

Таблица 1.

Технические показатели горючих сланцев Шубаркольского месторождения

Наименование продукта	A ^a	W ^d	W ^f	Q _i ^r	V ^a	S
Горючий сланец	67,1%	3,14%	5,24%	2030 ккал/кг	22,66%	1,2%

Жидкие продукты могут использоваться в качестве связующего в строительных материалах и дорожных покрытиях, для получения фенолформальдегидных смол, а также в производстве лекарственных препаратов, лаков, красителей и пр.; зола может быть использована в металлургии для получения силикоалюминия; газообразные продукты могут использоваться, главным образом, для получения водорода и двуокиси углерода, в виде топлива для проведения пиролиза [5-10].

Следует обратить внимание на то, что получение водорода в промышленных масштабах является трудным и дорогостоящим процессом, но водород широко используется

во многих отраслях промышленности, поэтому большое внимание уделяется его производству.

В XXI веке ожидается резкий рост спроса на водород. Это связано с увеличением глубины переработки нефти, развитием производства аммиака, метанола, обгазованного и синтетического жидкого топлива и др. (Рис. 1). Наибольший вклад в перспективный рост мирового спроса на водород следует ожидать от автотранспорта и систем рассредоточенного энергоснабжения, в которых водород выступает как экологически чистый энергоноситель, который можно накапливать и транспортировать подобно природному газу.

Динамика потребления водорода, млн т

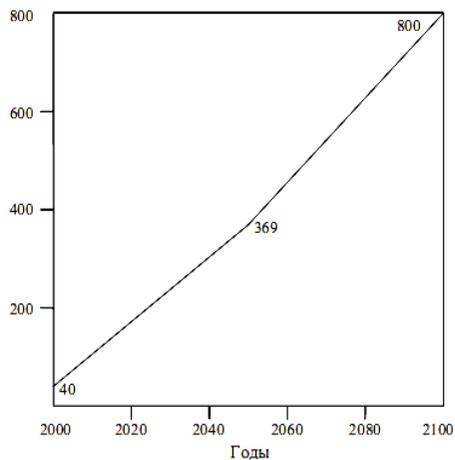


Рисунок 1.

Химической и нефтеперерабатывающей отраслями потребляется до 90% общего объема производства водорода. Пищевая, металлургическая, фармацевтическая, электронная, стекольная промышленность, ра-

кетно-космическая техника и др. относятся к более мелким потребителям. Существует множество разнообразных методов получения водорода и получение его из горючих сланцев является одним из них [11-12].

Раздел 4

Химические технологии. Безопасность жизнедеятельности

УДК 662.73

ВЫХОД ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА СЛАНЦЕВ ШУБАРКОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

В.А. АРБУЗОВ, Г.Ш. ЖАКСЫБАЕВА, Г.С. АРБУЗ

(г. Темиртау, Карагандинский государственный индустриальный университет)

С каждым годом потребление углеводородного сырья растет, что связано с использованием его в энергетической отрасли, а также расширением ассортимента продукции, получаемой из него. Если рассмотреть все возможные источники углеводородов, то можно прийти к выводу, что главную роль в промышленности на сегодняшний день играют нефть и природный газ, но, как известно, их запасы в недрах земли ограничены и в данный момент быстро сокращаются, а цены на эти виды полезных ископаемых наоборот возрастают. Вследствие чего возникает потребность в альтернативных источниках углеводородного сырья, одним из которых являются горючие сланцы.

Запасы горючих сланцев в мире составляют приблизительно $6,5 \times 10^{13}$ т. Усиливающийся в последнее время интерес к данным полезным ископаемым обуславливается возможностью получения из них веществ, по составу близких к нефтепродуктам. Следст-

венно, переработка горючих сланцев в различные химические продукты становится все более актуальным вопросом для химической промышленности [1-4].

В Казахстане также имеются большие месторождения сланцев. Шубаркольское одно из них. Однако горючие сланцы этого месторождения до сих пор не изучены. Поэтому данная работа посвящена изучению состава сланцев Шубаркольского месторождения, продуктов их термической переработки и поиску наиболее рациональных областей их использования. Технические показатели горючих сланцев представлены в таблице 1.

Так как горючие сланцы Шубаркольского месторождения характеризуются высокой зольностью, их дальнейшее применение возможно только при условии предварительной термической переработки. Наиболее перспективной стадией переработки сланцев является пиролиз, в результате которого образуются жидкие продукты, зола и сланцевый газ.

Раздел 4. «Химические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

На базе КГИУ была проведена серия опытов по установлению технических характеристик горючих сланцев Шубаркольского месторождения. Также был проведен пиролиз

при температурах 450°C и 900°C без доступа воздуха. Анализы продуктов пиролиза были проведены по стандартным методикам. Полученные данные представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2.

Химический состав золы

Наименование продукта	Химический состав			
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO
Горючий сланец	56,47	11	27,34	следы

Таблица 3.

Содержание фенолов в пирогенетической воде

Фенолы, %	№ пробы				
	1	2	3	4	5
	0,64	0,95	1,02	0,96	1,06

По результатам анализов видно, что в составе сланца Шубаркольского месторождения преобладают оксиды кремния и алюминия, в незначительных количествах содержатся оксид железа (III) и оксид кальция. Содержание фенолов в пирогенетической воде колеблется от 0,6 % до 1,1 %.

Ниже представлена диаграмма, отображающая материальные балансы пиролиза

при 450°C и 900°C (рис. 2).

Анализ материальных балансов показал, что при 900°C образуется на 14,4 % меньше золы, чем при 450°C, на 3,3 % больше смолы, на 4,5 % больше пирогенетической воды, а также увеличивается выход газа на 6,6 %.

В составе газа содержится оксид углерода (IV), кислород, азот, водород, предельные и непредельные углеводороды (Рис. 3).

Материальный баланс при термической переработке Шубаркольских сланцев (%)

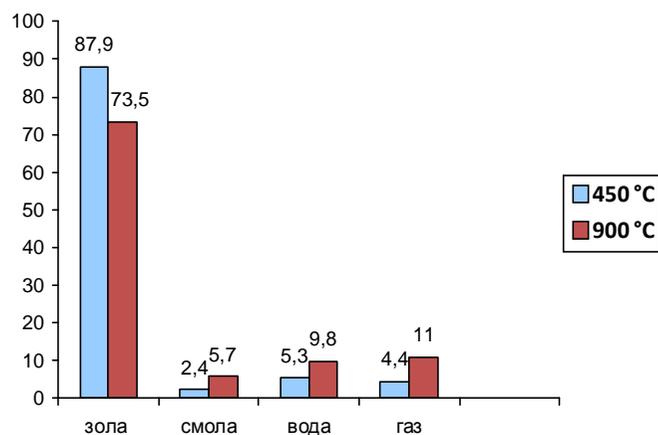


Рисунок 2.

Состав газов при термической переработке сланцев Шубаркольского месторождения (%)

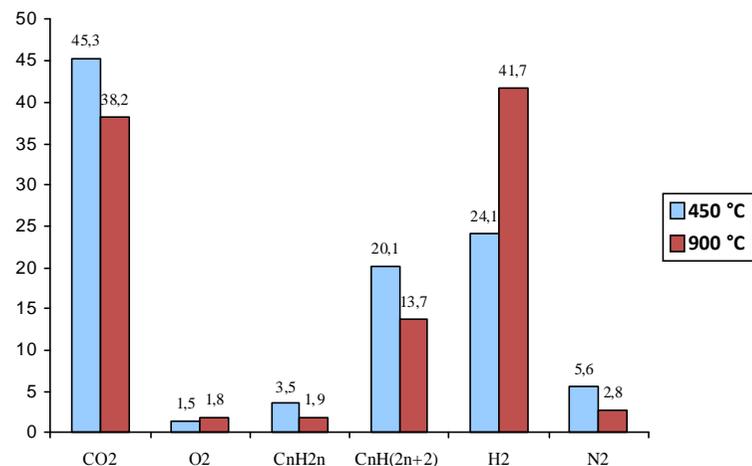


Рисунок 3.

Сравнив результаты анализов, можно проследить зависимость изменения состава газообразных продуктов от условий проведения процесса. Так, при 900°C выход H₂ примерно увеличивается на 18 % по сравнению с 450°C, CO₂ – уменьшается на 7%, O₂ практически не изменяется N₂ – уменьшается на 3%, C_nH_{2n} – уменьшается на 2%, C_nH_{2n+2} – уменьшается на 6 %. Следовательно, наиболее оптимальная температура пиролиза

за сланцев с целью выделения водорода – 900°C.

Результаты исследований показали, что продукты, полученные посредством пиролиза сланцев, имеют в своем составе компоненты промышленного значения. Таким образом, можно сделать вывод о том, что сланцы Шубаркольского месторождения могут стать перспективным сырьем сырья для химической промышленности Казахстана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каширский В.Г., Коваль А.А. Горючие сланцы – альтернативный источник топлива и сырья. Фундаментальные исследования. Опыт и перспективы // материалы Междунар. конф. 21 – 23 мая 2007 года / Саратов: Саратовский гос. технический ун-т, 2007. – С. 74 – 76.
2. Голицын М.В. Горючие сланцы – альтернатива нефти: учебное пособие / М.В.Голицын, Л. М. Прокофьева. – М.: Изд-во Знание, 1990. – 48 с.
3. Уров К.Э. Характеристика горючих сланцев и сланцеподобных пород известных месторождений и проявлений / К. Э. Уров, А. И. Сумберг; АН Эстонии, Ин-т химии. – Таллин: Валгус, 1992. – 60 с.
4. Стрижакова Ю.А. Горючие сланцы. Генезис, составы, ресурсы – М.: Недра, 2008. – 192 с.
5. Керимов Х.М. Исследование физико-химических свойств горючих сланцев месторождения Джангичай (Азербайджан) // Химия твердого топлива. – 2004. – № 1. – С. 18 – 25.
6. Рыжов А. Н., Авакян Т. А., Маслова Л. К., Сахарова Е. А., Смоленский Е. А., Лапидус А. Л. Моделирование зависимости состава газа от условий термообработки горючих сланцев // Химия твердого топлива. – Март-Апрель 2013. – № 2. – С. 20 – 29.
7. Патраков Ю.Ф., Фёдорова Н.И. Характеристики горючего сланца и богхеда Оленекского района Ленского бассейна // Химия твердого топлива. – 2009. – № 3. – С. 3 – 8.

8. Кузнецов Д.Т., Энергохимическое использование горючих сланцев, М., 1978. – 216 с.
9. Лиштван И.И., Фалюшин П.Л., Крайко В.М., Ануфриева Е.В., Смолячкова Е.А. Состав и свойства горючих сланцев Туровского месторождения Беларуси // Химия твердого топлива. – 2009. – № 2. – С. 3–6
10. Блохин, А.И. Горючие сланцы органическое топливо для электроэнергетики и химическое сырье / А.И. Блохин, Г.П. Стельмах, А.В. Складаров // Новое в российской электроэнергетике. 2003. – №11. – С. 15–21
11. Столяревский А. Я. Производство альтернативного топлива на основе ядерных энергоисточников // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева) . – 2008. – т. LI, № 6. – С. 73 – 77
12. Пономарев-Степной Н.Н., Столяревский А.Я. Атомно-водородная энергетика // Альтернативная энергетика и экология. – 2004. – № 3 (11) . – С. 5–10.

УДК 662.73

ПОЛУЧЕНИЕ ГОРНОГО ВОСКА ИЗ БУРЫХ УГЛЕЙ ЦЕНТРАЛЬНОГО КАЗАХСТАНА

¹М.К. ИБРАЕВ, ¹В.И. ФЕДОРЧЕНКО, ²В.А. АРБУЗОВ, ²Н.Ж. БАЛПАНОВА
(¹г. Караганда, Карагандинский государственный технический университет, ²г. Темиртау, Карагандинский государственный индустриальный университет)

В процессах получения тепла и электроэнергии угли выступают как альтернативное сырье нефти и природному газу. Однако использование в энергетике низкосортных бурых углей, окисленных и выветрившихся форм каменных углей низких стадий метаморфизма, представляется нерациональным.

В то же время в этих ископаемых присутствует широкий класс химических соединений – экстракционные битумы, гуминовые вещества, которые можно использовать в различных отраслях промышленности. [1].

Наличие в составе органического вещества твердых горючих ископаемых широкого ряда различных классов химических соединений предопределяет интерес к ним как к источнику разнообразных химических продуктов.

К таким продуктам относится горный воск, получаемый экстракцией бурых углей. Наиболее богатые горным воском угли находятся в Германии – основном производителе восков в мире (около 90% мирового производства – до 50 тыс.т. восков в год). Благодаря ряду ценных свойств воск и продукты его переработки широко применяются в промышленности: в литейном производстве, в производстве пластмасс, в изготовлении полирующих и защитных композиций для различных покрытий, в бумажной, коже-

венной промышленности, в косметике, медицине, в бытовой химии и многих других [2].

Отказ от применения высоких температур и пиролиза при переработке ТГИ методом экстракции способствует наибольшей сохранности природного потенциала углей, исключает термическое разрушение целевых продуктов – экстракционных восков, смол, гуминовых веществ.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемым результатам является способ получения буроугольного воска алкилированием, включающий обработку угля алифатическим спиртом C₁-C₄ в присутствии катализатора при температуре кипения реакционной массы, отделение спиртового раствора, последующую экстракционную обработку угля экстрагентом и выделение целевого продукта – воска.

Селективное О-алкилирование углей и торфов, совмещенное с экстракцией, позволяет избирательно увеличивать выход битумов из ТГИ, включая спирты, карбоновые кислоты, длинноцепочечные сложные эфиры нормального строения, стероидные и триптереновые структуры и др.

В условиях указанного способа спирты в присутствии кислотного катализатора вступают в реакции этерификации с жирными кислотами и переэтерификации со сложными

сложными эфирами, содержащимися в угле, что приводит к образованию относительно низкомолекулярных продуктов и, как следствие, к возрастанию выхода восков, содержащих сложные эфиры жирных кислот и спиртов C₁-C₄. В полученном по этому способу воске значительно снижено содержание веществ, не растворимых в экстрагенте, а также смол, поскольку эти соединения извлечены из угля в процессе предварительной обработки. Недостатками данного способа является многостадийность процесса обработки сырья и отсутствие стабильности качества, выражающееся в колебании содержания смол в целевом продукте до 5,8% [3].

Практическое решение проблемы в настоящее время лежит в поисках крупнотоннажных, легкодоступных, активных реагентов и катализаторов и способов химического воздействия на угольное вещество при минимальных энергетических и капитальных затратах.

Одним из методов решения этой задачи является способ, включающий процессы модифицирования ТГИ, экстракции воска и смол из модифицированного ТГИ и получения раствора обессмоленного воска, которые совмещены во времени и протекают в одном реакторе, что позволяет упростить технологическую схему и удешевить процесс производства обессмоленного воска.

Процесс ведут при температуре кипения реакционной массы в течение 0,5-5 ч. В процессе обработки в раствор переходит основная часть как неизмененных экстрактивных веществ, так и продуктов реакции спирта с органической массой ТГИ. Роль спирта заключается, во-первых, в этерификации жирных карбоновых кислот и переэтерификации сложных эфиров большой молекулярной массы за счет чего повышается выход воска; во-вторых, в экстракции смол из жидкой фазы раствора воска в углеводородных растворителях. В ходе процесса смолы переходят в спиртовую фазу, а воск - в фазу углеводородных растворителей. Способ получения обессмоленного воска позволяет упростить технологическую схему, удешевить процесс за счет сокращения числа стадий и получать воск, сопоставимый по качеству с рафинированными сортами восков в одну стадию [4].

Целью данной работы является получение буроугольного воска из бурых углей Центрального Казахстана с использованием процессов экстракции и алкилирования при их минимальных энергетических и капитальных затратах.

Объектом исследования был выбран бурый уголь Кумыс-Кудукского разреза. Экспериментальные лабораторные исследования проводились с использованием эффективной вышеуказанной оригинальной методики алкилирования [4].

Согласно методике, задача решается способом обработки ТГИ расплавляющейся смесью спирта и углеводородных растворителей при массовом соотношении твердой и жидкой фаз от 1:5 до 1:15, в присутствии растворимой в спирте кислоты в качестве катализатора, с последующим разделением реакционной массы на твердую фазу и жидкую фазу: растворы обессмоленного воска в углеводородных растворителях и смол в спирте.

Навеска высушенного 10 г угля помещается в колбу с мешалкой и обратным холодильником, затем добавляем 100 мл изобутилового спирта и 87 мл петролейного эфира, 5,2 г щавелевой кислоты. Реакционную массу кипятят в течение 5 ч., затем отфильтровывают. Последовательно фильтрат разделяется на делительной воронке на спиртовую и эфирную фазы. Из эфирной фазы отгоняется петролейный эфир. Целевой продукт высушивается и взвешивается. В результате выход воска составлял 8 % (Табл. 1).

В целях получения нативных продуктов экстракции и их сравнения с модифицированными пробы ТГИ обрабатывали классическим методом [5]. Процесс осуществляли при температуре кипения ТГИ – экстрагент и атмосферном давлении. В качестве углеводородных растворителей были использованы бензин и смесь бензола и диоксана в соотношении 1:1 по объему. Смесью нагревают в течение 30-40 мин, затем разделяют на твердую и жидкую фазу фильтрованием. Из жидкой фазы отгоняют углеводородные растворители и полученный продукт высушивают и взвешивают. Соответственно, в результате процесса были получены воски с выходами 0,2% и 0,6% (Табл.1).

Таблица 1.

Выход восков, полученных при модифицировании и экстрагировании бурых углей

Растворитель	Выход воска и смолы, %	Способ обработки
Бензин	0,2	Экстракция
Диоксан и бензол (1:1)	0,6	Экстракция
Петролейный эфир	8	Алкилирование + экстракция

Из таблицы 1 видно, что выход воска изменяется в зависимости от способа обработки бурых углей. При экстракционной переработке выход воска оказался незначительным вне зависимости от выбора растворителей. Увеличение общего выхода

восковой части было достигнуто при модифицировании углей алкилированием в присутствии катализатора. Данный результат подтверждает положительное влияние алкилирующей обработки углей на выход восковой фракции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белькевич П. И., Голованов Н. Г., Долидович Е. Ф. Битумы торфа и бурого угля. – Мн.: Наука и техника. – 1989. – С. 125.
2. Головин Г. С., Зырянова Е. В., Гюльмалиев А. М. и др. Предпосылки создания в России производства горного воска. // Российский химический журнал. Том XXXVIII. 1994. № 5. – С. 80 – 82.
3. Жеребцов С.И., Усова Т.В. Алкилирование бурых углей спиртами// Химия твердого топлива. – 2007. – № 3. – С. 53 – 59.
4. Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р., Мусин Ю.В., Моисеев А.И. Способ получения обессмоленного воска // Патент РФ на изобретение № 2468067. Патентообладатели: Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Институт катализа СО РАН. Опубликовано 27.11.2012 Бюл. № 33.
5. Белькевич П. И., Голованов Н. И. Воск и его технические аналоги. – Мн.: Наука и техника. – 1980. – С. 176.