөлшерінің әсерімен салыстырады, RC, RD, DP, SL өнеркәсіптік, элементтік, гравиметриялық талдаулары жүргізіліп және инфрақызыл спектрі зерттелді [2]. Еріткіш көлемі тұрақты болған кезде көмірдің қосылу мөлшері жоғарлаған сайын DP өндіру деңгейі ұлғаяды, SL деңгейі шамалы төмендейді. Температура 375 °C-тан жоғары болғанда пиролиз реакцияларына түседі, нәтижесінде SL өнім көрсеткіші қарқынды өседі. Еріткіш ретінде тетралин мен 1-метилнафталин қолданған кезде DP және SL жалпы өндіру жүйесі ұқсас, олардың еріткіш қарқындылығы толуолдан да жоғары болды [3].

Кілт сөздер: Наомаху көмірі, өнім, фракция, толуол, тетралин, 1-метилнафталин, ацетон.

Көмірдің еріткіштермен әрекеттесуі бойынша оның физика-химиялық қасиеттерін зерттеуге болады. Бөлме температурасында толуол, ацетон, тетралин еріткіштерінің көмір өндіру өндірісінде әсері төмен, себебі көмір молекуласының арасындағы көміртектік байланыстың күші берік [3].

Бөлме температурасында CS₂ және NMP еріткіш қоспасының көлемін 1:1 қатынасындай алғанда Қытай Цзаочжуан көмір өндіру қарқыны 77,9% дейін жетеді, бірақ бұл әдіс кейбір тас көмір өндірісінде бұдан да жақсы нәтижелерге ие болады, ал қоңыр көмір өндірісінде нәтижесі айтарлықтай төмен болады. Shuihenfu әр түрлі температура жағдайында хиолиннен тағы басқа еріткіштер Shenfu көмір өндіру өндірісінде қасиеті жоғары екені зерттелді. 360 °C температурада өнім өндіру ең тимді болып табылатыны байқалды, ол температура көмірдің құрылысына әсер етеді деп ойлады [4]. Көптеген еритін заттарды пайдалана отырып, температураны жоғарлатқанда пиролиз және полимерлеу реакциясында өндіру деңгейі төмендегенін байқады.

Көмір молекуласының молекулалық массаларының арасында айырмашылық үлкен және бір-бірімен жоғары температурада әрекеттесу барысында көмірдің өндіру қарқынын жақсартуға көмектеседі. Осы мақалада Наомаху көмірі зерттеу объектісі болып табылады. Температураны жоғарлату барысында көмір үш қатты затқа бөлінеді. Көмірдің еру дәрежесі, температура, көмір түйіршіктерінің үлкендігі және әр түрлі еріткіштер SL, DP-ны өндіруге әсерін зерттеп шыққан өнім арқылы дәлелденді [5].

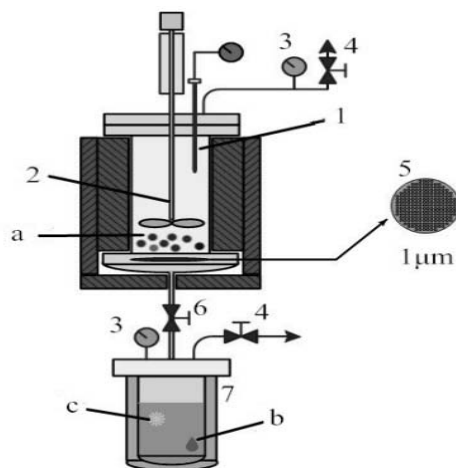
Зертханалық көмір ретінде алынған Наомаху көмірінің элементтік құрамы төмендегі кестеде көрсетілген.

К е с т е

Наомаху көмірінің элементтік құрамы

	Өнеркәсіптік талдау, %				Элементтік талдау, %					
	M _{ad}	A _{ad}	V _{daf}	FC _{ad}	C	H	N	S	O*	H/C
RC	15,13	4,28	54,89	43,18	75,66	5,01	1,03	0,21	19,14	0,79
RD	2,28	5,89	51,61	44,44	71,27	4,45	0,97	0,23	23,08	0,75
DP	1,76	0,93	75,29	24,05	77,6	5,76	0,99	0,13	15,52	0,89
SL	0,89	0,03	92,97	6,97	80,99	8,17	0,37	0,16	10,31	1,21

Кестеден көріп отырғанымыздай, SL-дің ылғалдығы ең төмен. SL және DP көмірден күлділігі әлдеқайда төмен, ал RD да көмірдің күлділігі жоғары. SL>DP>RC>RD, H/C, SL-де H/C 1,21-ге жетеді. SL тас көмірде жеңіл ериді, ал DP ауыр заттарда ериді [6].



1 — термopapa; 2 — магнитті араластырғыш; 3 — газ манометр; 4 — атмосфералық клапан; 5 — тот баспайтын болат сүзгі; 6 — клапан разряд; 7 — резервуар; a — RD; b — DP; c — SL

1-сурет. Аппараттың принциптік схемасы

Тәжірибе 1-суретте көрсетілген 0,5 л жоғары температуралы қондырғыда жасалып, жоғары қысымда, реакция қазандық түбінде, сүзгінің саңылауының диаметрі 1 мм, қажетті мөлшерде көмір түйіршіктерін қазандыққа салып, оған 300 мл еріткіш қосады. Қақпағын жапқаннан кейін баяу N_2 -пен 0,5 МПа-ға дейін толтырамыз. Ауа жіберіп, қалыпты қысымға дейін жеткізіп, осылай 3 рет қайталаймыз. Ішіне газ толғаннан кейін, араластырғыш тетігі басылады да температура $350\text{ }^\circ\text{C}$ дейін жоғарлатылады. Температураны $3\text{ }^\circ\text{C}$ көтере отырып, қажетті температураға дейін жеткіземіз. Тұрақты температурада 60 мин уақытта бұранданы ашып, еріткіш және өнім қазанның ішіне қысым арқылы сүзгіш пен ыдысқа барады. Оның сыртқы қабы суытқыш су арқылы бөлме температурасына дейін суытылады. Қалдық заттар сүзгіштің бетінде қазандықтың ішінде қалып қояды. Қазандықтың ішінде қалып қойған өнім және қалдық RD қалдық деп аталады. Қабылдағыш ыдыс ішіндегі бөлме температурасында еріткіштегі еріген қалдық SL ерігіш деп аталады, көмірдің өнім алу температурасында ерімейтін өнім ерімейтін DP қалдығы деп аталады. Бұл көмірдің оңайлықпен ерий қоймайтын бөлігі, қазандықты ашып, RD қалдығын аламыз. Қабылдағыш ыдыс ішіндегі өнімді алып, DP еріткішін бөліп алады. Еріткіш пен SL-дің қоспасын айналмалы буландыру аппаратымен бөліп алып, еріткішті бөлек жинап аламыз. Үш қатты затты кептіргіш пеш ішіне салып $120\text{--}140\text{ }^\circ\text{C}$ температурада 12 сағатқа қою керек [7].

Екі түрлі экстракт өнімдердің мөлшерін есептеу тәсілі:

$$Y_{SL} = \frac{W_{SL}}{W_{RC} \times (1 - M_{ad} - A_d)} \times 100\%;$$

$$Y_{DP} = \frac{W_{DP}}{W_{RC} \times (1 - M_{ad} - A_d)} \times 100\% ,$$

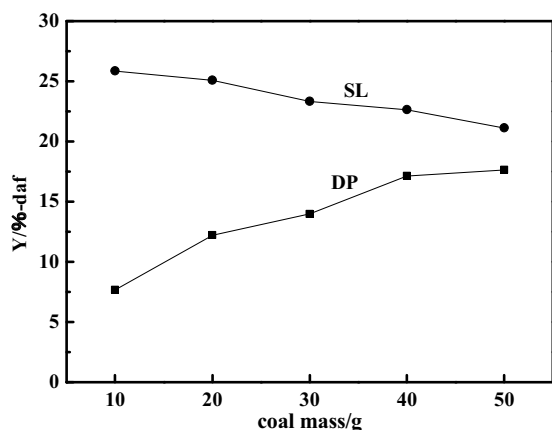
мұндағы Y_{SL} , Y_{DP} — өндіру мөлшері; W_{SL} , W_{DP} — кептіргеннен кейінгі массасы; W_{RC} — көмірдің көлемі; M_{ad} , A_d — ылғал көмірмен күлдің массасы.

Көмірді қосу мөлшерінің DP және SL өнім мөлшеріне әсері 300 мл тетралин ертіндісіне 10, 20, 30, 40 және 50 г-дағы 20–40 нм өлшемде көмір қосылады. $350\text{ }^\circ\text{C}$ температурада 60 мин бойы қыздырылады.

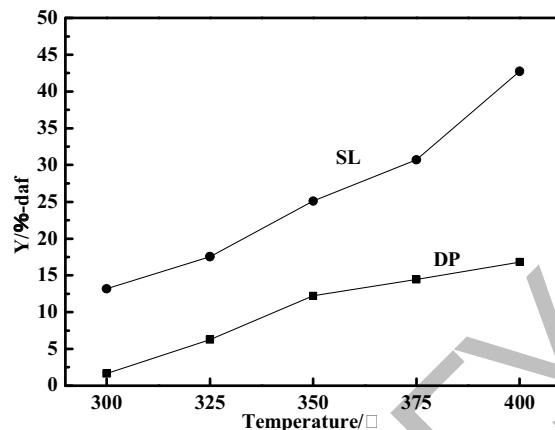
Көмірдің қосу мөлшері DP мен SL өнім мөлшеріне әсері 2-суретте көрсетілген. Онда көрсетілгендей, көмірдің қосылу мөлшері артқан сайын, DP өнім мөлшері 7,66 %-дан 17,64 % дейін жетеді, ал SL-дің өнім мөлшері төмендейді. Көмір өндіру барысында жеңіл өнім ауыр өнімнің еруіне көмектеседі, мұнда көмірдің мөлшері 10 г-нан 50 г-ға дейін жеткізеді.

DP өнімдерін өндіру пайдалы, себебі DP өнім мөлшері бірте-бірте жоғарылайды. SL өнім барысында полимерлеу пайда болу мүмкін, сол себепті өнім өндіру деңгейі төмендейді.

Температураның DP мен SL өнім мөлшеріне әсері. 300 мл бастапқы реагенттер ретінде тетралин еріткіші, 20–40 нм 20 г көмір алынады (3-сур.).



2-сурет. Көмірді косу мөлшерінің өнім мөлшеріне әсері



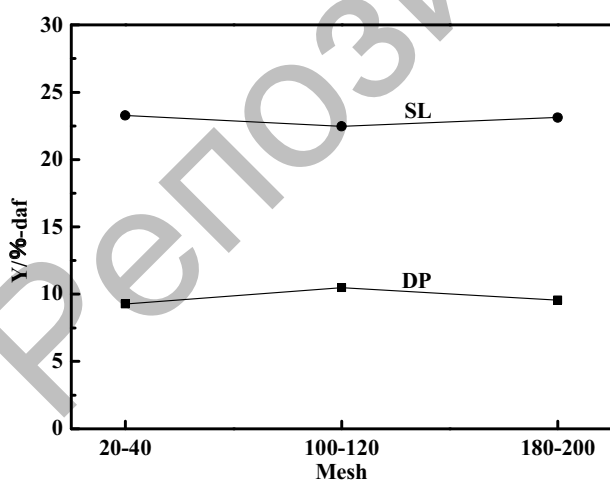
3-сурет. Температураның DP мен SL өнім мөлшеріне әсері

3-суреттен көріп отырғанымыздай, температура артқан сайын DP және SL өнім мөлшері өседі, температура 375–400 °C кезінде SL-дің өнім мөлшері өзгере бастайды, себебі температураның жоғарлауы әсер етеді. Көмір арасындағы ұсақ молекулалар және ұсақ пен ірі молекулалар арасында өзара әрекеттесу төмендейді. Осылайша ұсақ молекулалар көмірдің құрылысын төмендетіп, ұсақ молекуланың ерігіштігі артады. Температура 375 °C жоғарлағанда көмірдің пиролизі басталады. Бұл молекулалар арасындағы күшті әлсіретіп қоймай, валенттігі өзгеріп, көптеген ұсақ молекулалар ериді. DP өнім мөлшері 300 °C-тан 350 °C аралығында жылдам өседі, температура жоғарылайды.

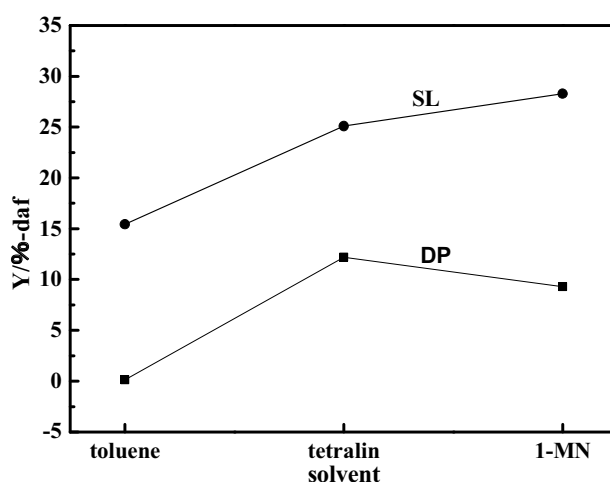
Көмір бөлшектердің DP және SL өнім мөлшеріне әсері. 300 мл ыдысқа реагенттер ретінде тетралин еріткіші, Наомаху көмірінен 20 г бөлшектердің мөлшері 20–40, 100–120 және 180–200 нм болады. 350 °C температурада 60 мин қыздырылады. Көмір бөлшектердің DP және SL өнім мөлшеріне әсері 4-суретте көрсетілген.

4-суреттен көріп отырғанымыздай, бөлшектердің өзгерісі DP және SL өнім мөлшеріне әсері аз, себебі Наомаху көмірінің сапасы төмен, ол жердің құрылысының жұмсақ болуында. 350 °C температурада еріткіш көмірдің саңылауларына ене алады.

Әр түрлі еріткіштің DP және SL өнім мөлшеріне әсері. 300 мл ыдысқа бастапқы реагенттер ретінде толуол, тетралин, 1-метилнафталин еріткіші, бөлшектердің өлшемі 20–40 нм болатын 20 г көмір алынады. Алынған көмір 350 °C температурада 1 сағ бойы қыздырылады. Әр түрлі еріткіштің DP және SL өнім мөлшеріне әсері 5-суретте көрсетілген.



4-сурет. Көмір бөлшектерінің өнім мөлшеріне әсері



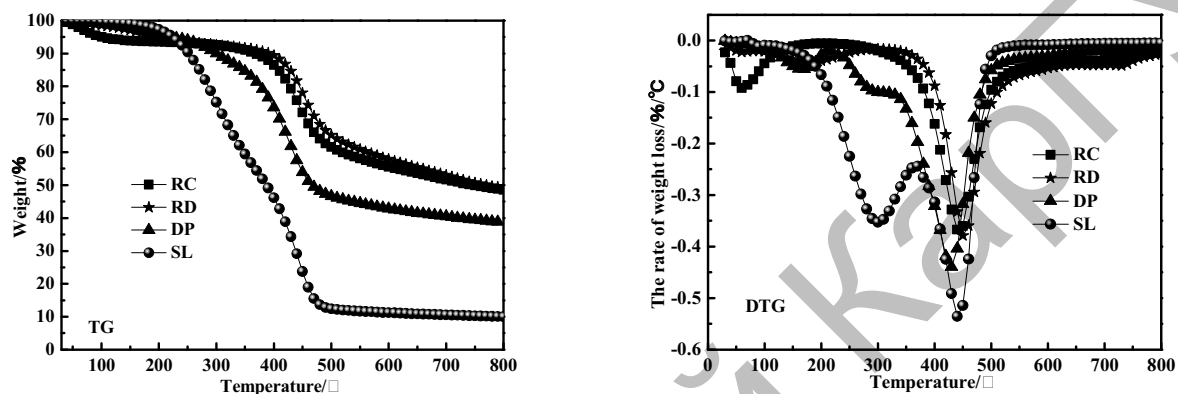
5-сурет. Әр түрлі еріткіштің өнім мөлшеріне әсері

5-суреттен көріп отырғандай, үш түрлі еріткіш қолданған, SL-дың өнім мөлшеріне: 1-метилнафталин > тетралин > толуол, DP-ды өнім мөлшері: тетралин > толуол > 1-метилнафталин. Еріткіш ретінде толуолды қолданған кезде SL мен DP өнім қарқыны төмендейді, себебі температура

350 °C болған кезде, қысым 8 МПа жетеді. Толуолдың температурасы 318,6 °C, қысымы 4,11 МПа болған кезде толуолдың өнім қарқындылығы өте төмен болады. Еріткіш ретінде тетралин қолданған кезде SL өнім қарқындылығы 1-метилнафталинге қарағанда төмен, ал DP өнім қарқындылығы 1-метилнафталинге қарағанда жоғары болады, бірақ екі еріткіште DP мен SL-дің өнім деңгейі ұқсас, себебі көмір пиролиз реакциясына аз ұшырайды. 1-метилнафталинның екі ароматты сақина құрылымы тетралинге қарағанда көмір өндіру мөлшері жоғары, сондықтан SL-дің өнім мөлшері тетралиннен жоғары болады, ал DP өнім мөлшері тетралинге қарағанда төмен.

Мұнда еріткіш ретінде тетралин 350 °C температурада өнім өндіреді.

TG-талдау. Еріткіш ретінде тетралин 350 °C температурада өнім өндіреді. RC, RD, DP және SL-дің TG-DTG талдауы 6-суретте көрсетілген.

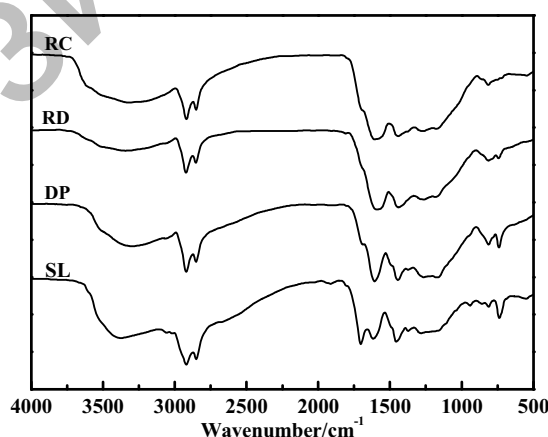


6-сурет. Тас көмір мен қатты заттың TG-DTG диаграммасы

6-суреттен тас көмірмен әр түрлі өнімнің ауырлығын жоғалтуы іріден ұсағына қарай орналасады: $SL > DP > RC > RD$. Ауырлығын жоғалту жылдамдығы: тас көмір мен үш түрлі қатты заттың ең үлкен ауырлығын жоғалту жылдамдығының нүктесі, сәйкесінше, температурасы бір-біріне өте жақын екенін көреміз. SL-де ауырлығын жоғалту жылдамдығы 300 °C температура айналасында ең жоғары нүктеде болады, бұдан ұсақ бөлшектердің булануы байқалады.

DTG бейнеленген 6-суретте көмір өнімі 350 °C температурада пиролиз реакциясына түспейді, сондықтан SL мен DP қатты бөлінбейтін зат болып табылады.

Инфрақызыл талдау бойынша (7-сур.) толқын ұзындығы $3000\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ аралығында гидроксильді функционалдық тобын көрсетеді: $SL > RC > DP > RD$.



7-сурет. Тас көмір мен қатты заттың TG-DTG диаграммасы

Толқын ұзындығы $2800\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ болған кезде майлы көмірсутегін көрсетеді: $SL > DP > RC > RD$ болады. SL және DP-ның тас көмірдің мөлшері жоғары болатынын көруге болады, ал RD ішіндегі майлы көмірсутегінің мөлшері көмір мөлшерінен төмен болады. Толқын ұзындығы 1600 cm^{-1} болған кезде ароматты сақина құрылысын көрсетеді: $RC > RD > DP > SL$.

Өнімді қыздырған кезде көмірдің ішіндегі гидроксильді функционалдық зат пен майлы көмірсутек SL мен DP арасында сақталады. Көмірдің күлі RD-ға сақталады. Үш түрлі қатты заттың булануы RC-дан төмен екенін көруге болады.

Қорытынды. Еріткіш көлемі тұрақты болған кезде көмірдің қосылу мөлшері жоғарлаған сайын DP өндіру деңгейі ұлғаяды, SL деңгейі аздап төмендейді. Температура 375 °C-тан жоғары болғанда пиролиз реакцияларына түседі, нәтижесінде SL өнім көрсеткіші қарқынды өседі. Бөлшектердің өндіруі қарқынды азаяды. Еріткіш ретінде тетралин мен 1-метилнафталин қолданған кезде DP және SL жалпы өндіру жүйесі ұқсас, олардың еріткіш қарқындылығы толуолдан да жоғары болды.

Өнімді қыздырған кезде көмірдің ішіндегі гидроксильді функционалдық зат пен майлы көмірсутек SL мен DP арасында сақталады. Көмірдің күлі RD-да сақталады. Үш түрлі қатты заттың булануы RC-дан төмен.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Ван Сяохуа, Цзяньён. Көмір өндіру фракциясының сипаттамаларын зерттеу. — 2003. — № 2(26). — 1–5-б.
- 2 Лю Денфенг, Цинь Циёнг, Гелин Мей // Көмір өнімдерін алу. — 2005. — № 28(2). — 29–32-б.
- 3 Masashi Iino, Jun Kumagai, Osamu Ito. Coal extractions with carbon disulfide-N-methyl-2-pyrrolidone mixture at room temperature // Fuel Soc. Japan. — 1985. — No. 64(3). — P. 210–212.
- 4 Hengfu Shui, Yan Zhou, Haiping Li et al. Thermal dissolution of shenfu coal in different solvents // Fuel. — 2013. — No. 108(12). — P. 385–390.
- 5 Masato Morimoto, Hiroyuki Nakagawa, Kouichi Miura. Low rank coal upgrading in a flow of hot water // Energy&Fuels. — 2009. — No. 23(9). — P. 4533–4539.
- 6 Masashi Lino, Toshimasa Takanohashi, Hironori Ohsuga et al. Extraction of coals with CS-N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature // Fuel. — 1988. — No. 67(12). — P. 1639–1647.
- 7 Xian Li, Ryuichi Ashida, Kouichi Miura. Preparation of high-grade carbonaceous materials having similar chemical and physical properties from various low-rank coals by degradative solvent extraction // Energy&Fuels. — 2012. — No. 26(11). — P. 6897–6904.

Шау Ен, Жу Сишун, Ю Шини, Жен Лили, М.И.Байкенов, А.Б.Татеева,
Ж.Булаш, Б.З.Кокжалова, Н.Ж.Рахимжанова, А.Б.Каримова

Исследование переработки фракции угля Наомаху

Объектом исследования является уголь Наомаху. С помощью установок переработки при высокой температуре и давлении уголь разлагается на три части: остаточная часть — Rd, растворимая — SL и нерастворимая — DP. Определялись зависимость растворимости угля от температуры, ее влияние на количество DP и SL. В статье приведены различные методы исследования, такие как элементный и гравиметрический анализ, ИК-спектроскопия. При стабильном объеме растворителя продукт DP увеличивается, а объем SL уменьшается. При температуре выше 375 °C начинается пиролиз, в результате образование продукта SL интенсивно увеличивается. При использовании в качестве растворителя тетралина и 1-метилнафталина количество продуктов DP и SL сравнивается, а их растворимость становится больше по сравнению с толуолом.

Qiao En, Zhou Qixiong, Yu Xinyi, Geng Lili, M.I.Baikenov, A.B.Tateyeva,
Zh.Bulash, B.Zh.Kokzhalova, N.Zh. Rakhimzhanova, A.B.Karimova

Research of Naomaohu coal fraction processing

Taking Naomaohu coal as research object, raw coal (RC) was divided into three solid products, which were residue (RD), deposit (DP) and soluble (SL), using high temperature and pressure extraction apparatus. The effects of the solvent-coal ratio, temperature, coal size and solvent type on the extraction yields of SL and DP were investigated and proximate and ultimate. TG-DTG and FTIR analysis were determined. The results shown that: when the dosage of solvent was certain, with the amount of coal adding, the yield of DP increased, the yield of SL decreased slightly; increasing temperature promoted extraction of SL and DP, and at higher temperature than 375 °C the yield of SL increased rapidly because of large pyrolysis reaction; coal size had little influence on extraction; choosing tetralin and 1-MN as solvents, the total yield of SL and DP was

similar, which was higher than toluene. Hydroxyl substance and aliphatic hydrocarbon contents of RC were mainly collected in SL and DP, ash content was mostly collected in RD, the moisture content of RD, DP and SL was far below RC.

References

- 1 Van Xiaoxua, Xianyong. *Taking coal as research object*, 2003, 2(26), p. 1–5.
- 2 Liu Dengfeng, Zin Zhihong, Geling Mei. *Coal products*, 2005, 28(2). p. 29–32.
- 3 Masashi Iino, Jun Kumagai, Osamu Ito. *Fuel Soc. Japan*, 1985, 64(3), p. 210–212.
- 4 Hengfu Shui, Yan Zhou, Haiping Liel. *Fuel*, 2013, 108(12), p. 385–390.
- 5 Masato Morimoto, Hiroyuki Nakagawa, Kouichi Miura. *Energy&Fuels*, 2009, 23(9), p. 4533–4539.
- 6 Masashi Lino, Toshimasa Takanohashi, Hironori Ohsuga et al. *Fuel*, 1988, 67(12), p. 1639–1647.
- 7 Xian Li, Ryuichi Ashida, Kouichi Miura. *Energy&Fuels*, 2012, 26(11), p. 6897–6904.

Репозиторий қарғу