

санына тәуелділігі анықталған. Шламды фракциялардың қоюлану процесінің недәуір жоғары жылдамдығын қамтамасыз ететін флокулянттың оптималды мөлшерінің шығыны 1,0 мг SiO₂/г-ға тең екендігі анықталған.

USE ALUMINOSILICATE FLOCCULANTS PROCESSES DESLIMING FINELY DISSEMINATED LEAD-ZINC ORE IN KAZAKHSTAN

V.I. Kapralova¹, Sh. A. Telkov¹, S.T. Almagambetova²

On the pulp with a ratio S : L equal to 1:10, made from lead-zinc ores in Kazakhstan, was studied the process of flocculation of thin sludges. It was determined that the rate of flocculation of solid particles depends on the concentration aluminosilicate flocculant and the amount of the thin sludges. It was established that the optimum amount of flocculant, providing the highest speed the process of condensation thin sludges fractions is the consumption equal 1.0 mg SiO₂ / g.

УДК 662.665

ТАС КӨМІР ШАЙЫРЫН ГИДРОИМПУЛЬСТІ РАЗРЯД ЭНЕРГИЯСЫ КӨМЕГІМЕН ӨНДЕУ ЖОЛДАРЫН ЗЕРТТЕУ

Р.З. Касенов, Е.С. Мустафин, Д.А. Кайкенов, А.М. Пудов, А.С. Сатымбаева, Ж.К. Богжанова

Е.А.Бокетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды, r_z_kasenov@mail.ru

Шұбаркөл кен орнының тас көмір шайырын гидроимпульсті разряд энергиясының көмегімен өңдеу бойынша тәжірибелер жүргізілді. Гидроимпульсті разрядтың тас көмір шайырының фракциялық құрамы және қасиеттеріне әсері зерттелді.

Көмірсутекті өндірудің, тасымалдаудың және өндеудің аса қажеттілігі жетілдірілген жаңа технология енгізуді, заманауи химиялық - технологиялық процестерді және шикізат пен энергияны сақтау тәсілдерін іске асыруды талап етеді. Қазіргі заманғы өндірістің талаптарын қанағаттандырушы, тиімді технологиялардың негізгі даму бағыттарының бірі, ол өндеудің физикалық әдістерін пайдалануға негізделген, көмірсутек шикізатын кешенді өндеу әдісін зерттеу болып табылады.

Жұмыс «Шұбаркөл көмір» Акционерлік қоғамының «Сары Арқа арнайы кокс» ЖШС коксхимиялық өндіріс қалдығы тас көмір шайырын гидроимпульсті разрядтың көмегімен өндеу нәтижесінде оның құрамында жүретін кейбір өзгеріс заңдылықтарын және жеңіл фракциялардың шығымын арттыру жағдайларын зерттеуге арналған. Тас көмір шайырының фракциялық құрамы және олардың мөлшерін зерттеу айдау әдісінің көмегімен іске асырылды. Зерттеу нәтижелеріне сәйкес тас көмір шайыры негізгі бірнеше фракциядан тұрады:

1. 110⁰С дейін- 4-9%, сулы фракция, (су, бензол және оның гомологтары);
2. 110-220⁰С – 6-8%, фенолдық фракция (фенол туындылары, пиридинді негіздер);
3. 220-250⁰С- 6-7%, нафталинді фракция (нафталин, тионафтендер);
4. 250-270⁰С- 6- 8%, ауыр фракция (метилнафталиндер, аценафтендер);
5. 270-310⁰С- 22-23%, антраценді фракция (антрацен, фенантрен, карбазол және т.б.);

310⁰С температурадан кейін айдалмай, суығаннан кейін қатты күйге ауысатын қалдықтың (пектің) массалық үлесі-50-52%. Бұлардың құрамы негізінен пирен және т.б. жоғары конденсирленген ароматты қосылыстардан тұруға тиіс /1/.

Зерттеулер барысында ИҚ - спектроскопия әдісінің көмегімен бастапқы тас көмір шайыры үлгілерінің функционалдық құрамы зерттелді. Жалпы зерттеліп отырған шайырға алифаттық –СН_x (2953, 2924, 2854, 1457, 1376 см⁻¹), карбонилді топ С=О (1710, 1700 см⁻¹), ароматты сақиналар С=C; С-Н (1600, 1580 см⁻¹), ароматты эфирлер С-О (1250 см⁻¹), ароматты қосылыстарға С-Н (750, 695, 674 см⁻¹) сәйкес тербелістер тән. Сонымен қатар келесі сіңіру жолақтары анықталды: спирттермен, фенолдардың валентті О-Н тербелісі (3600, 3400 см⁻¹), сульфондар тобы SO₂ (1140 см⁻¹), күкіртті қосылыстар S=O (1030 см⁻¹), С-S (705, 570 см⁻¹), жоғары молекулы асфальтендер үшін конденсирленген (поли-, үш-, битізбекті) ароматты қосылыстар (870, 815, 740 см⁻¹) үшін тербелістері тіркелген. Кейбір айырмашылықтары болғанымен, ерігіштігі әртүрлі топтардағы С, Н және О мөлшері көбінесе тұрақты болып келеді. Оттегінің негізгі мөлшері –ОН, –COОН, –С=О, - ОСН₃

сияқты функционалды топтар және эфирлердің құрамына кіреді. Шайырлық заттардағы көміртегі алифатты және ароматты болып келеді. ИҚ- спектроскопия нәтижелеріне сәйкес ароматты көміртегінің мөлшері алифатты көміртегіне қарағанда жоғары. Шайырлық заттардағы азот негізінен амин тобының құрамында болуы тиіс. Ал күкірттің мөлшері өте аз болғандықтан оны ескермеуге де болады.

Өңделмеген тас көмір шайырының құрамын анықтау жоғары тиімді сұйықты хроматография (Shimadzu LC 20 Prominence) және хроматомасс-спектроскопия (Agilent 7890 A) әдістерінің көмегімен де жүзеге асырылды. Зерттелетін шайырдың фракциялық құрамының хроматографиялық анализі келесі нәтижелерді көрсетті.

Шайырдың реологиялық қасиеттері көп жағдайда дисперсті фазаның құрамымен және шайыр жүйесіндегі күрделі құрылымды бірлік бойынша анықталады. Шайырды сыртқы физикалық әсерлермен өңдеу барысында күрделі құрылымдық бірлік бұзылады, ол өз кезегінде реологиялық қасиеттердің өзгеруіне әкелетіні белгілі.

Бастапқы тас көмір шайыры үлгілерінің көмірсутекті құрамы

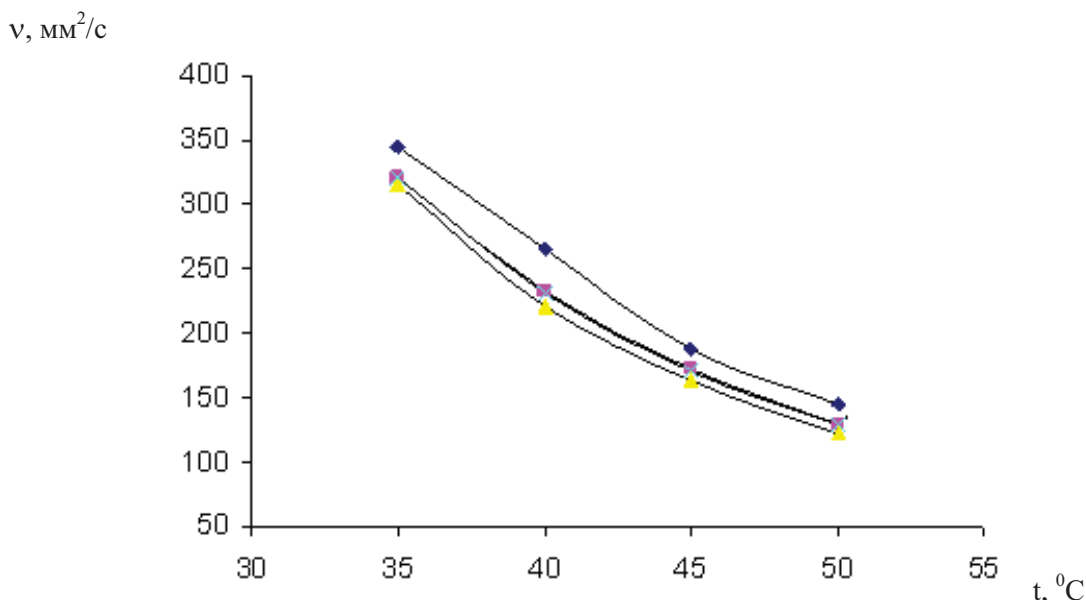
Рет саны	Компонент	Мөлшері, мас. %
1.	C ₆	
2.	C ₇	1,838
3.	C ₈	2,805
4.	C ₉	2,488
5.	C ₁₀	3,919
6.	C ₁₁	3,393
7.	C ₁₂	6,221
8.	C ₁₃	10,31
9.	C ₁₄	6,557
10.	C ₁₅	7,597
11.	C ₁₆	7,698
12.	C ₁₇	5,764
13.	C ₁₈	6,407
14.	C ₁₉	5,985
15.	C ₂₀	5,853
16.	C ₂₁	2,529
17.	C ₂₂	4,458
18.	C ₂₃	2,897
19.	C ₂₄	3,890
20.	C ₂₅	3,920
21.	C ₂₆	3,308
22.	C ₂₇	1,411
23.	C ₂₈	1,800
24.	C ₂₉	1,047
25.	C ₃₀	0,565
26.	C ₃₁	0,182
27.	C ₃₂	0,056
28.	C ₃₃	0,042

Тәжірибелер барысында тас көмір шайырының физика – химиялық құрамы мен қасиетіне гидроимпульсті разрядтың әсері зерттелді. Зерттеу барысында тас көмір шайыры гидроимпульст разрядтың қуаты 20 кВ, разряд жиілігі минутына 60 импульс болатындай деңгей аралығында түрлі уақыт аралығында (1-3 мин.) өңделді. Шайырдың реологиялық қасиеттеріне разряд ұзақтығының және қуат мөлшерінің әсері зерттелді. Зерттеу нәтижелері келесі кестеде берілген.

Бастапқы және өңделген шайыр үлгілерінің 35 – 50⁰С температура аралығында анықталған тұтқырлық мәндері

t, °C	Бастапқы шайыр v, мм ² /с	ГИР әсері 1минут v, мм ² /с	ГИР әсері 2минут v, мм ² /с	ГИР әсері 3 минут v, мм ² /с
35	356,55	330,32	315,20	311,30
40	276,56	232,60	226,52	220,30
45	193,81	183,32	167,21	152,80
50	151,02	134,37	126,19	118,60

Кесте мәліметтерінен шайырды өндеуде гидроимпульстық разряд әсерінен келесі суреттен алынған тұтқырлық мәндерінің ерекшеліктерін анық көруге болады. Тұтқырлықтың температураға тәуелділік графигінен температураны көтерген сайын, шайыр тұтқырлығының азайғанын көруге болады. Суреттен байқағанымыздай бастапқы, яғни өңделмеген шайырға тән сызықпен салыстырғанда, өңделген шайыр үлгілерінің сызықтары төменде орналасқан, ол тұтқырлық мәндерінің кемігенін дәлелдейді (сурет).



Сурет. Тұтқырлықтың өндеу ұзақтығына тәуелділігі: -■-■-■- – бастапқы шайыр; -◆-◆-◆- – гидроимпульсті разрядпен 1 минут өңделген шайыр; -x-x-x- – гидроимпульсті разрядпен 2 минут өңделген шайыр; -▲-▲-▲- – гидроимпульсті разрядпен 3 минут өңделген шайыр.

Тәжірибелер барысында шайыр тұтқырлығы мәнінің азаюы дисперсті фаза бөлшектері өлшемдерінің өзгеруімен түсіндіріледі, яғни толқынды өрістермен өндеу барысында түзілген негізгі өнімдер бастапқымен салыстырғанда төмен молекулалы қосылыстар болып табылады. Ал гидроимпульсті разряд уақытын 5 минутқа дейін ұзартса, өңделген үлгіде полимерлену, рекомбинация реакцияларының басым болуынан көмірсутекті жүйе тығыздалып, нәтижесінде ауыр фракцияның мөлшері көбейгендіктен, жеңіл фракциялар мөлшері азаяды. Әдеби мәліметтерге сүйенсек, реакторда келесі сипаттамалық реакциялардың жүруі өтеді: С–С және С–Н байланыстары бойынша белсенді радикалдардың пайда болуымен алифатты қосылыстардың ыдырау реакциялары, осындай радикалдардың диспропорциялану және рекомбинация реакциялары, ароматты және нафтенді көмірсутектердің деалкилдену реакциялары, поликонденсацияланған құрылымдардың деструкция реакциялары мен радиациялық химиялық айналулардың тармақталған тізбекті процесіне басқа да радикалды реакциялар жатады /2/.

Жалпы гидроимпульсті разрядтың әсерінен көмірсутектерде қайтымды және қайтымсыз процестер жүреді. Гидроимпульстің әсері нәтижесінде заттардың физика - химиялық құрамы және қасиеттері өзгеріске ұшырайды. Гидроимпульстің әсерінен полимерлерде қайтымды процестердің жүруі зат құрамындағы енгізілген электр зарядының жылжу жылдамдығының жоғарлауына және

пайда болған тұрақтанбаған өнімдердің болуымен байланысты. Ал, қайтымсыз процестердің жүруі, бұл – реакция аяқталғаннан кейінгі өнімдердің және олардың айналасындағы молекулалар мен атомдардың арасындағы химиялық өзгерістердің болуымен түсіндіріледі. Осы кезде келесі процестер жүреді: тізбектелу, яғни сызықты полимердің жоғары молекулалық массаға тән кеңістіктік полимерге айналуы, деструкция, яғни молекулалық массаның азаюы жүреді және түрлі типтегі қос байланыстардың қанығуының өзгеруі.

Жоғарыдағы барлық процестер әртүрлі қатынаста және әртүрлі жылдамдықпен бір мезгілде жүреді, ол органикалық қосылыстардың қасиетімен, гидроимпульсінің түрі және қуаттылығымен анықталады.

Мысалы, бірдей жағдайда гидроимпульсінің барысында $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ құрылысты полимер үшін тізбектелу тән, ал $(\text{CH}_2-\text{CRR})_2$ типті полимер үшін деструкция процесі жүреді. Полимерлерді оттекті ортада соққылық толқынмен әсер ету барысында асқын тотықты қосылыстар түзіледі. Мұндай қосылыстар полимерлі тізбектің қосымша деструкциясын тудырады /3/.

Шайырдың реологиялық қасиеттері көп жағдайда дисперсті фазаның құрамымен және шайыр жүйесіндегі күрделі құрылымды бірлік бойынша анықталады. Шайырды сыртқы физикалық әсерлермен өңдеу барысында күрделі құрылымдық бірлік бұзылады, ол өз кезегінде реологиялық қасиеттердің өзгеруіне әкелетіні белгілі.

Күрделі қоспадағы заттарды табиғатына сай бөліп және олардың сандық мөлшерін анықтауға мүмкіндік беретін газды және сұйықты хроматография әдістері, тас көмір шайырының химиялық және фракциялық құрамын анықтау үшін қолданылды. Хроматографиялық әдістер негізінде алынған мәліметтерге сүйене отырып, гидроимпульсті разряд әсері нәтижесінде шайыр фракциясының жекелеген топтық құрамында орын алған сандық өзгерістер зерттелді. Тас көмір шайырынан 200°C дейінгі алынған фракциясының көмірсутекті құрамында гидроимпульст разрядінің әсері нәтижесінде өзгерістер түрлі типтегі реакциялардың (поликонденсірленген құрылымдардың деструкциясы, жоғары парафиндердің үзілуі, белсенді радикалдардың түзілуі, т.б.) барысында пайда болғандығын көрсетеді. Алынған бензин құрамындағы арендер мөлшерінің аздығы, ароматты қосылыстардың гидроимпульске тұрақтылығымен түсіндіріледі. Төмен молекулалы өнімдердің түзілуі негізінен ароматты сақинаның α -жағдайындағы С-С байланысының үзілуі және деалкилдену реакциялары есебінен болады.

Гидроимпульст разрядімен өңделген шайырдан алынған бензин фракциясының құрамында сапалы өзгерістер орын алған: ароматты қосылыстар мен олефиндер азайып, изопарафиндер мен нафтенді қосылыстар көбейген /4/.

Зерттелетін шайырдың фракциялық құрамының хроматографиялық талдауы келесі нәтижелерді көрсетті (кесте 3).

Бастапқы және өңделген шайыр үлгілерінің көмірсутекті құрамы

Компонент	Мөлшері, мас. %			
	Бастапқы шайыр	ГИР әсері 1 мин.	ГИР әсері 21 мин.	ГИР әсері 3 мин.
C ₈	-	-	-	4,621
C ₉	-	-	0,002	6,252
C ₁₀	2,805	3,055	0,006	5,919
C ₁₁	1,488	1,791	0,009	5,185
C ₁₂	3,919	3,285	0,032	4,314
C ₁₃	3,393	3,484	0,1103	4,994
C ₁₄	6,221	5,586	0,426	4,845
C ₁₅	10,31	9,185	1,258	4,827
C ₁₆	6,557	6,327	2,248	4,079
C ₁₇	7,597	8,636	3,933	4,613
C ₁₈	7,698	6,317	4,203	4,023
C ₁₉	5,764	6,913	4,247	3,694
C ₂₀	6,407	5,267	4,161	3,708

C ₂₁	5,985	6,181	3,825	3,682
C ₂₂	5,853	6,139	4,049	3,600
C ₂₃	2,529	2,471	4,161	3,775
C ₂₄	4,458	4,796	4,247	3,539
C ₂₅	2,897	3,130	4,580	3,584
C ₂₆	3,890	4,117	5,244	3,338
C ₂₇	3,920	4,039	5,076	3,365
C ₂₈	3,308	3,973	6,043	3,320
C ₂₉	1,411	1,325	6,707	3,199
C ₃₀	1,800	2,163	5,893	2,417
C ₃₁	1,047	1,211	8,348	2,639
C ₃₂	0,565	0,448	5,121	1,431
C ₃₃	0,182	0,163	5,975	1,036

Шайырдың топтық құрамындағы өзгерістер, гидроимпульсті разрядпен өңдеу барысында пайда болған молекулалық өнімдердің қатуымен екіншілік реакциялардың жүруімен байланысты болуы мүмкін.

Бастапқы және өңделген шайыр үлгілерінің топтық құрамы

Топ аты	Массалық үлесі, %			
	Бастапқы шайыр	ГИР әсері 1минут $v, \text{мм}^2/\text{с}$	ГИР әсері 2минут $v, \text{мм}^2/\text{с}$	ГИР әсері 3 минут $v, \text{мм}^2/\text{с}$
Бензин	4,293	7,564	10,018	15,358
Дизельдік отын 200 – 370 ⁰ С	18,701	21,320	28,494	36,378
Мазут 370 – 500 ⁰ С	77,006	71,416	61,488	48,374

Тәжірибелер барысында тас көмір шайырының гидроимпульсті разрядпен өңдеу бензиндік және дизельдік фракциялардың мөлшерін арттыратындығы анықталды. Гидроимпульсті разрядпен 3 минут өңдеу процесінің нәтижесінде жеңіл фракциялардың шығымын 4,293 %-дан 15,358 %-ға көтеруге қол жеткізілді.

Әдебиеттер

1. Лебедев А.К., Сиварилов П.П., Камьянов В.Ф. Новые возможности переработки тяжелых нефтей и природных битумов // Тезисы докл. международного симпозиума «Нетрадиционные источники углеводородного сырья и проблемы их освоения». - Томск, 1992. – С. 85 – 87.
2. Бишимбаева В.К., Шевко В.М. Научно – технологическое развитие нефтегазового комплекса // Доклады третьих международных научных надировских чтений. — Шымкент- Алматы, 2005. – 518- 520 с.
3. Карпов С.А., Царев А.В., Коханов С.И. Применение предварительной гидроимпульсной обработки углеводородов для повышения выхода дистиллятных фракций// Тезисы докл. II Российская конф. «Актуальные проблемы нефтехимии». - Уфа, 2005. – С. 43- 46.
4. Мустафин Е.С., Давренбеков С.Ж., Касенов Р.З. Предпатент РК № 36620. от 06.25.2008г. Способ получения легких и средних нефтяных фракции и продуктов органического синтеза из каменноугольной смолы Шубаркольского угольного разреза при помощи энергии импульсного разряда.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТЕЙ ОБРАБОТКИ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ С ПОМОЩЬЮ ЭНЕРГИИ ГИДРОИМПУЛЬСНОГО РАЗРЯДА

Р.З. Касенов, Е.С. Мустафин, Д.А. Кайкенов, А.М. Пудов, А.С. Сатымбаева, Ж.К. Богжанова

Проведены эксперименты по обработке Шубаркольской каменноугольной смолы с помощью энергии гидроимпульсного разряда. Изучено влияние гидроимпульсного разряда на фракционный состав и свойства каменноугольной смолы.

THE INVESTIGATION OF COAL TAR PROCESSING BY MEANS ENERGY OF HYDRO-IMPULS DISCHARGE

R.Z. Kasenov, E.S. Mustafin, D.A. Kaikenov, A.M. Pudov, A.S. Satimbayeva, Zh.K. Bogzhanova

Experiments of processing of tar of Shubarkol coal by means energy of hydro- impuls discharge have been made. Influence of hydro- impuls discharge on fractional content and properties of coals tar has been studied.

УДК 536.6+66.012.32+547.944/945

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ АЛКАЛОИДОВ АНАБАЗИНИЙ О,О-ДИМЕТИЛТИОФОСФАТА И 1-ЭФЕДРИНИЙ О,О-ДИИЗОПРОПИЛТИОФОСФАТА

Ш.Б. Касенова^{*}, А.Ж. Абильдаева^{*}, Б.К. Касенов^{*}, А.О.Кулгарин^{},
Б.Т. Ермагамбет^{**}, С.Д. Фазылов^{***}**

^{*} - Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева Национального центра по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан, г. Караганда, Казахстан,

^{**} - Казахский университет технологии и бизнеса, г. Астана, Казахстан,

^{*} - Институт органического синтеза и углехимии, г. Караганда, Казахстан

hmi_science@mail.ru

Методом динамической калориметрии исследованы температурные зависимости теплоемкости производных алкалоида эфедрина и анабазина: анабазиний О,О-диметилтиофосфата и 1-эфедриний О,О-диизопропилтиофосфата при ΔT , равные соответственно 112-114 °С и 145 °С. На основании полученных данных выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости исследуемых алкалоидов.

Исследование термодинамических свойств биологически активных веществ (БАВ) имеет определенный научный и практический интерес для направленного синтеза БАВ и их производных, для стандартизации и сертификации лекарственных веществ на их основе, а также для создания банка данных по термодинамическим константам биоактивных соединений.

В данной работе приведены результаты калориметрических исследований теплоемкости производных алкалоидов анабазина и эфедрина: анабазиний О,О-диметилтиофосфата ($C_{12}H_{21}N_2O_3PS$) и 1-эфедриний О,О-диизопропилтиофосфата ($C_{16}H_{30}NO_4PS$), которые получены в Институте органического синтеза и углехимии (г. Караганда) на уровне фармакопейной чистоты.

Изобарные теплоемкости исследуемых соединений измеряли на серийном калориметре ИТ-С-400, который позволяет определить удельную теплоемкость разнообразных веществ в твердом или порошкообразном состоянии. Опыты ставились в режиме монотонного, близкого к линейному, разогрева образца со средней скоростью около 0,1 К в секунду. За один опыт определялась температурная зависимость изучаемого параметра. Измерительная схема прибора обеспечивает замер уровня температуры от “минус” 100 до “плюс” 400⁰С в фиксированных точках через 25⁰С с помощью встроенного в прибор потенциометра постоянного тока и переключателя. Объемный диапазон не менее $10 \cdot 10^6$ Дж/К·м³. Время, затрачиваемое на измерение во всем интервале температур, с обработкой экспериментальных данных не более 2,5 часов. Предельные погрешности измерения на приборе ИТ – С - 400 по паспортным данным не превышают $\pm 10\%$ /1, 2/.

Принцип работы прибора основывается на сравнительном методе динамического с - калориметра с тепломером.

Исследуемый образец, помещенный в металлическую ампулу измерительной ячейки, разогревалась непрерывно тепловым потоком через тепломер. Через каждые 25⁰ С с помощью микровольтамперметра Ф - 136 и серийного секундомера СЭЦ - 100 измеряется временное запаздывание температуры ампулы по отношению к температуре основания.

Предварительно проводилась градуировка измерителя, которая заключалась в определении тепловой проводимости тепломера K_T /1, 2/. С этой целью проводилось по пять экспериментов с пустой ампулой и столько же с медным образцом. Тепловая проводимость тепломера вычислялась по формуле: