

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Определение состава продуктов термического разложения
горючего сланца Коцебинского месторождения**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 Химическая технология

Института химии

Красулиной Алёны Алексеевны

Научный руководитель

доцент, к. х. н.
должность, уч.ст., уч.зв.

подпись, дата

С.Б. Ромаденкина
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

д. х. н., профессор
должность, уч.ст., уч.зв.

подпись, дата

Р.И.Кузьмина
инициалы, фамилия

Саратов 2017

В связи с истощением нефтяных ресурсов требуется внедрение разработок по переработке альтернативных источников в моторные топлива и химические продукты. Большую ценность представляют твёрдые горючие ископаемые - горючие сланцы, запасы которых велики и составляют $6,5 \times 10^{13}$ тонн. В России основные запасы приходятся на Прибалтийский и Волжский бассейны, а также Вычегодское и Сырдарьинское месторождения. Геологические ресурсы горючих сланцев России и нашего региона в частности представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Запасы горючих сланцев в России и на территории Саратовской области (млн т)

Регион	A+B+C ₁	C ₂	P	Забалансовые
Россия	2454,6	2824,0	682441,3	467,4
Саратовская область	760,95	1060,8	-	564,0
Коцебинское	40,9	-	-	-

Исходя из данных в таблице 1, можно сделать вывод о значимости Саратовской области для сланцеперерабатывающей промышленности. На территории нашего региона выявлено 8 месторождений, из которых наибольшие запасы приходятся на Савельевское, Озинское, Коцебинское и Перелюбское. Наиболее подготовленным месторождением к добыче и переработке является Коцебинское, возможные запасы которого в результате поисковых работ составляют более 3500 млн тонн.

В условиях термического воздействия из горючего сланца образуются газообразные, жидкие и твёрдые продукты, в результате дополнительной переработки которых можно получить:

- топливно-энергетическую продукцию (газ, топливное масло, дизельное масло, бензин, масло для пропитки древесины, битум,

керосин, мазут, масло для дорожных покрытий, мягчители, красители, присадки, смазочные масла);

- сланцехимическую продукцию (бензол, толуол, сольвент, лаки, клеи, сера, дубители, красители, мастики, сульфанол, пластификаторы);
- пластополимеры и резинотехническую продукцию (автомоноблоки, облицовочные плиты, линолеум, искусственные кожи, мягчители резины);
- медицинские препараты (ихтиол, натрий-ихтиол, сульфихтон, альбихтол, тиофен);
- строительные материалы (цемент, минеральная вата, облицовочные материалы, наполнители бетонов, бетоны лёгкие и тяжёлые);
- сельскохозяйственные препараты (гербициды, карбамид, нэрозин, стимуляторы роста растений);
- металлы редкоземельные и неметаллы (V, Ge, Co, Mo, Ni, U, Au, W, Ag, Re, Cd, Se, Cu, Pb, As, Be, Ga, Sb, Zn, Sc, P, Cr, Sn, La, Ta, Tl, Te, Ce).

Горючие сланцы разных месторождений отличаются между собой по составу и свойствам. Поэтому для установления влияния параметров процесса на образование продуктов требуется изучение каждого конкретного вида горючего сланца.

Цель работы: получение продуктов из горючего сланца Коцебинского месторождения Саратовской области с установлением их состава и анализом возможных способов применения.

Структура бакалаврской работы:

Введение;

Глава 1 – Литературный обзор;

Глава 2 – Объекты и методы исследования;

Глава 3 – Экспериментальная часть;

Выводы;

Список использованных источников;

Приложение (схема электропечи типа СБЗ).

Для получения твёрдых, жидких и газообразных продуктов был выбран метод пиролиза. Термическая обработка горючего сланца проводилась на стационарной лабораторной установке в закрытом ректоре. По результатам проведения процесса пиролиза составлен материальный баланс. Все полученные продукты пиролиза исследованы на установление химического состава.

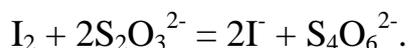
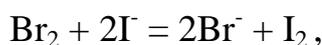
Одним из жидких продуктов пиролиза сланца является вода, содержащая фенолы. Количественное определение фенолов проводилось титриметрически. Анализ основан на том, что в анализируемый раствор вводится избыток бромат-бромидной смеси, которая в кислой среде выделяет свободный бром:



Образующийся бром реагирует с фенолом:



При добавлении к этому раствору избыток йодида калия, непрореагировавший бром окисляет йодид до йода, который титруют раствором тиосульфата натрия:



Для анализа в коническую колбу при помощи пипетки отбирали 20 мл исследуемого раствора. Прибавляли 25 мл (пипеткой) бромат-бромидной смеси (0,334 г KBrO_3 и 1,2 г KBr растворяли в дистиллированной воде и доводили до метки в мерной колбе вместимостью 500 мл), 10 мл 1М серной кислоты, закрывали пробкой и оставляли на 30 минут. Затем прибавляли 1 г йодида калия, взвешанного на технических весах, снова закрывали пробкой, оставляли на 5 минут. После чего титровали выделившийся йод раствором

тиосульфата натрия (0,02 М раствор). В конце титрования, когда окраска раствора становится светло-жёлтой, прибавляли 2-3 мл крахмала (0,5%-ый раствор) и продолжали титрование до исчезновения синей окраски. Проводили три титрования и рассчитывали средний объём из сходящихся результатов.

Также выполнялось определение общей массы брома, выделяющегося из бромат-бромидного раствора. В чистые конические колбы прибавляли дистиллированную воду в том же количестве, в каком был взят анализируемый раствор, 25 мл бромат-бромидного раствора, 10 мл 1М серной кислоты, закрывали пробкой, выдерживали 30 минут, прибавляли 1 г йодида калия и через 5 минут оттитровывали выделившийся йод тиосульфатом натрия. Проводили три титрования, находили средний результат из сходящихся ($\pm 0,03$ мл).

Содержание фенолов определяли по формуле:

$$c(C_6H_5OH) = \frac{1000 \cdot c(Na_2S_2O_3)(V_2 - V_1)M(\frac{1}{6}C_6H_5OH)}{V_{пр}}$$

где $M(\frac{1}{6}C_6H_5OH)$ - молярная масса эквивалента фенола;

$V_{пр}$ - объём пробы, взятой для анализа, мл;

V_1 - объём тиосульфата, пошедшего на титрование фенольной воды, мл;

V_2 - объём тиосульфата, при проведении «холостого» опыта, мл.

Для установления химического состава сланцевого жидкого органического продукта проведен качественный анализ на газовом хромато-масс-спектрометре «Finnigan» модель Trace DSQ (США). Подвижная фаза: гелий, 99,995% чистоты (скорость потока 1,0 мл/мин). Марка хроматографической колонки: TR-5MS (сорбент на основе 5% фенил - 95% диметилполисилоксан, фирма «Thermo electron corporation»), длина 30 м, внешний диаметр 0,32 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0,25 мкм. MS Transfer Line (линия, соединяющая газовый хроматограф с масс-детектором)

= 250°C. $t_{\text{источника ионов}} = 220^\circ\text{C}$. Энергия электронов – 70 эВ. Распознавание обнаруженных соединений проводили путем сравнения полученных масс-спектров с масс-спектрами библиотек.

Газообразные продукты термической обработки сланца были проанализированы методом газо-жидкостной хроматографии. Хроматография – это физико-химический метод анализа и исследования веществ и их смесей, основанный на разделении компонентов за счёт различия в параметрах распределения их между фазами при перемещении подвижной фазы через слой неподвижной. Хроматографический анализ газовой смеси был проведён на 2 колонках. Одна колонка заполнена СаА, другая – полимерным адсорбентом Porapak-Q - сополимер дивинила и стирола.

Анализы проводились при программируемой температуре термостата колонок. Для колонки, заполненной СаА температура не выше 80°C, чтобы не улетал J_2 , для колонки, заполненной Porapak - Q температура 175°C. На колонке с СаА определялись углекислый газ, угарный газ, водород, сероводород, а на второй колонке происходило разделение остальных углеводородных компонентов (от C_1 до C_5), содержащихся в газе. Тип детектора – катарометр (детектор по теплопроводности). Температура детектора 120°C. Ток детектора 150 мА. Температура испарителя 150°C. Скорость газа-носителя (гелий) – 2 л/ч. Время анализа составляет 20 мин. Идентификация компонентов проводится по времени удерживания.

Дозирование газовой пробы осуществлялось с помощью микрошприца типа МШ-10М. Отбор пробы производился чистым микрошприцом после проверки его чистоты (отсутствие хроматографических пиков от анализируемого вещества при вводе чистого растворителя). При вводе пробы необходимо придерживаться единой воспроизводимой методики, т.е. сохранять объем пробы, температуру ввода, время нахождения иглы шприца в испарителе (не более 2 сек.) и др.

Обе колонки выполнены из нержавеющей стали.

Для количественного анализа хроматограммы был использован метод внутренней нормализации, который основан на определении отношений площадей пиков веществ к количеству этих веществ в смеси. Сумма площадей всех пиков на хроматограмме с учетом поправочных коэффициентов принимается за 100 %, а площадь каждого пика составляет определенную долю от суммы площадей всех пиков.

$$\sum S_i = \sum (l_i \cdot h_i \cdot k_i \cdot M_i)$$

где S_i - площадь пика, мм²;

i – компонент газовой смеси;

l_i – параметр удерживания, выраженный в виде расстояния на диаграммной ленте от момента ввода пробы до вершины пика, мм;

h_i – высота пика, мм;

k_i – поправочный коэффициент, определяющий чувствительность детектора к данному компоненту;

M_i – масштаб пика.

Концентрации компонентов в смеси (об. %) рассчитывали, принимая суммарную площадь пиков за 100%, по уравнению:

$$\frac{\sum S_i}{S} = \frac{100}{x_i}$$

где $\sum S_i$ – суммарная площадь пиков, мм²;

S – площадь пика вещества, объемную концентрацию которого необходимо найти, мм²;

x_i – объемная концентрация соответствующего вещества.

Для определения массы каждого компонента газа объем полученного газа приводили к нормальным условиям по уравнению:

$$V_0 = \frac{V_t \cdot 273,2 \cdot P}{760 \cdot (273,2 + t)}$$

где V_t – объем газовой смеси, измеренный при температуре t , л;

P – барометрическое давление, мм.рт.ст.;

t – температура окружающей среды, °C.

Объём каждого компонента рассчитывается по формуле:

$$V_i = \frac{V_0 \cdot X_i}{100\%}$$

где V_0 – объём газа, приведенный к нормальным условиям;

Масса каждого компонента рассчитывается по формуле:

$$m_i = \frac{V_i \cdot M_i}{V_m}$$

где M_i – молекулярная масса компонента газовой смеси, г/моль.

Суммируя массу всех компонентов газовой смеси, находили ее массу.

Хроматографические данные сведены в таблицу.

Химический состав твёрдого минерального остатка установлен при помощи рентгенофазового анализа, проведенного на дифрактометре «ДРОН-2».

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально установлено, что при проведении процесса пиролиза горючего сланца Коцебинского месторождения на лабораторной установке стационарного типа получено 11% газа, 13% воды, содержащей фенолы, 16% смолы и 57% твердого минерального остатка.
2. Установлено, что содержание фенолов в пиролизной воде натурального сланца составляет 2 г/л.
3. Методом хромато-масс-спектрометрии определен состав сланцевой смолы, в который входят: гетероциклические соединения (гомологи тиофена, бензтиофены), ароматические соединения (дизамещённые бензолы, производные нафталина), ациклические соединения (производные карбоновых кислот (сложные эфиры) и алканы).
4. По результатам работы были опубликованы 2 статьи в сборниках научных трудов.