

УДК 662.74:552

ШҰБАРКӨЛ КЕН ОРНЫ КӨМІРІН КАТАЛИЗАТОРЛАР ҚАТЫСЫНДА СҰЙЫЛТУ

А.Б. Ағабекова¹, А. Түсіпхан¹, К.А. Гудун¹, М.И. Байкенов¹, Ж.Қ. Қаирбеков², Қ.А. Жұбанов²

¹Е.А. Бокетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды қаласы, ҚР

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қаласы, ҚР

E-mail: aktolkyn_agabekova@mail.ru

Зерттеу нысаны ретінде алынған Шұбаркөл кен орны көмірі мен тақтатасының бірлескен қосындысын катализатор көмегімен сутектендіру үрдісі сипатталады. Зерттеулер нәтижесінде аталған нысандардың негізгі физика-химиялық қасиеттері және жүргізілген үрдістердің оңтайлы параметрлері анықталды.

Көмірдің терең химиялық өңделуі бүгінгі таңда жергілікті көмір ресурстары, жанғыш майлы заттар мен химиялық өнімдерді тасымалдау шығындарын төмендету тұрғысынан қарағанда үлкен маңызға ие.

Қазіргі кезде жоғары тиімді қондырғылармен қолайлы жағдайларда катализатор қатысында көмірден сұйық өнім алу өзекті мәселе болып табылады.

Осыған байланысты көмірден моторлы және қазандық отындарды тікелей гидрогенизация әдісімен алу мәселесі үлкен практикалық мәнге ие болуда, бұл ҚР-дың келешегінде энергетика мен әрқашан көмірден сұйық өнімді алу үрдісінің кинетикасы мен термодинамикасы ескеріле бермейді. Сонымен қатар катализаторларды, гидрогенизация үрдісінің жағдайларын таңдау және синтетикалық мұнайды өңдеу міндетті түрде бастапқы заттардың термодинамикалық сипаттамасымен бірге кинетикалық көрсеткіштері ескерілуі тиіс. Мұндай тәсіл экономикалық қолайлығын тудырып, алатын затымызға байланысты алыну жолын бақылауға мүмкіндік тудырады.

Жұмыстың мақсаты – Шұбаркөл кен орнының тақтатасы мен көмірді өзара гидрогенизациялау болып табылады.

Бастапқы заттар ретінде ҚР-сы – Шұбаркөл кен орынының (Батыс және Шығыс учаскелері) көмірлері таңдалынады. Физика-химиялық сипаттамалары (%) (1-кесте).

1-кесте. Көмірдің бастапқы сынамаларының сипаттамалары

Кен орны (учаскесі)	A ^{daf}	S ^{daf}	V ^{daf}	C	H
Шығыс Батыс	5	0,35	43,0	73,6	5,8
	3,2	0,44	45,4	76,9	5,35

Сығынды түзгіштер ретінде Қаражанбас мұнай орнының жоғары тұтқыр мұнайы (ЖТМ), Павлодар мұнай өңдеу зауытының гудроны, ЖТМ-ның жоғары қайнайтын ($T_{кай} > 350^{\circ}C$) фракциясы мен тетралин (техн.) қолданылды.

Тәжірибені өткізу үшін көмірді бөлшектер өлшемі 200 меш. Болғанша кварттады. Сығынды түзгіштердің сынамаларын 333-343 К темп-да белсенді араластырғаннан кейін алды. Көмірлер мен сығынды түзгіштердің алынған сынамаларын барлық қауіпсіздік ережелерін сақтай отырып, мүмкін болатын ластану көздерін сақтандыру үшін арнайы сақтадық.

Катализаторлар ретінде табиғи, синтезделген темір сульфитті қосылыстар мен табиғи саз негізіндегі қатты ерітінділер қолданылады. Олардың сапалық және сандық құрамы 2 кестеде келтірілген.

Көмірді және тақтатастарды сұйылту тәжірибелерін айналмалы автоклавта (көлемі 0,05 л және 0,5 л) өткіздік. 200 меш. Дейін ұсақталған көмір, тақтатастас және сығынды түзгіш (жоғары тұтқыр мұнай ЖТМ) қоспасын 1:2 қатынасында автоклавқа жүктеп, қоспаға катализатордың есептелген мөлшерін қостық. Автоклавты жауып, 278 К/мин жылдамдықпен қоспалы қажет температураға дейін қыздырып, белгіленген уақыт бойы ұстадық.

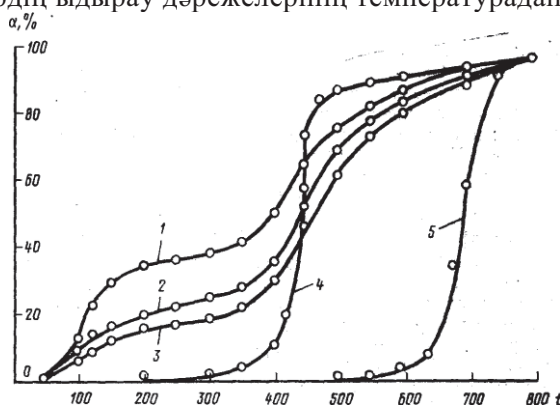
Шұбаркөл кен орны тақтатастары – құрамында айналу дәрежесі жоғары емес, тұнбалы органикалық зат бар. Тақтатастардың органикалық массасы сутектің жоғары концентрациясымен ~ 7%, көміртектің 74,15% сипатталынады. Күлдің көп мөлшеріне қарамастан тақтатастас көмірсутекті ұшқыш заттардың үлкен шығымына ие.

2-кесте. Катализаторлардың сапалық және сандық құрамы

№	Катализатор үлгісі	Құрамы, %
1	Өскемен титан магний зауытының қалдығы	Fe ₂ O ₃ SiO ₂ Al ₂ O ₃ TiO ₂ V ₂ O ₅ Mo 5,30 2,60 67,50 0,50 0,0250 0,0024
2	Павлодар алюминий зауытының қалдығы	CaO MgO <0,50 <0,50
3	Қызыл шлам («Mittal Stil Темиртау» домна цехінің қалдығы	Fe ₂ O ₃ + FeO = 90

Жанғыш қазбалардың термиялық деструкциясының ерекшеліктерін зерттеу изотермиялық емес жағдайларда қыздырудың тұрақты жылдамдығында (10-12 град/мин) дериватографта Q-1000. System: F. PAULIK жүргізеді. Дериватографиялық зерттеулер нәтижелері 1 суретінде көрсетілген.

1-сурет. Бастапқы үлгілердің ыдырау дәрежелерінің температурадан тәуелділігі



- 1 – Шұбаркөл қоңыр көмірі, W=18,24;
- 2 – модельді қоспа;
- 3 – Шұбаркөл қоңыр көмірі, W^a=5,5%;
- 4 – Шұбаркөл кен орнының тақтатаасы;
- 5 – пирит

Модельді қоспа жағдайында дериватографта терең эндоэффекті мен 690⁰С масса жоғалуының максималды жылдамдығымен сабақтасатын пирит (FeS₂) ыдырауының қосымша сатысы тіркеледі.

Тақтатастың органикалық массасының интенсивті деструкциясы 448⁰С сәйкес максимуммен (12,0%/мин). ДТА қисығында бұл сатының алдында жылу сіңірудің көп мөлшерлі крекингінің өтуімен байланысты 440⁰С-гі эндоэффект өтеді.

Бастапқы үлгілерде ылғалдық мөлшерден тыс болуы олардың төмен температураларда пиролиздің басталуына әкеледі. Тақтатастың кинетикалық қисығы жоғары температуралар жағына ығысқан. Қоңыр көмірге қосымша ретінде қолданылатын пириттің ыдырауы 600⁰С-ден жоғары температурада жақсы байқалады.

Алынған мәліметтерді салыстыру нәтижесінде, жанғыш қазбалардың органикалық массасының ыдырауы 330-600⁰С интервалда басталып, 440, 448, 450⁰С температурада масса жоғалуының максималды жылдамдықпен сипатталады.

Көмір мен тақтатасты сұйылту бойынша тәжірибелер шахталы метан ортасында жоғарыда келтірілген әдістемелер бойынша жүргізілді. Үрдісті өткізгеннен кейін сұйық өнімдер алынды (3 кесте).

Қоңыр көмір мен тақтатастың гидрогенизациялы өндеуіндегі сұйық өнімдердің химиялық құрамы күрделі. Олардың ішінен химиялық және мұнайхимиялық өнеркәсіпке көп қызығушылық танытатындары – 180-360⁰С аймағындағы гидрогенизаттың дистиллятты фракция құрамына кіретін ароматты қосылыстары. Алынатын өнімдердің жеке және топтық көмірсутектік құрамы жөніндегі ақпарат көмір құрылысы, ауыр мұнайлар және АҚШ-тың каталитикалық гидрогенизация үрдісіндегі реакция жүру механизмдерін түсінуге қосымша мәліметтер береді.

3-кесте. Сұйық өнімдер сипаттамасы (жағдайлар: T – 420°C, көмір+тақтатаc қатынасы : СТ = 1:1, катализатор – көмір мен тақтатаc ОМ-на бес пайыз, ұзақтығы 90 минут, P – метанның бастапқы қысымы= 2,0 МПа)

Көрсеткіштер	Гидрогенизат	Көмірлі дистиллят T _{кайн.} , °C		
		200°С дейін	200-350°С	>350°С
Гидрогенизаттағы фракция мөлшері	0,894	15,26	39,07	45,04
Тығыздық, г/см ³		0,8051	0,8642	0,9578
Топтық көмірсутекті құрамы,%				
олефиндер	8,12	9,54	9,12	6,02
ароматтық	32,15	21,05	27,51	36,4
парафиндер+нафтендер	58,32	69,72	67,8	56,8

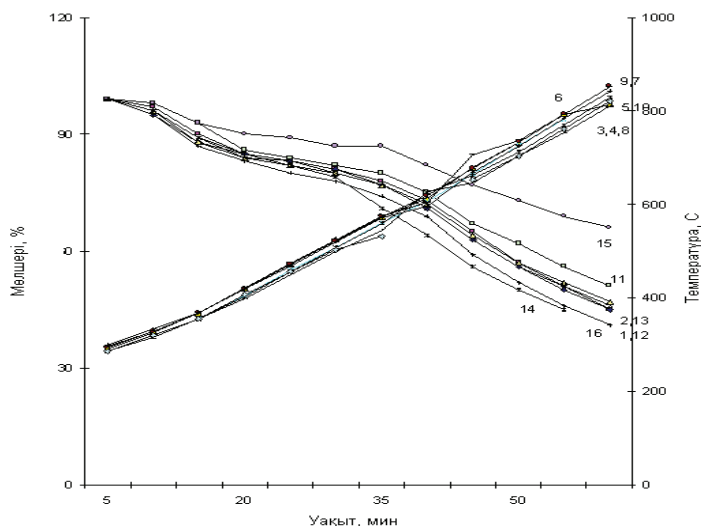
Шұбаркөл кен орнының көмірі мен тақтатаcының дистилляциядан кейінгі гидротазаланған өнімнің топтық көмірсутектік құрамы 3-кестеде келтірілген.

3-кестенің мәліметтерінен көрінетіні ароматты көмірсутектердің мөлшері жоғары және фракция жеке ароматты көмірсутектерді алуының көзі бола алады. Сонымен қатар жеке парафинді көмірсутектерді алуда қолданыла алады. АҚШ гидрогенизациясында басты рольді катализаторлар атқарады.

Біз Шұбаркөл кен орнының көмірі мен тақтатаcының деструкциясының кинетикалық полимерлілігін анықтау үшін екінші сатыны қабылдадық. Бұл 300-600°C температурада ұшқыш заттардың бөліну облысы. Мына кинетикалық параметрлер анықталынады: экспонента алдындағы көбейткіш, жылдамдық константасы, белсендіру энергиясы.

4-кестесі мен 2-суретінде каталитикалық қосымшаның көмірі мен тақтатаcының деструкциясының нәтижелері көрсетілген.

2-сурет. Каталитикалық қосымшалардың көмір мен тақтатаc деструкциясының кинетикасына әсері



1-қатар - көмір+ПАЗ+пирит; 2-қатар - бастапқы көмір; 3-қатар - көмір+пирит; 4-қатар - көмір+өнерк. Al-Co-Mo; 5-қатар - көмір+ПАЗ; 6-қатар - көмір+УКТМК; 7-қатар - көмір+ПАЗ+УКТМК; 8-қатар - көмір+пирит+УКТМК; 9-қатар - көмір+пирит+ПАЗ; 10-қатар - бастапқы көмір; 11-қатар - көмір+УКТМК+пирит; 12-қатар - көмір+ПАЗ+УКТМК; 13-қатар - көмір+УКТМК; 14-қатар - көмір+ПАЗ; 15-қатар - көмір+пром. Al-Co-Mo; 16-қатар - көмір+пирит; 17-қатар - уақыт ұзақтығы. Қатары: 1, 2, 11, 12, 13, 14, 15, 16 – уақыт ұзақтығынан көмір массасының жоғалуынан температура әсер тигізеді (мин). Қатары: 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 – уақыт ұзақтығынан көмір массасының жоғалуының әсерін көрсетеді (мин).

Бұдан бұрын /1-3/ біз анықтаған болатынбыз: пиритті каталитикалық қосымша ретінде қолданғанда көмірдің органикалық массасының айналу дәрежесі: 58,1 % (пиритті қосымшасыз) 79,7 % (пиритті қосымшамен) өседі.

4-кесте. Каталитикалық қосымшалардың көмір мен тақтатаc деструкциясына әсері

Көмір мен тақтатаcқа каталитикалық қосымша типі	Т.н. ыдырау., °С	T _{max} , °С	V ^s , %К	Е, кДж/моль
Бастапқы көмір + тақтатаc	603	723	8,05	58,5
Пирит	623	693	1,1072	85,1
Өндірістік катализатор Al–Co–Mo	613	683	2,0864	144,2
ПАЗ	633	713	1,13	89,5
ТМК	623	723	1,5071	115,6
ПАЗ+ ТМК (ҚЕ)	613	713	1,2932	96,1
ТМК+Пирит (ҚЕ)	673	723	1,329	119,1
ПАЗ+Пирит (ҚЕ)	573	723	2,3712	154

Е С К Е Р Т У: ПАЗ – Павлодар алюминий зауытының қалдығы, ҚЕ – қатты ерітінді, ТМК – Титаномагний комбинаты, Өндірістік катализатор Al-Co-Mo, Т.н. сұйыл., °С – көмір мен тақтатаcының негізгі ыдырауының басталу температурасы. T_{max} °С – Көмір мен тақтатаcының негізгі ыдырауының максимум температурасы V^s, %К – максимумдағы масса жоғалуының жылдамдығы. Е – деструкция активтену энергиясы кДж/моль

4-кестесінен көрінетіні – көмір мен тақтатаcтың деструкция үрдісінің катализаторсыз жүргізгенде КОМ-ң деструкциясының максималды жылдамдығының азаюы жүреді. Ал пириттің каталитикалық қосымшалары мен ҚЕ максимумдарың өсуіне әкеледі, әсіресе бұл ПАЗ пирит каталитикалық қосымшасында байқалады, мұнда ҚЕ белсендіру энергиясының азаюына көп әсер етеді.

Істелінген жұмыстардан анықталғаны:

1. Шұбаркөл кенорнының көмірі мен тақтатаcының шахталар метан мен пирит қатысында өзара гидрогенизация кезінде гидрогенизат шығымының қолайлы жағдайлары – температура – 698 К, катализатор мөлшері – 5%, көмір:тақтатаc қатынасы – 15%, шахталық метанның бастапқы қысымы – 2,0 МПа.
2. Шұбаркөл кенорнының түрлі ылғалды көмірі мен оның негізіндегі 3-4% күкірті бар модельді қоспа, тақтатаcтың термиялық ыдырауының зерттелу Q–1000. System: F. PAULIK дериватографында 20-1000°C интервалында 10-12 град/мин қыздыру жылдамдығында өтті.
3. Үрдісте жанғыш қазбалардың масса жоғалуларының ең көп мөлшері 330-600°C, ал ыдыраудың максималды жылдамдықтары 440-450°C байқалады.
4. Жанғыш қазбалардың термиялық деструкциясы үрдісінің елестейтін активтену энергиясы анықталды. Қоңыр көмірлер үшін бұл 54366-92000 кДж/моль, тақтатаc үшін – 188200 кДж/моль.

Әдебиеттер

1. Байкенов М.И. Каталитическая гидрогенизация угля и тяжелой нефти: дис. ...д-ра хим. Наук: 02.00.15. – Алматы, 1996. – С. 17-31.
2. Тулебаева Б.Б., Хрупов В.А., Мейрамов М.Г. Механоактивация органической массы угля и каталитическая гидрогенизация угля// Вестник КарГУ. – сер. Хим. – 2006. - №4. – С.39-43.
3. Ван – Кревелен Д. Наука об угле. – М., 1957.- 202 с.

ОЖИЖЕНИЕ УГЛЯ ШУБАРКУЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

А.Б. Агабекова, А. Тусипхан, К.А. Гудун, М.И. Байкенов, Ж.К. Каирбеков, К.А. Жубанов

Описывается процесс гидрогенизации смешанной системы угля и сланца Шубаркульского месторождения, выбранной как объект исследования, с помощью катализаторов. В результате исследований данного объекта установлены основные физико-химические свойства и оптимальные параметры проведенных процессов.

LIQUEFACTION OF COAL OF SHUBARKUL FIELD IN CATALYSTS PRESENCE

A.B. Agabekova, A. Tusiphan, K.A. Gudun, M.I. Baikenov, Zh.K. Kairbekov, K.A. Zhubanov

Describes the process of hydrogenation of the mixed system with the help of catalysts. The mixed system is a sample of coal and sample of Shubarkul shale. As a result, studies of this object installed main physical and chemical properties and the optimal parameters of the processes carried out.

УДК 661.833.532

ТВЕРДЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ И РАПА СОЛЯНЫХ ОЗЕР КАК ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЁ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА НАТРИЯ

Ю. С. Анощенко¹, В.П. Дзекунув¹, Д.М.Кудабеков¹, А.К. Уразалин²

¹ТОО «Объединенная химическая компания», г.Астана, anochshenko@ucc.com.kz,
dzekunov@ucc.com.kz, kudabekov@ucc.com.kz

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г.Алматы, urazalin@cfhma.kz

Дан анализ состояния балансовых запасов сульфата натрия в Казахстане. Рассмотрены применяемые в странах СНГ промышленные способы получения сульфата натрия из природного сырья.

Казахстан по количеству и разнообразию минерально-сырьевых ресурсов занимает одно из ведущих мест в мире. На базе разведанных запасов создана мощная нефтегазодобывающая, урановая и угольная отрасли, производства по добыче и переработке руд черных, цветных и благородных металлов, различных видов неметаллических полезных ископаемых.

По запасам свинца, цинка, меди, нефти, хрома, железа, марганца, олова, золота, фосфоритов, бора и калийных солей Республика входит в десятку ведущих стран мира /1/.

Фосфоритовые руды сосредоточены, в основном, в недрах бассейна Каратау, расположенного в Жамбылской и, частично, в Южно-Казахстанской областях.

Здесь выявлено до 50 месторождений фосфоритов с учтенными балансовыми запасами в количестве 5,0 млрд. тонн по руде и около 1,2 млрд. тонн пятиоксида фосфора. Эти запасы сосредоточены в шести крупнейших месторождениях бассейна и составляют до 1/3 разведанных ресурсов фосфоритного сырья на территории СНГ и около 5% от разведанных мировых запасов /1/.

По разведанным запасам хрома Казахстан занимает второе место в мире и первое среди стран СНГ. Государственным балансом учтено 418951 тыс. тонн хромовых руд. Практически все они сосредоточены в Кампирайском массиве в Актюбинской области /2/.

Поэтому в товарной структуре отечественной химической промышленности, благодаря наличию в республике значительных запасов фосфор- и хромсодержащего сырья, продукция на их основе составляет значительную часть в общем объеме производства отрасли.

В частности, ТОО «Казфосфат» осуществляется добыча и переработка фосфоритной руды, производство и реализация желтого фосфора и его производных, фосфорных минеральных удобрений и кормовых фосфатов, выпуск на основе минерального сырья промышленной продукции.

АО «Актюбинский завод хромовых соединений» является одним из трех предприятий в странах СНГ, на которых налажено производство хромовых соединений. На данном заводе на основе хромитовых руд, добываемых в области, налажено производство технического хромового ангидрида, технической окиси хрома, технического бихромата натрия, сульфата хрома (основного), технического бихромата калия и технической пигментной окиси хрома.

Вместе с тем, в Казахстане имеются значительные запасы и других видов минерального сырья, которые могут быть потенциальными источниками для организации в республике ряда новых видов химической продукции.

Наглядным примером этого является природный сульфат натрия.

В природе сульфат натрия встречается в составе многих минералов: астраханита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), тенардита (Na_2SO_4), мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), глауберита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$), глазерита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$), беркеита ($2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$) и др.

По морфологическому строению месторождения сульфата натрия разделяются на ископаемые тенардито-мирабилитовые и озерные; последние представляют собой периодические временные новые