

Shayzada Tortaevna Koshkarbaeva – candidate of technical sciences, associate professor of the department «Technology of inorganic and petrochemical production», M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent; e-mail: shayzada-1968@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8753-3245>.

Nursulu Koshenovna Sarypbekova – PhD, Associate Professor of the Department of «Chemistry and Pharmaceutical Engineering», M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent; e-mail: Nurislam_kar@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1200-3244>.

Редакцияға енуі 25.01.2024

Өңдеуден кейін түсуі 16.03.2024

Жариялауға қабылданды 07.04.2024

DOI: 10.53360/2788-7995-2024-2(14)-66

MPHTI: 61.31.41



С.Т. Тлеуова, А.С.Тлеуов, Д.Т. Пазылова*, Н.Т. Сагиндикова, Ж.А. Туришбеков

Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова,
160012, Республика Казахстан, г. Шымкент, пр. Тауке хана, 5

*e-mail: danapazyl@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА АГЛОМЕРАЦИИ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕФТЯНОГО КОКСА

Аннотация: В статье приведены результаты физико-химических и термодинамических исследований использования нефтяного кокса, полученного из отходов нефтепереработки, для использования в агломерации фосфатного сырья в качестве топлива.

С использованием метода тонкослойной хроматографии и ИК-спектроскопии определены группы органических соединений в составе тяжелых отходов, используемых для медленного коксования нефтяного кокса. Полученные результаты анализа тяжелых нефтяных отходов показали высокое содержание сильных ароматических групп 35,1-54,1%, смоляных групп 12,0-25,7%, парафиновых групп 3,0-41,4%. Все эти показатели свидетельствуют о пригодности тяжелых нефтяных отходов для получения нефтяного кокса.

С использованием растрового электронного микроскопа JSM-6490LV идентифицирован поэлементный состав и микроструктура полученного нефтяного кокса, который содержит С-78,56%, Те-4,05%, Al-12,14%, Si-1,18%.

Приведены результаты термодинамических исследований реакций, характерных агломерационному обжигу рабочей смеси состава фосфорит – фосфато-кремнистый сланец – нефтекокс, выполнены с использованием программного комплекса HSC-5.1 Chemistry разработанного Outokumpu Research Oy. Результаты расчета изменения энергии Гиббса от температуры реакций декарбонизации свидетельствуют о термодинамической вероятности протекания всех исследуемых реакций в высокотемпературной области. Причем вероятность протекания реакций 5,6 возможна только выше 1200К. Термодинамическое моделирование декарбонизации рабочих систем $\text{CaCO}_3 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_6 - \text{O}_2$ и $\text{CaCO}_3 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5\text{O} - \text{O}_2$ выполнены в температурном интервале 500-1500К и давлениях 0,1-0,01МПа, характерные для агломерационного процесса с использованием программного комплекса «Астра-4».

Результаты графических зависимостей равновесного распределения основных компонентов кальция и углерода в зависимости от температуры и давления носят однопиковый характер. Причем по мере уменьшения давления возможность образования CaO и CO_2 на 100К перемещается в низкотемпературную область.

Ключевые слова: агломерация, нефтяной кокс, термодинамика, коксование, пиролиз, фосфато-кремнистый сланец, энергия Гиббса, газовая фаза.

Введение

На предприятиях фосфорной промышленности для получения желтого фосфора используются кусковые фосфориты размером более 8мм. Мелкие фракции менее 8 мм, образующиеся в процессе добычи фосфатного сырья и подготовки кусковой руды к

технологическому переделу, становятся непригодными в связи с нарушением газодинамического режима работы фосфорной печи при получении элементарного фосфора [1-4].

Для обеспечения необходимой газопроницаемости агломерационной шихты и снижения вероятности ее спекания на верхних горизонтах фосфорной печи они предварительно должны быть превращены в кусковой материал размером не менее 5-50 мм. Кроме того, он не должен содержать вредных примесей: влаги, карбонатов, смолистых веществ и др. [5-10].

По данным [3] выход мелких фракций добываемого сырья на рудниках составляет около 35-44%. В этой связи важной экономической и экологической задачей является вовлечение в электротермию фосфора мелких фракций фосфатного сырья, добываемых в Каратауских рудниках с целью их наиболее полного и рационального использования. Решение этой проблемы связано с совершенствованием существующих методов термической подготовки сырья.

Качество сырья для получения нефтяного кокса оказывает первостепенное влияние на характеристики конечного продукта – нефтяного кокса. Производство кокса в СНГ осуществляется в основном на установках медленного коксования (УМК) [11-12].

Сырьем для коксования служат тяжелые фракции нефти, образующиеся при атмосферном и вакуумном восстановлении (мазута, полугудрона, гудрона), крекинг - отходы от термического крекинга гудронов с мазутами, тяжелые газойлы каталитического крекинга, отходы производства масла (асфальт пропановой деасфальтизации гудрона, экстракты фенольной очистки масел и др.).

Из всех нефтяных отходов, склонных к образованию различных коксовых структур, наиболее подходящими считаются ароматические концентраты (остаток крекинга дистиллята) и другие высокомолекулярные углеводороды [12-14].

Среди основных параметров, определяющих качество нефти, таких как плотность, фракционный и химический состав нефтепродуктов, наиболее важными являются плотность и сернистость.

Сера – одна из самых нежелательных примесей в сырой нефти и конечном продукте- коксе [12]. Поэтому уменьшение ее содержания в составе нефтяного кокса является одной из первостепенных задач.

Методы исследования

Для определения группового состава тяжелых нефтяных отходов и полученного кокса из них использовался метод тонкослойной хроматографии и ИК-спектроскопии на приборе SPECORD-IR-75. Определение микроструктуры и поэлементного состава продукта проведено на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM- 6490LV.

Термодинамические исследования возможности протекания реакций проводились при помощи программного комплекса HSC-5.Chemistry, разработанного финской компанией Outokumpu.

Термодинамическое моделирование систем проводили с использованием программного комплекса «Астра – 4». Этот комплекс позволяет с помощью ЭВМ рассчитать более 20 параметров, в том числе состав газовой фазы. Основу данного комплекса составляет фундаментальный принцип максимума энтропии. Первоначальная информация представляется в виде количественного распределения веществ, с равновесным распределением элементов и соединений по продуктам взаимодействия.

Для повышения экономической эффективности процесса коксования нами проведены исследования по рациональному использованию сырья для производства нефтяного кокса, выбор условий ведения процесса, с прогнозированием качественных и количественных показателей.

Результаты исследований и обсуждение

Для получения нефтяного кокса использовались тяжелые нефтяные отходы нефтеперерабатывающего завода, состав которых приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Групповой органический состав тяжелых нефтяных отходов

Углеводородная группа	Номера проб					Среднее содержание, % масс.	Среднеквадратические отклонения, %
	1	2	3	4	5		
Парафинонафтенды	29,9	30,3	29,1	29,5	30,7	29,9	1,6
Слегка ароматный	3,1	2,8	2,9	2,9	2,8	2,9	2,8
Средний ароматный	1,9	1,8	2,0	1,9	1,7	1,9	4,7
Сильно ароматный	44,2	45,1	45,9	44,8	45,5	45,1	1,1
Смолы I	6,1	5,8	5,6	5,7	5,3	5,7	3,5
Смолы II	10,6	10,3	10,4	10,9	10,0	10,4	2,4
Асфальтены	4,2	3,9	4,1	4,3	4,0	4,1	2,9

После процессов первичной и вторичной переработки нефти остается значительное количество тяжелых нефтяных отходов, не имеющих квалифицированного применения:

- тяжелый газойль каталитического крекинга (ТГКК);
- тяжелые смолы пиролиза (ТСП) из установок каталитического крекинга (КК);

Для предварительной оценки степени пригодности представленных нефтяных отходов проведено исследование их основных свойств как сырья для медленного коксования.

В таблице 2 представлены физико-химические свойства и групповой органический состав сырья для получения нефтяного кокса.

Таблица 2 – Физико-химические свойства и групповой органический состав коксового сырья

Индикаторы	ТСП	ТГКК	Гудрон
Плотность, г/см ³	1,072	0,969	0,951
Коксование, % масс.	12,85	1,88	8,40
Содержание серы, % масс.	0,18	1,12	1,92
Зольность, % масс.	0,003	0,005	0,010
Групповой органический состав, % масс.			
Парафинонафтенные	3,0	41,4	16,6
Слегка ароматные	1,6	3,4	13,2
Средний ароматные	1,9	1,9	6,6
Сильно ароматные	54,1	41,3	35,1
Смолы	25,7	12,0	25,2
Асфальтены	13,7	-	3,3

Исследуемые виды тяжелых нефтяных отходов отличаются друг от друга как по физико-химическим свойствам, так и по групповому органическому составу. Это обусловлено особенностями термических и каталитических процессов. Низкое содержание серы, высокая плотность, умеренное коксование тяжелой смолы пиролиза отвечают требованиям, предъявляемым к сырью для производства малосернистых видов кокса.

Каталитический крекинг характеризуется низким коксованием, средней серной генерацией, высокой плотностью, равным соотношением парафинно-нафтенных углеводородов с сбалансированным групповым содержанием углеводородов с равным соотношением высококонденсированных молекулярных структур (асфальтенов). При этом для получения малосернистого кокса рациональным является его использование, в качестве основного компонента смеси [12-14].

Проведен химический анализ полученного нефтяного кокса из тяжелых нефтяных отходов с анализом элементного состава данного продукта (табл. 3).

Таблица 3 – Химический состав кокса из тяжелых нефтяных отходов

№	Содержание компонента (% масс.)								
	Влажность	Летучие вещества	Зола	C	H	S	N	Cl	O
1	0,40	12,81	1,80	77,99	3,35	2,00	0,87	0,01	8,59
2	0,36	12,87	1,87	80,00	3,36	1,92	0,89	0,03	8,62
3	0,42	12,83	1,74	77,69	3,30	2,02	0,80	0,06	8,50
Ср.	0,39	12,84	1,80	78,56	3,34	1,98	0,85	0,03	8,57

Из данных таблицы 3 следует, что содержание углерода в исследуемом продукте составляет 77-80%, содержание серы 1,92-2,02%.

Результаты проведенного анализа микроструктуры и поэлементного состава нефтяного кокса, полученные на растровом электронном микроскопе показали хорошую сходимость содержания углерода в исследуемой пробе (рис. 1, табл. 4). Это подтверждается микроструктурой образца, в котором преобладающими минералами являются кристаллы углерода, темной продолговатой призматической структурой более 80%.

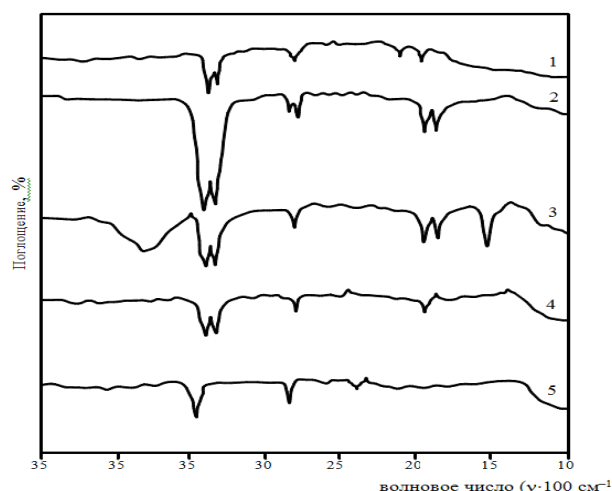


Рисунок 1 – Микроструктура нефтяного кокса из тяжелых нефтяных отходов (увеличение в 40 раз)

Таблица 4 – Поэлементный состав нефтяного кокса

Элемент	Масса, %
C	78,56
Si	1,18
Fe	4,05
Al	12,14

Органическую составляющую нефтяного кокса изучали с помощью ИК-спектроскопии. Результаты анализа спектров поглощения органических составляющих приведен на рисунке 2. Как видно из рисунка 2 на спектре 1 ($R_f = 0,99$) наблюдаются три полосы поглощения при 1450, 2850 и 2926 см^{-1} , характерных для нефтепродуктов. Остальные полосы поглощения не наблюдаются ни в области «отпечатка пальцев» (600-900 см^{-1}), ни в области «функциональных групп» (1500-1700 см^{-1}), ни в широкой области (3000-3600 см^{-1}).



- 1 – группа органических соединений 1 с $R_f = 0,99$; 2 – группа органических соединений 2 с $R_f = 0,92$;
 3 – группа органических соединений 3 с $R_f = 0,20$; 4 – группа органических соединений 4 с $R_f = 0,10$;
 5 – группа гидроокисных соединений 5

Рисунок 2 – ИК-спектры органических составляющих нефтекокса

Термодинамическую вероятность возможности протекания реакций, характерных агломерационному обжигу рабочей смеси состава – фосфорит – фосфато-кремнистый сланец – нефтекокс выполнены расчетом изменения энергии Гиббса, в области температур 400-1600K, с использованием программного комплекса HSC-5.1 Chemistry следующих реакций:

1. $2K_3PO_4 + CaCO_3 + SiO_2 + C_4H_{10} + 4O_2 = CaSiO_3 + 3K_2O + P_2O_5 + 5CO + 5H_2O$
2. $2K_3PO_4 + CaCO_3 + SiO_2 + C_6H_6 + 4O_2 = CaSiO_3 + 3K_2O + P_2O_5 + 7CO + 3H_2O$
3. $2KAlO_2 + CaCO_3 + SiO_2 = K_2O + CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + CO_{2(g)}$
4. $2NaAlO_2 + CaCO_3 + SiO_2 = Na_2O + CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + CO_{2(g)}$
5. $2KAlO_2 + CaCO_3 + SiO_2 + C_4H_{10} + 6.5O_2 = K_2O + CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 5CO_{2(g)} + 5H_2O$
6. $2KAlO_2 + CaCO_3 + SiO_2 + C_6H_6 + 7.5O_2 = K_2O + CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 7CO_{2(g)} + 3H_2O$

Анализ полученных графических зависимостей, реакций 1-2, характерных рабочей смеси, в исследуемой области 400-1600K, приведенный на рисунке 3 свидетельствует о термодинамической вероятности протекания реакций. Причем при повышении температуры, отрицательные значения изменения энергии Гиббса увеличиваются.

Анализ графических зависимостей изменения энергии Гиббса реакций 3-6 свидетельствует о термодинамической вероятности протекания, характеризующийся отрицательными значениями в исследуемой области температур (3-4 реакции). Причем, термодинамическая вероятность протекания реакции 3,4 предпочтительнее нежели реакции 5,6.

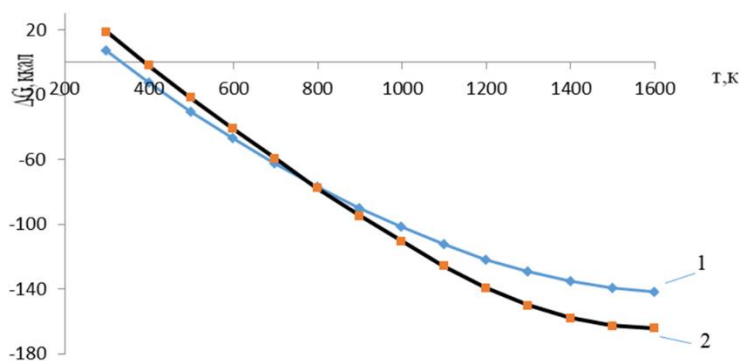


Рисунок 3 – Графическая зависимость изменения энергии Гиббса от температуры реакций 1-2

На рисунке 4 представлена графическая зависимость изменения значений энергии Гиббса от температуры реакции 3-6.

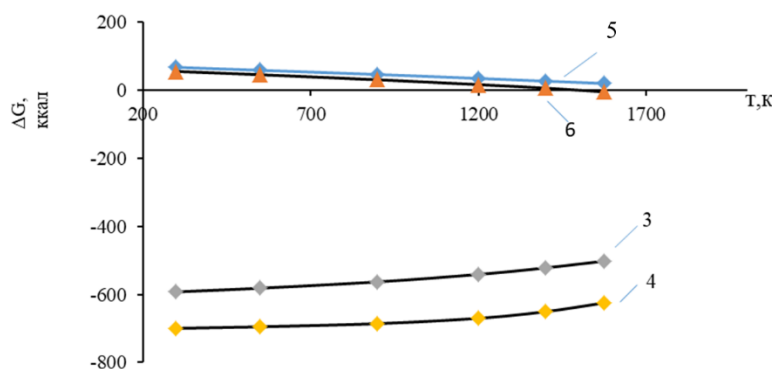


Рисунок 4 – Графическая зависимость изменения энергии Гиббса от температуры реакций 3-6

Учитывая химический состав нефтекокса и условия декарбонизационных процессов при агломерации фосфоритов проведено термодинамическое моделирование с использованием программного комплекса «Астра-4» взаимодействия в системах:



Распределение элементов и состав газовой фазы исследуемых систем (1-2) изучали в температурном интервале 500-1500K и давлениях (P) 0,1; 0,01 МПа, соответствующих реальным условиям агломерации.

Из результатов полученных расчетов данных следует, что в изучаемых системах в зависимости от температуры и давления присутствуют следующие элементы и соединения – CaCO_3 (к), $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO (к), H_2O , CO_2 , H_2 , OH , O_2 , H , O . Результаты равновесного распределения элементов кальция и углерода исследуемых системах приведены на рисунках 5,6.

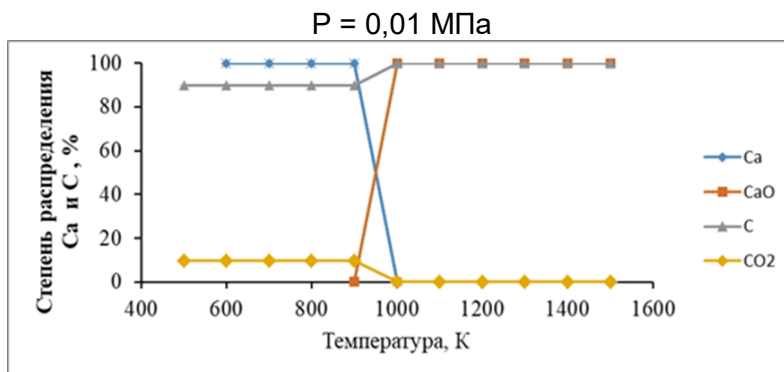


Рисунок 5 – Влияние температуры и давления на распределение Ca и C в системе $\text{CaCO}_3 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_6 - \text{O}_2$ при P = 0,01МПа

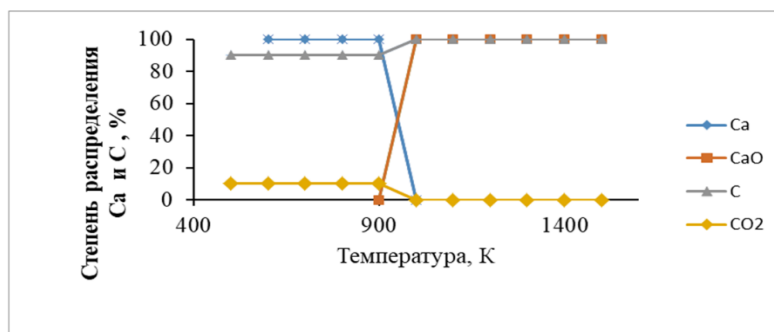


Рисунок 6 – Влияние температуры и давления на распределение углерода и кальция в системе $\text{CaCO}_3 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5\text{O} - \text{O}_2$ при P = 0,1МПа

Графическая зависимость равновесного распределения Ca и C в зависимости от температуры и давления носят однотипный характер декарбонизационного процесса в исследуемых системах. Так, при P = 0,01 МПа декарбонизация CaCO_3 начинается при T=1100K и достигает 100% перехода Ca из CaCO_3 в CaO (к) в системе (1), а в системе (2) при T=1000K, т.е. при использовании углеводорода более насыщенного атомами водорода происходит смещение в низкотемпературную область 100%-го перехода Ca из CaCO_3 в CaO .

Углерод в этих системах распределяется между CaCO_3 и CO_2 в температурной области 500-900K (при P=0,01 МПа) и в области 500-1000K (при P=0,1 МПа) в системе $\text{CaCO}_3 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_6 - \text{O}_2$ 7 из 8 молекул (87,5%) углерода окисляется до CO_2 , а одна молекула (12,5%) остается в CaCO_3 .

Для исследуемых систем независимо от давления в температурном интервале 500-900K (83,33%) молекул углерода окисляется до CO_2 и одна молекула (16,62%) остается с CaCO_3 . Затем в температурном интервале 1000-1500K преобладающая часть углерода переходит в CO_2 . И лишь небольшая его доля (0,026% при T=1500K, P=0,01 МПа и 0,046% при T=1500K, P=0,1 МПа) переходит в CO. Поэтому состав газовой фазы системы $\text{CaCO}_3 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5\text{O} - \text{O}_2$ незначительно отличается в двух температурных интервалах: 500-1000K и 1100-1500K (табл. 5).

Таблица 5 – Влияние температуры и давления на состав газовой фазы системы $\text{CaCO}_3 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5\text{O} - \text{O}_2$

Компонент	Содержание в газовой фазе (об, %) при температурах (К)			
	500	1000	1100	1500
CO_2	42,81*/42,80	49,81/49,80	54,35/54,35	54,33/54,33
CO	42,81*/42,80	49,81/49,80	54,35/54,35	0,013/0,024
O_2	0,408/0,408	0,408/0,408	0,37/0,37	0,37/0,383
O	0,408/0,408	0,408/0,408	0,37/0,37	$0,78 \cdot 10^{-4}/0,14 \cdot 10^{-3}$
OH	0,408/0,408	0,408/0,408	$0,16 \cdot 10^{-4}/0,26 \cdot 10^{-4}$	0,071/0,0147
H_2	0,408/0,408	0,408/0,408	$0,16 \cdot 10^{-4}/0,26 \cdot 10^{-4}$	$0,44 \cdot 10^{-2}/0,79 \cdot 10^{-2}$
H	0,408/0,408	0,408/0,408	$0,16 \cdot 10^{-4}/0,26 \cdot 10^{-4}$	$0,37 \cdot 10^{-4}/0,91 \cdot 10^{-4}$
H_2O	49,79/49,79	49,79/49,79	45,27/45,27	45,26/45,25
Числитель $P=0,1$ МПа, знаменатель $P=0,01$ МПа				

Таким образом, присутствие в составе рабочей смеси нефтяного кокса в виде $\text{C} - \text{C}_6\text{H}_6 - \text{O}_2$ и $\text{C} - \text{C}_6\text{H}_5\text{O} - \text{O}_2$ способствует снижению температуры процесса декарбонизации.

Заключение

Физико-химическими исследованиями установлены группы органических соединений, микроструктура и поэлементный состав исходных материалов и конечных продуктов. По результатам ИК-спектров тонкослойной хроматографии установлено, что тяжелые нефтяные отходы характеризуются преобладанием сильно ароматизированных групп в пределах 35,1-54,1%. Результаты термодинамических исследований реакций, характерных агломерационному обжигу рабочей смеси состава – фосфорит – фосфато-кремнистый сланец – нефтекокс по изменениям энергии Гиббса, свидетельствуют о вероятности протекания в области 1200К.

Термодинамическое моделирование взаимодействия в системах: $\text{CaCO}_3 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_6 - \text{O}_2$, $\text{CaCO}_3 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5\text{O} - \text{O}_2$, проведенное в температурном интервале 500-1500К и давлениях (P) 0,1; 0,01 МПа, соответствующих реальным условиям агломерации показало, что равновесное распределение элементов и соединений характеризуется высокой степенью декарбонизации CaCO_3 в CaO на 100%. При этом, снижение давления до 0,01 МПа смещает процесс декарбонизации на 100К в низкотемпературную область.

Полученные результаты исследований имеют важное практическое значение для выбора оптимальных составов и условий для агломерации бедных фосфоритных руд с использованием в качестве топливного компонента нефтяного кокса.

Список литературы

1. Бугенов Е.С. Физико-химические основы производства фосфора из низкосортных фосфоритов / Е.С. Бугенов, У.Ж. Джусипбеков. – Алматы, 2005. – 384 с.
2. Ершов В.А. Электротермическая переработка фосфоритов Каратау / В.А. Ершов // Труды ЛенНИИГипрохима. – 1972. – № 4. – 198 с.
3. Термическая обработка и окускование фосфатного сырья / С. Шумаков и др. – М.: Химия, 1987. – 92 с.
4. Мирошников Н.А. Утилизация мелких фракции фосфоритов Каратау методов высоко температурного окомкования во вращающей печи: автореф....канд.тех.наук: 05.17.01 / Мирошников Н.А.; Ленингр.тех. инст-т им. Ленсовета. – Л., 1988. – 20 с.
5. Abildayeva A. Systematization of Material Flows of Natural and Secondary Raw Materials of Phosphorus Industry of the Republic of Kazakhstan / A. Abildayeva, Kh. Turgumbayeva // Environmental and Climate Technologies – 2021. – vol. 25, № 1. – P. 894-906. DOI: <https://doi.org/10.2478/rtuct-2021-0067>.
6. Ruan Y. Review on Beneficiation Techniques and Reagents Used for Phosphate Ores / Y. Ruan, D. He, R. Chi // Minerals. – 2019. – № 9. – 253 p. DOI: <https://doi.org/10.3390/min9040253>.
7. Vereyina E.K. Experimental study of the coefficients for thermal conductivity and thermal diffusivity in agglomerates of phosphate ore raw materials during heating / E.K. Vereyina, V.I. Bobkov, V.A. Orekhov // II International Scientific And Practical Conference «Technologies, Materials Science And Engineering», 5-7 April, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0158769>.

8. Тлеуов А.С. Энерпго – и ресурсосберегающая технология агломерации фосфоритов: учебное пособие / А.С. Тлеуов. – Шымкент: ЮГУ им. М. Ауэзова, 2008. – 229 с.
9. State of the art and research development prospects of energy and resource-efficient environmentally safe chemical process systems engineering / V.P. Meshalkin et al // *Mendeleev Commun.* – 2021/ – vol. 31, № 5. – P. 593-604. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.003>.
10. Sintering behaviour and sinter properties of phosphorite / Xuewei Lv et al // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy: Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy.* – 2014. – P.16-26. DOI: <https://doi.org/10.1179/1743285514Y.0000000072>.
11. Orekhov, V.A. Features of the study on thermal destruction of carbonates in pelletized phosphorites at high-temperature roasting / V.A. Orekhov, V.I. Bobkov // *Tepl. ProtsessyTekh.* – 2022. – vol. 14, № 12. – P. 555-562. DOI: <https://doi.org/10.34759/tpt-2022-14-12-555-562>.
12. Копелиович Л.В. Теория и практика современных технологий производства кокса / Л.В. Копелиович. С.Г. Стахеев. – Екатеринбург: УрФУ, 2012. – 116 с.
13. Aldo R.S. Analysis of Petroleum Coke Consumption in Some Industrial Sectors / R.S. Aldo, J. da S. Rogério, L.G.R. Maria // *Journal of Petroleum Science Research.* – 2015. – Vol. 4. – P. 2168-5517. DOI: <https://doi.org/10.12783/jpsr.2015.0401.01>.
14. Gascoina N. Marc Bouchez Characterisation of coking activity during supercritical hydrocarbon pyrolysis / N. Gascoina, Ph. Gillarda, S. Bernarda // *Fuel Processing Technology.* – 2008. – Vol. 89. – P. 1416-1428. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.07.004>.

References

1. Bugenov E.S. Fiziko-khimicheskie osnovy proizvodstva fosfora iz nizkosortnykh fosforitov / E.S. Bugenov, U.ZH. Dzhusipbekov. – Almaty, 2005. – 384 s. (In Russian).
2. Ershov V.A. Ehlektrotermicheskaya pererabotka fosforitov Karatau / V.A. Ershov // *Trudy LeNNII Giprokhima.* – 1972. – № 4. – 198 s. (In Russian).
3. Termicheskaya obrabotka i okuskovanie fosfatnogo syr'ya / S. Shumakov i dr. – M.: Khimiya, 1987. – 92 s. (In Russian).
4. Miroshnikov N.A. Utilizatsiya melkikh fraktsii fosforitov Karatau metodov vysoko temperaturnogo okomkovaniya vo vrashchayushchei pechi: avtoref....kand.tekh.nauk: 05.17.01 / Miroshnikov N.A.; Leningr.tekh. inst-t im. Lensoвета. – L., 1988. – 20 s. (In Russian).
5. Abildayeva A. Systematization of Material Flows of Natural and Secondary Raw Materials of Phosphorus Industry of the Republic of Kazakhstan / A. Abildayeva, Kh. Turgumbayeva // *Environmental and Climate Technologies* – 2021. – vol. 25, № 1. – R. 894-906. DOI: <https://doi.org/10.2478/rtuect-2021-0067>. (In English).
6. Ruan Y. Review on Beneficiation Techniques and Reagents Used for Phosphate Ores / Y. Ruan, D. He, R. Chi // *Minerals.* – 2019. – № 9. – 253 r. DOI: <https://doi.org/10.3390/min9040253>. (In English).
7. Vereyina E.K. Experimental study of the coefficients for thermal conductivity and thermal diffusivity in agglomerates of phosphate ore raw materials during heating / E.K. Vereyina, V.I. Bobkov, V.A. Orekhov // II International Scientific And Practical Conference «Technologies, Materials Science And Engineering», 5-7 April, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0158769>. (In English).
8. Tleuov A.S. Ehnerpgo – i ressursosberegayushaya tekhnologiya aglomeratsii fosforitov: uchebnoe posobie / A.S. Tleuov. – Shymkent: YUKGU im. M. Auehzova, 2008. – 229 s. (In Russian).
9. State of the art and research development prospects of energy and resource-efficient environmentally safe chemical process systems engineering / V.P. Meshalkin et al // *Mendeleev Commun.* – 2021/ – vol. 31, № 5. – R. 593-604. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.003>. (In English).
10. Sintering behaviour and sinter properties of phosphorite / Xuewei Lv et al // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy: Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy.* – 2014. – P.16-26. DOI: <https://doi.org/10.1179/1743285514Y.0000000072>. (In English).
11. Orekhov V.A. Features of the study on thermal destruction of carbonates in pelletized phosphorites at high-temperature roasting / V.A. Orekhov, V.I. Bobkov // *Tepl. ProtsessyTekh.* – 2022. – vol. 14, № 12. – R. 555-562. DOI: <https://doi.org/10.34759/tpt-2022-14-12-555-562>. (In English).

12. Kopeliovich L.V. Teoriya i praktika sovremennykh tekhnologii proizvodstva koksa / L.V. Kopeliovich, S.G. Stakheev. – Ekaterinburg: URFU, 2012. – 116 s. (In Russian).
13. Aldo R.S. Analysis of Petroleum Coke Consumption in Some Industrial Sectors / R.S. Aldo, J. da S. Rogério, L.G.R. Maria // Journal of Petroleum Science Research. – 2015. – Vol. 4. – R. 2168-5517. DOI: <https://doi.org/10.12783/jpsr.2015.0401.01>. (In English).
14. Gascoina N. Marc Bouchezb Characterisation of coking activity during supercritical hydrocarbon pyrolysis / N. Gascoina, Ph. Gillarda, S. Bernarda // Fuel Processing Technology. – 2008. – Vol. 89. – P. 1416-1428. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.07.004>. (In English).

Информация о финансировании

Исследование финансируется Комитетом по науке и высшего образования Республики Казахстан (грант BR21882181).

С.Т. Тілеуова, А.С. Тілеуов, Д.Т. Пазылова*, Н.Т. Сағындықова, Ж.А. Туришбеков

М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті,
160012, Қазақстан Республикасы, Шымкент қаласы, Тәуке хан даңғылы, 5
*e-mail: danapazyl@mail.ru

МҰНАЙ КОКСЫН ПАЙДАЛАНА ОТЫРЫП, ФОСФАТ ШИКІЗАТЫНЫҢ АГЛОМЕРАЦИЯ ПРОЦЕСІНІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ МЕН ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ЗАНДЫЛЫҚТАРЫН ЗЕРТТЕУ

Мақалада агломерацияда фосфат шикізатын отын ретінде пайдалану үшін мұнай өңдеу қалдықтарынан алынған мұнай коксын қолдану бойынша физика-химиялық және термодинамикалық зерттеулердің нәтижелері келтірілген.

Жұқа қабатты хроматография және ИҚ спектроскопия әдісін қолдана отырып, мұнай коксын баяу кокстеу үшін қолданылатын ауыр қалдықтардың құрамындағы органикалық қосылыстардың топтары анықталды. Ауыр мұнай қалдықтарын талдау нәтижелері 35,1-54,1% күшті хош иісті топтардың, 12,0-25,7% шайырлы топтардың, 3,0-41,4% парафинді топтардың жоғары құрамын көрсетті. Осы көрсеткіштердің барлығы ауыр мұнай қалдықтарының мұнай коксын алуға жарамдылығын көрсетеді.

JSM-6490LV растрлық электронды микроскопының көмегімен алынған C-78,56%, Те-4,05%, Al-12,14%, Si-1,18% құрамды мұнай коксының элементтік құрамы мен микроқұрылымы анықталды.

Outokumpu Research Оу әзірлеген HSC-5.1 Chemistry бағдарламалық кешенді пайдалана отырып, фосфорит-фосфат-кремнийлі тақтатас-мұнайкокс құрамды жұмыс қоспасын агломерациялық күйдіруге тән реакциялардың термодинамикалық зерттеулерінің нәтижелері келтірілген. Декарбонизация реакциялар температурасынан Гиббс энергиясының өзгеруін есептеу нәтижелері жоғары температуралық аймақтағы барлық зерттелетін реакциялардың термодинамикалық ықтималдығы көрсетілді. Сонымен қатар, 5,6 реакцияларының ықтималдығы тек 1200K жоғары болуы мүмкін. $\text{CaCO}_3 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_6 - \text{O}_2$ и $\text{CaCO}_3 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5\text{O} - \text{O}_2$ жұмыс жүйелерінің декарбонизациясын термодинамикалық модельдеу агломерациялық процеске тән 500-1500K температуралық аралықта және 0,1-0,01МПа қысымда "Астра-4"бағдарламалық кешенін пайдалана отырып орындалды.

Температура мен қысымға байланысты кальций мен көміртектің негізгі компоненттерінің тепе-теңдік таралуының графикалық тәуелділіктерінің нәтижелері біртектес сипатта болды. Сонымен қатар, қысым азайған сайын CaO и CO_2 түзілу мүмкіндігі 100K төмен температуралы аймаққа ауысады.

Түйін сөздер: *агломерация, мұнай коксы, термодинамика, металлургиялық кокс, кокстеу, пиролиз, фосфат – кремний тақтатасы, Гиббс энергиясы.*

S.T. Tleuova, A.S. Tleuov, D.T. Pazylova*, N.T. Sagindikova, Zh.A. Turishbekov

M. Auezov South Kazakhstan University,
160012, Republic of Kazakhstan, Shymkent, Tauke Khan ave., 5
*e-mail: danapazyl@mail.ru

INVESTIGATION OF THE PHYSICO-CHEMICAL FEATURES AND THERMODYNAMIC PATTERNS OF THE AGGLOMERATION PROCESS OF PHOSPHATE RAW MATERIALS USING PETROLEUM COKE

The article presents the results of physico-chemical and thermodynamic studies of the use of petroleum coke obtained from oil refining waste for use in agglomeration of phosphate raw materials as fuel.

Using the method of thin-layer chromatography and IR spectroscopy, groups of organic compounds in the composition of heavy waste used for slow coking of petroleum coke were determined. The obtained results of the analysis of heavy oil waste showed a high content of strong aromatic groups 35.1-54.1%, resin groups 12.0-25.7%, paraffin groups 3.0-41.4%. All these indicators indicate the suitability of heavy oil waste for the production of petroleum coke.

The element composition and microstructure of the resulting petroleum coke, which contains C-78.56%, Te-4.05%, Al-12.14%, Si-1.18%, were identified using a scanning electron microscope JSM-6490LV.

The results of thermodynamic studies of reactions characteristic of agglomeration firing of a working mixture of phosphorite-phosphate-siliceous shale - neftekox composition are presented, performed using the HSC-5.1 Chemistry software package developed by Outokumpu Research Oy. The results of calculating the Gibbs energy change from the temperature of decarbonization reactions indicate the thermodynamic probability of all studied reactions occurring in the high-temperature region. Moreover, the probability of 5.6 reactions is possible only above 1200K. Thermodynamic modeling of decarbonization of the working systems $\text{CaCO}_3 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_6 - \text{O}_2$ and $\text{CaCO}_3 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5\text{O} - \text{O}_2$ were performed in the temperature range 500-1500 K and pressures 0.1-0.01MPa, typical for the agglomeration process using the Astra-4 software package.

The results of graphical dependences of the equilibrium distribution of the main components of calcium and carbon depending on temperature and pressure are of the same type. Moreover, as the pressure decreases, the possibility of formation of CaO and CO_2 per 100 K moves to a low-temperature region.

Key words: agglomeration, petroleum coke, thermodynamics, metallurgical coke, coking, pyrolysis, phosphate – siliceous shale, Gibbs energy.

Сведения об авторах

Салтанат Талиповна Тлеуова – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология неорганических и нефтехимических производств» Южно-Казахстанского университета им. М. Ауэзова, г. Шымкент, Республика Казахстан; e-mail: saltanat.talipovna52@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4764-3500>.

Алибек Спабекович Тлеуов – доктор технических наук, профессор кафедры «Технология неорганических и нефтехимических производств» Южно-Казахстанского университета им. М. Ауэзова, г. Шымкент, Республика Казахстан; e-mail: tleuov@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8534-9807>.

Дана Темирбековна Пазылова* – PhD доктор, ст. преподаватель кафедры «Физика» Южно-Казахстанского университета им. М. Ауэзова, г. Шымкент, Республика Казахстан; e-mail: danapazyl@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7183-3411>.

Нурила Татуовна Сагиндикова – преподаватель кафедры «Технология неорганических и нефтехимических производств» Южно-Казахстанского университета им. М. Ауэзова, г. Шымкент, Республика Казахстан; e-mail: kafedra_xtnv2016@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-3136-680X>.

Жунибек Аскарлович Туришбеков – докторант кафедры «Технология неорганических и нефтехимических производств» Южно-Казахстанского университета им. М. Ауэзова, г. Шымкент, Республика Казахстан; e-mail: turishbekov@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-7240-2404>.

Авторлар туралы мәліметтер

Салтанат Талиповна Тлеуова* – техника ғылымдарының кандидаты, «Бейорганикалық және мұнайхимия өндірістерінің технологиясы» кафедрасының доценті, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент қ., Қазақстан Республикасы; e-mail: saltanat.talipovna52@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4764-3500>.

Алибек Спабекович Тлеуов – техника ғылымдарының докторы, «Бейорганикалық және мұнайхимия өндірістерінің технологиясы» кафедрасының профессоры, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент қ., Қазақстан Республикасы; e-mail: tleuov@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8534-9807>.

Дана Темирбековна Пазылова* – PhD доктор, «Физика» кафедрасының аға оқытушысы, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент қ., Қазақстан Республикасы; e-mail: danapazyl@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7183-3411>.

Нурила Татуовна Сагиндикова – «Бейорганикалық және мұнайхимия өндірістерінің технологиясы» кафедрасының оқытушысы, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент қ., Қазақстан Республикасы; e-mail: kafedra_xtnv2016@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-3136-680X>.

Жунибек Аскарлович Туришбеков – «Бейорганикалық және мұнайхимия өндірістерінің технологиясы» кафедрасының докторанты, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент қ., Қазақстан Республикасы; e-mail: turishbekov@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-7240-2404>.

Information about the authors

Saltanat Tleuova – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department "Technology of Inorganic and Petrochemical Industries" of M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Republic of Kazakhstan, e-mail: saltanat.talipovna52@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4764-3500>.

Alibek Tleuov – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department «Technology of Inorganic and Petrochemical Industries» of M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Republic of Kazakhstan; e-mail: tleuov@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8534-9807>.

Dana Pazylova* – PhD Doctor, Senior lecturer of the Department «Physics» of M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Republic of Kazakhstan; e-mail: danapazyl@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7183-3411>.

Nurila Sagindikova – lecturer of the Department «Technology of Inorganic and Petrochemical Industries» of M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Republic of Kazakhstan; e-mail: kafedra_xtnv2016@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-3136-680X>.

Zhunisebek Turishbekov – doctoral student of the Department «Technology of Inorganic and Petrochemical Industries» of M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Republic of Kazakhstan; e-mail: turishbekov@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-7240-2404>.

Поступила в редакцию 04.04.2024

Поступила после доработки 18.04.2024

Принята к публикации 19.04.2024

DOI: 10.53360/2788-7995-2024-2(14)-67



МРНТИ: 31.15. 25

Қ. Амантайұлы¹, Е. Сайлауханұлы², Н.Н. Нурғалиев³, С. Азат², Қ. Тоштай^{1*}

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті,
050038, Қазақстан Республикасы, Алматы қ., аль-Фараби д.71

²Satbayev University,
050013, Қазақстан Республикасы, Алматы қ., Сатпаев к. 22

³Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті,
071412, Қазақстан Республикасы, Семей қ., Глинки көшесі, 20

*e-mail: kainaubek.toshtay@kaznu.kz

ЕКІНШІЛІК МЫРЫШ КЕНДЕРІНІҢ ҚҰРАМЫНАН (ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ) ШАЙМАЛАУ ӘДІСІ АРҚЫЛЫ МЫРЫШ, ҚОРҒАСЫН, МЫС ЖӘНЕ КАДМИЙДІ БӨЛІП АЛУ

Аңдатпа: Түсті металл өндірушілердің қалдық шикізатты қайта кәдеге жаратуы жыл санап тұрақты түрде өсуде. Қалдық материалдардың құрамында әртүрлі ауыр металдардың зиянды қоспалары кездеседі, осы қоспалар қоршаған ортаға өте үлкен зиян тигізіуде. Бұл жұмыста Мырыш балқыту қожының құрамынан мырыш пен мысты және қосымша қорғасын, кадмийді гидрометаллургиялық тәсілмен алу барысы зертханалық масштабта зерттелді. Мырыш балқыту қожының құрамынан металдарды алу үшін (гидрометаллургиялық) шаймалау әдісі қарастырылды. Шаймалау әдісінің тиімділігін зерттеу үшін ерітіндінің концентрациясы, температурасы және қатты/сұйық фаза қатынасы сияқты параметрлер қарастырылды. Шаймалау сұйықтығы ретінде (NH₄Cl) аммоний хлоридінің сулы ерітіндісі қолданылды. Бұл процесс үшін оптимальді шарттар ретінде 80°С температура, 5М NH₄Cl ерітіндісі, шаймалау процесінің ұзақтығы (2сағ), араластыру жылдамдығы 300 айн/мин және сұйықтық/қатты қатынасы 1:25 аңқталды. Осы параметрлер шаймалау агентінің жоғары селективтілігін расталды және максималды тиімділікті көрсетті. Тәжірибе жүзінде алынған ерітіндіде ең жоғары Zn және Cu шығымдары сәйкесінше 93,2% және 67%-ды құрады. Сонымен қатар Pb мен Cd шығымы 80% және 55% құрады. Бұл нәтижелер әр түрлі металдарды бір мезгілде шайып алудың тиімділігін арттыру үшін аммоний хлоридінің концентрациясын және шаймалау параметрлерін оптимизациялаудың маңыздылығын дәлелдейді. Аммоний хлоридінің жоғары селективтілігі мен тиімділігі, оның әртүрлі металдарды алудағы