



**Қарағанды мемлекеттік
индустриялық университетінің Хабаршысы**

**Вестник Карагандинского государственного
индустриального университета**

Bulletin of Karaganda state industrial university

№ 3 (10) * 2015



Основан в 1991 году
Переименован в 2001г. и 2013г.

Периодичность 4 раза в год
№ 3 (10) 2015г.

Республикалық
ғылыми журнал

Республиканский
научный журнал

Republican
scientific magazine



**«ҚАРАҒАНДЫ МЕМЛЕКЕТТІК ИНДУСТРИЯЛЫҚ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ ХАБАРШЫ»**

**«ВЕСТНИК КАРАГАНДИНСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ИНДУСТРИАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА»**

«BULLETIN OF KARAGANDA STATE INDUSTRIAL UNIVERSITY»

Журнал Қазақстан
Республикасының мәдениет
және ақпарат
министрлігінде тіркелген.
(30.04.2013ж. № 13579-Ж
тіркеу куәлігі)

Журнал зарегистрирован в
Министерстве культуры и
информации Республики
Казахстан
(регистрационное
свидетельство № 13579-Ж
от 30.04.2013г.)

The magazine is registered in
the Ministry of culture and
information of the Republic of
Kazakhstan
(registration certificate
№ 13579-Zh from 30.04.2013)

Бас редактор

Главный редактор

Chief editor

Ибатов М.К.

Ректор, доктор технических наук, профессор

3.2	О.Н. ОНИЩЕНКО, Г.Г. ЖАБАЛОВА Перспективы использования новых инновационных материалов для очистки воды в условиях ТЭЦ-ПВС АО «АРСЕЛОРМИТТАЛ ТЕМИРТАУ»	42
Раздел 4. Энергетика. Автоматизация и вычислительная техника		48
4.1	Г.А. СИВЯКОВА, А.П. ЧЕРНЫЙ Роль Казахстана в развитии программы партнерства «Зеленый мост»	48
4.2	О.А. ЮЩЕНКО, В.М. ДРУЖИНИН Структура адаптивной системы автоматического регулирования натяжения полосы в линии непрерывного горячего цинкования	51
Раздел 5. Химические технологии. Безопасность жизнедеятельности		56
5.1	В.В. МЕРКУЛОВ, А.А. МАРИНИН, С.Н. МАНТЛЕР, Р.А. АЙТБАЕВ, С.А. ЕСЖАНОВ Способ получения модифицированной коксохимической смолы	56
5.2	А.Х. НУРЫМГАЛИЕВ, А.Л. НЕПОЧАТОВ, Р.К. ЖАСЛАН, А.Б. АЛКЕНОВА Исследование сорбционных свойств свинца (II) и кадмия (II) на углеродном сорбенте	60
5.3	В.А. КИМ, Г.А. УЛЬЕВА, С.Х. КУДАРИНОВ Исследование влияния скорости нагрева (коксования) на структуру спецкокса	64
Раздел 6. Экономика. Общеобразовательные и фундаментальные дисциплины		69
6.1	Л.И. КУКАЛО, М.К. ҚУАНТАЕВА, С.М. АМЕНОВА Оқу процесіндегі жекелей – бағыттау жақындығы	69
6.2	Н.М. ОМАРОВА Процедура разработки бизнес-планов	71
6.3	В.Г. ЧЕРКАШИН Представления студентов о позитивных и негативных факторах образовательного процесса	76
6.4	Б.Н. НУРСЕИТОВ, Г.Т. ТУРГУМБАЕВА Об интегрированной системе управления материальными ресурсами	79
Аннотации		83
Правила оформления и предоставления статей		88

Раздел 5

Химические технологии. Безопасность жизнедеятельности

УДК 66.02

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КОКСОХИМИЧЕСКОЙ СМОЛЫ

¹В.В. МЕРКУЛОВ, ¹А.А. МАРИНИН, ¹С.Н. МАНТЛЕР, ²Р.А. АЙТБАЕВ, ²С.А. ЕСЖАНОВ
(¹г. Темиртау, Карагандинский государственный индустриальный университет,
²г. Караганда ТОО «ЭкоПромТехнолоджи»)

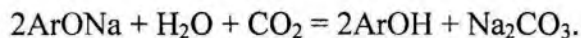
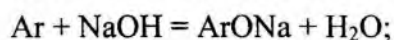
Каменноугольная смола – это сложная смесь ароматических соединений, особенно полициклических ароматических углеводородов и гетероциклических соединений. Представляет собой чёрную, вязкую жидкость с сильным едким запахом из-за присутствия в ней большого количества фенола [1].

Каменноугольная смола получается в процессе производства металлургического кокса путем коксования. Как и в процессах термического расщепления нефтепродуктов, при коксовании угля получают кокс и коксовый газ, при конденсации которого образуется каменноугольная смола. Коксование угольных шихт сопровождается глубокими химическими превращениями органической

массы углей, в результате которых наряду с другими летучими продуктами образуются фенолы. В ходе процесса они распределяются между надсмольной водой, смолой, сырым бензолом, газом и другими продуктами коксования. Основная часть фенолов абсорбируется сконденсировавшейся смолой, до 30% фенолов растворяется в надсмольной воде при охлаждении коксового газа в газосборниках и первичных холодильниках. В небольшом количестве фенолы выделяются из газа поглотительным маслом в бензольных скрубберах и при дистилляции масла с сырым бензолом. Фенолы, как продукт коксования углей извлекаются из надсмольной воды, из каменноугольной смолы при ее рек-

тификации, из сепараторных вод смолоперегонного цеха, цеха ректификации сырого бензола и отделения дистилляции сырого бензола. Фенолы, содержащиеся в сыром бензоле, не выделяются и являются потерями производства [2].

Одним из направлений дальнейшей переработки побочных продуктов коксохимического производства является отмывка ароматических соединений. Выделение фенолов из газа основано на их способности растворяться в воде и поглотительном масле. В случае смолы коксования одной из стадий является выделение фенолов путем обработки фракций водным раствором щелочи, а из щелочного раствора фенолы регенерируют при помощи диоксида углерода:



Этот коксохимический метод был первым для получения фенола, крезолов и ксиленолов [3]. В СССР для выделения фенола из каменноугольной и других смол использовали растворы едкого натрия, а из получившегося фенолята посредством прибавления минеральной кислоты выделяли фенол. Однако, этот метод экономически невыгоден из-за высокой себестоимости необходимых реагентов и больших энергозатрат.

Другой способ удаления фенолов — модификация образующихся смол с высоким содержанием фенола в фенолформальдегидные смолы. Он позволяет улучшить качество смолы и использовать её в промышленном органическом синтезе. Фенолформальдегидная смола образуется при реакции между фенолом и формальдегидом в присутствии катализаторов. В зависимости от количества формальдегида, введенного в реакцию, и природы катализатора получают термореактивные или термопластичные смолы. Так, при недостатке формальдегида в присутствии кислого катализатора образуются плавкие термопластичные смолы-новолаки. При использовании щелочных катализаторов и избытка формальдегида получают смолы резольного типа.

Новолаки представляют собой твердые, термопластичные, прозрачные смолы с тем-

пературой каплепадения в пределах 95-115°C и содержанием свободного фенола от 2 до 9%. Они плавятся при температуре около 100°C, образуя жидкую легкоподвижную смолу; при охлаждении они застывают, а при нагревании плавятся вновь.

Жидкие резольные смолы отверждаются при нагреве за счет избытка формальдегида, содержащегося в них. В процессе отверждения термореактивных смол (переход в необратимое состояние) можно заметить три характерных состояния смолы: твердая, плавкая (при температуре 50-60°C), или жидкая, и растворимая смола — резол, или смола в состоянии А. При последующем нагревании этой смолы цепи ее молекул соединяются между собой; при этом она переходит в состояние В-резитол (тягучую резиноподобную массу). Смола теряет способность плавиться или растворяться, но может еще размягчаться. При дальнейшем нагревании смолы образуется резит, или смола в стадии С; при этом она теряет возможность размягчаться и набухать в органических растворителях. В таком состоянии смола приобретает необходимую прочность и стойкость к температурным воздействиям.

В настоящее время существуют технологии каталитической обработки каменноугольных смол формалином. Однако эти процессы сильно зависят от pH раствора и природы катализатора, введенного в реакцию [4].

С целью разработки более совершенного и экономически выгодного метода переработки отходов коксохимического производства и их дальнейшего применения в промышленности, была проведена серия лабораторных опытов, в которых связывание фенола производили насыщенным раствором формальдегида. Целью данной работы являлось не удаление, а связывание и преобразование свободного фенола для снижения его концентрации в смоле, а так же повышение качества конечного продукта путем полного его обезвреживания. Полученные в ходе работы результаты показали эффективность нового метода обработки.

При нормальных условиях используемая сырая каменноугольная смола являлась вязкой

жидкостью, имела резкий фенольный запах, что указывало на его высокое содержание, и легко подвергалась механической деформации.

Был проведён ряд лабораторных исследований образца каменноугольной смолы.

содержащей фенол (концентрация которого нестабильна), воду, а также другие органические и неорганические компоненты, примерное содержание которых приведено в таблице 1.

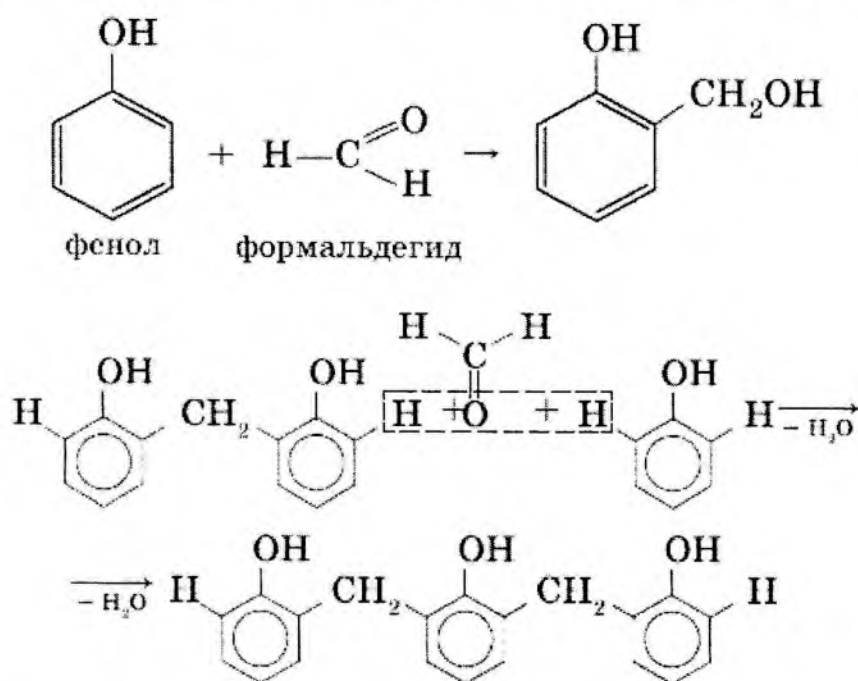
Таблица 1.

Примерный химический состав каменноугольной смолы, % масс

Полициклические ароматические соединения	Гетероциклы	Фенол	Вода
20 - 35	5 - 10	5 - 30	10 - 25

Для исследований использовалась лабораторная электропечь, эксперименты проводили под вытяжкой, ввиду сильной токсичности образцов. В термостойкие колбы вносились образцы каменноугольной смолы, оставшейся после коксохимического производства предприятия АО «Шубарколь комир», массой по 200-210 г, а затем вводили катализатор – карбонат ванадия – массой 0.0001 г. Производился нагрев каждой колбы

с образцом до температуры около 25-35°C, а затем добавляли требуемые объемы насыщенного раствора формалина от 5 до 35 мл (согласно отношению фенола к формалину 2:1). При перманентном перемешивании смесь доводилась до кипения и держалась на печи при постоянной температуре примерно 100°C, с целью выпаривания всего количества воды из образца. Процесс связывания фенольных молекул в смоле приведен ниже.



Из схемы реакции видно, что в процессе взаимодействия фенола с формалином выделяется вода, которую также необходимо удалять из смолы. По этой причине, образец с формалином держится при высокой температуре в течение 1,5-2 часов. Это обеспечивает полноту протекания реакции и последую-

щее выпаривание воды как ненужного побочного продукта.

Полученные в ходе исследований образцы подвергались термическому воздействию для определения температуры его плавления и определению доли остаточного свободного фенола в смоле (по ГОСТ 11235-75).

Результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 2.

После завершения опытов смола практически полностью теряла характерный резкий фенольный запах и быстро твердела при нормальных условиях. Это свидетельствует

о переходе фенола из свободного вида в фенолформальдегидную смолу и бакелит, которые лишь улучшают качество исходных образцов. Примерное процентное содержание остаточного фенола в такой смоле составляет около 0,5%.

Таблица 2.

Результаты проведенных экспериментов по модификации
каменноугольной смолы АО «Шубарколь комир»

№ опыта	Объем добавленного формалина, мл	Доля оставшегося фенола, %	Температура размягчения, °С
1	5	27	35,4
2	10	22	39,9
3	15	16	43,5
4	20	10	47,5
5	25	5	51,3
6	30	2	55,7
7	35	0,5	61,2

Среди свойств полученной модифицированной смолы следует отметить [5]:

- механическую устойчивость и прочность;
- высокие электроизоляционные свойства;
- отличную растворимость в органических растворителях, что позволяет использовать ее для производства высококачественных лакокрасочных изделий;
- хорошие адгезионные показатели, благодаря которым можно повысить качество асфальтового покрытия современных дорог.

Данные свойства полученного материала подтвердились при проведении дальнейшей

переработки. Так, на основе модифицированной смолы был произведен лак высокого качества, являющийся аналогом кузбасслака. Для этого образец фенолформальдегидной смолы массой 150 г был нагрет в присутствии органических растворителей типа бутанола, о-ксилола и бутилацетата. Получившийся лак отличается высоким качеством, имеет высокую адгезию и водонепроницаемость, является хорошим антикоррозионным покрытием для металлических изделий санитарно-технического оборудования. Это делает его незаменимым компонентом в любой отрасли крупной промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник коксохимика. Под ред. А. К. Шелкова, т. 1-6. - М., 1964
2. Литвиненко М.С. Химические продукты коксования (Производство и использование). - Киев, 1974
3. Коляндра Л.Я. Улавливание и переработка химических продуктов коксования. - Харьков, 1962
4. Фенолформальдегидные смолы // Российский энциклопедический словарь / глав. ред. А. М. Прохоров. — М.: «Большая российская энциклопедия», 2000.
5. Пластики конструкционного назначения. (Реактопласты). Под ред. Е.Б. Тростянской. - М., 1974.