

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

**Разработка способов извлечения органического
вещества из горючих сланцев**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»
код и наименование направления, специальности

Института химии
наименование факультета, института, колледжа

Лобанкова Евгения Валерьевича
фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

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

подпись, дата

С.Б. Ромаденкина
инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

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

подпись, дата

Р.И. Кузьмина
инициалы, фамилия

Саратов 2018

Введение. Выпускная квалификационная работа посвящена разработке новых способов извлечения органического вещества из горючих сланцев Коцебинского месторождения Саратовской области.

Актуальность работы. В последние годы среди отечественных и зарубежных научных разработок в электроэнергетике, топливной, химической и нефтехимической промышленности, а также в промышленности строительных материалов все чаще встречаются исследования и запатентованные технологии, посвященные добыче, разработке и переработке горючих сланцев с целью выработки энергии, а также получения широкого ассортимента ценных продуктов [1, 2].

Подобный интерес к сланцам среди ученых и промышленников всего мира вызван, прежде всего, за счет огромных мировых запасов данного твердого горючего ископаемого [3, 4], а также за счет возможности переработки сланцев с максимальным выходом товарных продуктов при минимальном расходе энергии [5, 6]. Перспективы безотходных технологий переработки горючих сланцев, а также возможность применения полученных сланцевых продуктов в разных отраслях промышленности также обеспечивают интерес к горючим сланцам у ученых всего мира.

Особое внимание в настоящее время уделяется исследованию органической составляющей горючих сланцев – керогену [7–9]. Это связано с тем, что извлеченная органическая часть горючих сланцев представляет собой ценное сырье при производстве различных товарных продуктов. К ним можно отнести бензин, газ, дорожный и кровельный битум, шпалопрпиточное масло, бензол и его производные, толуол, тиофен, альбихтол, фенолы, ихтиол и т.д. [10, 11]. В связи с этим поиск новых способов извлечения органической части из горючих сланцев является актуальной задачей.

Целью работы являлась разработка способов извлечения жидкого органического вещества из горючих сланцев Коцебинского месторождения Саратовской области.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- Проведен термогравиметрический анализ разных литотипов горючего сланца Коцебинского месторождения Саратовской области для определения оптимального температурного режима термической обработки и правильного выбора направлений применения полученных продуктов.
- Предложены основные кинетические стадии процесса термоокислительной деструкции органической части горючих сланцев.
- Проведены экспериментальные исследования по термической переработке горючего сланца Коцебинского месторождения методом пиролиза;
- Установлены параметры процесса пиролиза, при которых удастся достичь максимального выхода жидкого органического продукта;

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Разработаны способы извлечения органической части из горючих сланцев Саратовской области;
- Предложена методика проведения процесса пиролиза горючего сланца Коцебинского месторождения с максимальным выходом жидкого органического продукта.

Выпускная квалификационная работа магистра Лобанкова Евгения Валерьевича «Разработка способов извлечения органического вещества из горючих сланцев» представлена на 63 страницах и состоит из трех глав:

Глава 1 – Литературный обзор;

Глава 2 – Объекты и методы исследования;

Глава 3 – Экспериментальная часть.

Основное содержание работы. В первой главе выпускной квалификационной работы выполнен обзор научно-технической литературы и патентный поиск по способам термической переработке горючих сланцев.

Рассмотрены два принципиальных способа термической переработки сланцев – газификация и пиролиз. Изучен состав продуктов пиролиза, а также

рассмотрены некоторые факторы, влияющие на их количественное соотношение: состав минеральной части сланцев, тип и происхождение органического вещества, скорость нагрева, конечная температура процесса, время пребывания в зоне высоких температур, давление и т.д.

Акцентируется внимание на способе технологической переработки сланцев на установке с твердым теплоносителем (УТТ), в качестве которого для нагрева сырья используют собственную горячую золу сланца [12, 13]. Данная технология получила название «Галотер» [14].

Приводится краткая характеристика похожих термических методов переработки горючих сланцев: «Энефит», «Кивитер» (Эстония), «Петросикс» (Бразилия), «ТоскоП», «Парахо» (США), «Фушунь» (Китай), «Лурги-Рургаз» (Германия) и др. [15, 16].

Рассмотрены технологии комплексной переработки горючих сланцев (совместно с органическими отходами, автопокрышками), в результате которых отходы сланцевого производства находят применение в строительстве, нефтехимии, тонком органическом синтезе, сельскохозяйственной промышленности.

Также исследованы механизмы процессов термоокислительной деструкции твердого топлива. Известны литературные данные по принципиальной схеме процессов сгорания органического вещества сланца с переводом его в термобитум, сланцевую смолу, пек (кокс) и газообразные продукты.

При горении угля можно выделить три процесса, взаимосвязанных друг с другом: пиролиз угля (в результате которого образуются летучие соединения и богатый углеродом твердый продукт, называемый коксом), горение летучих соединений и горение кокса.

Поскольку химический состав угля неизвестен, химический механизм, описывающий пиролиз угля, может и должен быть лишь приблизительным. Разрыв химических связей в угле приводит к образованию фрагментов, способных перегруппировываться и реагировать, образуя гудрон. За этими

химическими процессами следуют процессы диффузии летучих компонентов к поверхности частиц угля, где они испаряются, а затем сгорают.

При нагревании без доступа воздуха твердые топлива претерпевают сложные изменения, в результате которых образуются твердые, жидкие и газообразные продукты. Совокупность всех сложных химических и физико-химических процессов, которые претерпевают под действием тепла без доступа воздуха, называется термическая деструкция.

В начальной стадии нагревания углей термическая деструкция проявляется в образовании воды и кислородсодержащих газов за счет распада боковых кислородсодержащих групп. При более высоких температурах наряду с деструкцией большое значение приобретают поликонденсационные процессы в ядрах структурных единиц.

Необходимо отметить, что термическая неустойчивость органических веществ всех твердых горючих ископаемых, определяющих способность этих веществ претерпевать превращения под действием высоких температур, является наиважнейшим и наиболее общим их свойством. Именно эта способность позволяет освобождать аккумулированную в топливе энергию, т.е. делает возможным практическое использование его для энергетических целей, а также для химической переработки; в противоположность этому, высокая термическая устойчивость некоторых видов ископаемых углеродистых материалов затрудняет их использование и лишает вещества основных свойств топлива.

Различные виды твердого топлива неравноценны для практического использования. Лучшими энергетическими топливами являются сильно метаморфизованные, сравнительно более термостойкие топлива. Их теплота сгорания определяется главным образом твердым остатком, полученным при термической деструкции. Более реакционноспособные, малометаморфизованные каменные угли с большим выходом летучих веществ, бурые угли, сапропелиты и липтобиолиты целесообразнее перерабатывать для химических и термохимических целей.

Во второй главе выпускной квалификационной работы описываются объекты и методы исследования. Объектом исследования являлся горючий сланец Коцебинского месторождения Саратовской области с глубиной залегания от 40 до 53 м.

В качестве методов исследования использовали: рентгенофазовый, рентгенофлуоресцентный, термогравиметрический анализы, газо-жидкостную хроматографию, ИК-спектроскопию. Описаны методики термодинамических и кинетических расчетов.

Третья глава посвящена экспериментальной части выпускной квалификационной работы. Описан процесс пиролиза горючего сланца Коцебинского месторождения, представлена схема лабораторной установки. Получены следующие продукты пиролиза сланца: углеводородный газ, сланцевая смола, неструктурная вода и твердый несгораемый остаток (зола).

Для определения оптимального температурного режима термической обработки и правильного выбора направлений применения полученных продуктов проведен термогравиметрический анализ трех литотипов горючего сланца Коцебинского месторождения Саратовской области.

Первый литотип характеризуется «бедными» горючими сланцами (пласт № 0, интервал залегания 40,0 ÷ 40,8 м) с низким содержанием органического вещества (15 ÷ 30 мас.%) и высокой глинистой и алевроитовой составляющей (до 70 мас.%), что негативно сказывается на суммарном выходе жидких и газообразных углеводородов.

Второй литотип представлен «богатыми» коллоальгинитовыми известковисто-глинистыми горючими сланцами (пласт № 3, интервал залегания 51,4 ÷ 52,4 м) с содержанием значительного количества органического вещества (25 ÷ 40 мас.%). По сравнению с первым литотипом данный пласт содержит меньшее количество глинистой составляющей (до 60 мас.%).

К третьему литотипу относятся «богатые» коллоальгинитовые известковистые горючие сланцы (пласт № 1, интервал залегания 42,0 ÷ 43,1 м), которые обладают максимальным значением содержания органического

вещества (35 ÷ 60 мас.%) при минимальных значениях глинистой составляющей (до 20 мас.%).

В третьей главе описывается процесс получения сланцевой смолы методом пиролиза горючего сланца Коцебинского месторождения.

Для определения общего содержания серы в смоле использовали методику «ускоренного метода определения серы» (ГОСТ 1437-75). Общее содержание серы в смоле сланца Коцебинского месторождения колеблется от 2 до 6 мас.%.

Также проводили измерение физико-химических параметров смолы, таких как плотность (определена пикнометрическим методом в соответствии с ГОСТ 22524-77), показатель преломления (по ГОСТ 18995.2-73), теплотворная способность (по ГОСТ Р 54261-2010) и условная вязкость (по ГОСТ 8420-74).

Также в третьей главе выпускной квалификационной работы описывается процесс получения термобитума из горючего сланца методом прессования. Физико-химической основой для постановки таких экспериментов являлось перевод керогена сланцев из твердого в жидкое состояние практически без тепловых потерь и извлечения этого жидкого компонента любым доступным способом.

Кероген до температуры 180°C находится в сланце в твердом состоянии. После 180°C начинаются процессы термоокислительной деструкции керогена в присутствии минеральных компонентов с переводом его в жидкий термобитум и далее в сланцевую смолу. Представлялось целесообразным использовать на практике факт перевода твердого керогена в жидкий термобитум практически без энергетических потерь при температуре 270°C, при которой происходит зарождение этого процесса. Таким образом, был предложен способ извлечения термобитума из состава сланца, состоящий в нагревании сланца до температуры 270°C и прессовании остаточной массы давлением 4-10 кгс/см². Чем выше давление прессования, тем больше выход жидкого продукта после отжима, т.е. выше эффективность способа. Лучшим результатом, достигаемым этим способом, является получение 1,1 мл жидкого термобитума из 8 г исходного сланца, т.е. 10%. Минеральная часть сланца, освобождаясь от

термобитума, естественно теряет топливные кондиции, но зато приобретает уникальные свойства для использования этого остатка в других направлениях (адсорбционное, строительное, каталитическое, рудное).

Заключение.

1. Разработаны два способа извлечения органического вещества из горючих сланцев Коцебинского метсорождения.
2. Установлена скорость нагрева сырья ($6^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) при проведении процесса пиролиза горючего сланца, при которой удастся достичь максимального выхода сланцевой смолы до 18 мас. %.
3. Экспериментально установлено, что методом прессования можно извлечь до 10 мас. % термобитума.
4. Предложены направления дальнейшего использования полученной сланцевой смолы (методом пиролиза) и термобитума (методом прессования) в дорожном строительстве, топливной индустрии, а также в производстве композиционных материалов.
5. По материалам выполненной работы опубликованы 3 статьи в журналах Химия твердого топлива и Бутлеровские сообщения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Пат. 2547847 Российская Федерация. Способ разработки сланцевых нефтегазоносных залежей и технологический комплекс оборудования для его осуществления / А.В. Ильюша, В.Я. Афанасьев, А.В. Вотинов и др. Опубл. 10.04.2015. Бюл. №10.
2. Пат. 2477421 Российская Федерация. Комплекс энергогенерирующий / Л.Я. Силантьева. Опубл. 10.03.2013. Бюл. №7.
3. Skvortsov, M.V. Geochemical methods for prediction and assessment of shale oil resources (case study of the Bazhenov Formation) / M.V. Skvortsov, M.V. Dakhnova, S.V. Mozhegova and etc. // Russian Geology and Geophysics. Vol. 58. Issues 3–4. 2017. P. 403-409.
4. Frances, J. H. Geology of bitumen and heavy oil: An overview / J. H. Frances // Journal of Petroleum Science and Engineering. Vol. 154. 2017. P. 551-563.
5. Haifeng, J. Effect of hydrothermal pretreatment on product distribution and characteristics of oil produced by the pyrolysis of Huadian oil shale / Haifeng Jiang, Sunhua Deng, Jie Chen and etc. // Energy Conversion and Management. Vol. 143. 2017. P. 505-512.
6. Qingchun, Y. Conceptual design and techno-economic evaluation of efficient oil shale refinery processes ingratiated with oil and gas products upgradation / Qingchun Yang, Yu Qian, Huairong Zhou and etc. // Energy Conversion and Management. Vol. 126. 2016. P. 898-908.
7. Пат. 2016122656 United States. Apparatus and method for supplying continuous heat/pressure to continuously feed and discharge heated/pressurized oil shale sludge in kerogen extraction reactor / Chung Soo Hyun. Pub. Date: 05.05.2016.
8. Jing, Z. A micro-ct study of changes in the internal structure of daqing and yanan oil shales at high temperatures / Jing Zhao, Dong Yang, Zhiqin Kang and etc. // Oil Shale. 2012. Vol. 29. No. 4. P. 357–367.

9. Ромаденкина, С.Б. Методы извлечения термобитума из горючего сланца Коцебинского месторождения / С.Б. Ромаденкина, Е.В. Лобанков // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 40. №12. С. 117-119.
10. Пат. 05783 Estonia. Method and device for converting hydrocarbon feedstock comprising a shale oil by decontamination, hydroconversion in an ebullating bed, and fractionation by atmospheric distillation / Halais Christophe, Leroy Helene, Morel Frederic and etc. Pub. Date: 15.11.2016.
11. Пат. 104926169 China. Asphalt mixture mineral powder, asphalt mixture mineral powder preparation method and application of oil shale to preparation of asphalt mixture mineral powder / Wang Dehui, Zhao Dezhi. Pub. Date: 23.09.2015.
12. Стрижакова, Ю.А. Горючие сланцы – потенциальный источник сырья для топливно-энергетической и химической промышленности / Ю.А. Стрижакова, Т.В. Усова, В.Ф. Третьяков // Вестник МИТХТ. 2006. №4. С. 76-85.
13. Блохин, А.И. Горючие сланцы – органическое топливо для электроэнергетики и химическое сырье. Новые российские технологии использования горючих сланцев / А.И. Блохин, Г.П. Стельмах, А.В. Складаров // Новое в российской электроэнергетике. 2003. №11. С. 15-21.
14. Пат. 2473669 Российская федерация. Способ газификации твердого топлива / В.Н. Хмелёв, А.В. Шалунов, М.В. Хмелев и др. Опубл. 27.01.2013.
15. Стрижакова, Ю.А. Технология переработки горючих сланцев: этапы становления и перспективы развития / Ю.А. Стрижакова, Т.В. Усова, А.С. Малиновский // Химия и химическая технология. 2007. Т. 50, Вып. 6. С. 9–14.
16. Зюба, О.А. Обзор современных термических методов переработки горючих сланцев и экологические аспекты их применения / О.А. Зюба, О.Н. Глущенко // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2012. Т.7. №4. С.34-38.