

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Влияние параметров процесса переработки горючего сланца на выход
продуктов**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

Института химии

Красулиной Алены Алексеевны

Научный руководитель

доцент, 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 2019

В связи с истощением нефтяных ресурсов требуется внедрение разработок по переработке альтернативных источников в моторные топлива и химические продукты. С этой точки зрения большую ценность представляют твёрдые горючие ископаемые - горючие сланцы. Уже сегодня активно ведутся работы по получению нефти из горючих сланцев. По данным 2014 года мировое производство сланцевой нефти увеличилось до 140×10^4 т, в том числе 78×10^4 т сланцевой нефти произведено в Китае, 50×10^4 т произведено в Эстонии и 18×10^4 т – в Бразилии. В России добыча и переработка сланца не имеет широкого распространения. Геологические запасы горючего сланца в России составляют около 700300 млн. т, где на категорию промышленных запасов приходится 2454,6 млн. т, и в основной массе сосредоточены в Оленекском, Синско-Ботомском и Вычегодском бассейнах. На территории Саратовской области выявлено 8 месторождений, из которых наибольшие запасы приходятся на Савельевское, Озинское, Коцебинское и Перелюбское. Промышленные запасы сланцев нашего региона составляют 760,9 млн. т, в том числе на долю сланцев Коцебинского месторождения приходится 40,9 млн. т.

Горючие сланцы разных месторождений отличаются между собой по составу и свойствам. Поэтому требуется подробное изучение каждого конкретного вида горючего сланца для его рационального применения.

Цель работы: провести сравнительный анализ качественного и количественного содержания компонентов в продуктах процесса пиролиза горючего сланца Коцебинского месторождения Саратовской области, полученных при разных скоростях нагрева сырья.

Структура магистерской работы:

Введение;

Глава 1 Литературный обзор;

Глава 2 Объект и методы исследования;

Глава 3 Экспериментальная часть;

Выводы;

Список использованных источников.

Термическое разложение горючего сланца проводилось методом пиролиза в закрытом реакторе на лабораторной установке стационарного типа. При проведении процесса важным параметром является скорость нагрева сырья. Изучение влияния данного параметра на выход и состав продуктов проводилось при скоростях нагрева 10 и 20°/мин. Пиролиз вёлся до прекращения выделения газовой фазы под атмосферным. По результатам проведения процесса составлен материальный баланс. Все продукты процесса пиролиза исследованы на установление химического состава.

Состав исходного сырья и твёрдого остатка установлен методом рентгенофазового анализа. Анализ проводился на дифрактометре «ДРОН – 2», работающем на $Cu_{K\alpha}$ – излучении. Для анализа на дифрактометре используется плоский образец, спрессованный в виде таблетки. Результатом эксперимента являлась дифрактограмма, которая представляет собой кривую зависимости интенсивности дифракционного пика – I от угла поворота счётчика в угловых градусах - 2θ .

Расшифровку дифрактограммы проводят следующим образом:

1. Для каждого обнаруженного пика определяют угол 2θ с точностью до 0,01 градуса. Вершина пика равна отметке угла, если она совпадает с ним. Если вершина пика лежит между отметками углов, то находят доли градусов – x исходя из пропорции:

$$x = \frac{a \cdot 1 \text{град}}{b}, \quad (2)$$

где a – расстояние от правой отметки угла до вершины пика, мм;

b – расстояние между двумя соседними отметками углов, мм.

2. Зная угол поворота счётчика - 2θ , находят угол отражения – θ для каждого пика.
3. Для каждого пика измеряют высоту, тем самым определяя абсолютную интенсивность каждого пика – $I_{\text{абс}}$ (мм).

4. По найденным значениям угла θ для каждого пика определяют значения межплоскостных расстояний – d (Å), пользуясь формулой Вульфа-Брегга, где λ , в нашем случае, – длина волны монохроматического рентгеновского излучения.

После расшифровки дифрактограммы определяется фазовый состав исследуемого вещества сравнением экспериментальных значений межплоскостных расстояний и интенсивностей с эталонными.

Составы жидких продуктов установлены методом хромато-масс-спектрометрического анализа на газовом хромато-масс-спектрометре «Finnigan» модель Trace DSQ (США). Распознавание обнаруженных соединений проводили путём сравнения полученных масс-спектров с масс-спектрами библиотек (библиотека NIST, 2011).

Составы газообразных продуктов установлены методом газовой хроматографии на газовых хроматографах «ЛХМ-80». 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).

Одна хроматографическая колонка заполнена адсорбентом СаА, являющимся синтетическим цеолитом, другая – полимерным адсорбентом Porapak-Q, который представляет собой сополимер дивинила и стирола (по ГОСТ 14920-79 «Газ сухой. Метод определения компонентного состава»). Анализы проводились при программируемой температуре термостата колонок. Колонка с синтетическим цеолитом позволяет определять содержания углекислого и угарного газа, водорода, сероводорода, метана и воздуха. На колонке с Porapak-Q происходило разделение углеводородных компонентов (от C_1 до C_5), содержащихся в газе. Обе колонки выполнены из нержавеющей стали. Типы детекторов – катарометр (детектор по теплопроводности).

Результатом анализа являются хроматограммы, которые представляют собой кривые зависимости интенсивности пика – I от времени удерживания веществ – τ . Для количественного анализа хроматограмм был использован метод внутренней нормализации, который основан на определении отношений площадей пиков веществ к количеству этих веществ в смеси. Площадь каждого пика – S_i на хроматограмме рассчитывается по формуле:

$$S_i = l_i \cdot h_i \cdot k_i \cdot M_i, \quad (3)$$

где 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.

После расчета площадей пиков всех компонентов необходимо объединить данные хроматограмм, полученных на разных колонках. Для этого определяется минимальный коэффициент перевода, который представляет собой отношение площадей пиков компонентов, присутствующих на обеих хроматограммах. Полученный коэффициент делится на значение площади недостающих пиков одной из хроматограмм, после чего находится суммарная площадь пиков с учётом пересчитанных. Площадь каждого пика составляет определенную долю от суммы площадей всех пиков – x_i и рассчитывается по формуле:

$$\frac{\sum S}{S_i} = \frac{100}{x_i}, \quad (4)$$

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

x_i – объемная концентрация соответствующего вещества.

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

$$V_0 = \frac{V_t \cdot 273,2 \cdot P}{760 \cdot (273,2 + t)}, \quad (5)$$

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

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

t – температура окружающей среды, °С.

Объём каждого компонента рассчитывается по формуле:

$$V_i = \frac{V_0 \cdot x_i}{100\%} \quad (6)$$

Просуммировав объёмы всех компонентов газовой смеси получаем общий объём газа при нормальных условиях. Масса каждого компонента рассчитывается по формуле:

$$m_i = \frac{V_i \cdot M_i}{V_m} \quad (7)$$

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

Суммируя массу всех компонентов газовой смеси, находили ее массу.

По полученным данным проведён сравнительный анализ качественного и количественного содержания компонентов в продуктах, выявлены причинно-следственные связи образования данных компонентов, а также описаны механизмы разложения органической и минеральной части горючего сланца Коцебинского месторождения.

По результатам работы сделаны следующие выводы:

1. Установлены составы газообразных, жидких и твёрдых продуктов пиролиза горючего сланца Коцебинского месторождения.
2. Экспериментально установлено, что скорость нагрева при проведении процесса пиролиза оказывает влияние на количественный и качественный состав получаемых продуктов.
3. По результатам работы опубликовано 2 статьи в сборниках научных трудов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Current status of the world's exploration and utilization of oil shale – a review of two oil shale international symposiums held in 2014 / S. Y. Li, J. L. He, J. L. Hou, W. Wang, J. L. Qian. Sino-Global Energy 20, 2015.
2. Минерально-сырьевые ресурсы России и мировой опыт природопользования / Т. С. Смирнова, Л. М. Вахидова, Ш. Н. У. Мирабидинов, С. А. Молотов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2013. - № 7. – С. 7-17.
3. Исследование Коцебинского месторождения с целью производства композиционных строительных материалов на основе энерготехнологической переработки горючих сланцев / Д. В. Мещеряков, [и др.] // Вестник СГТУ. - 2010. - №1. - С. 195-199.
4. Аарна, А. Эстонские горючие сланцы / А. Аарна. – Таллин : Эстонское государственное изд-во, 1956. – 112 с.
5. Лаурингсон, В. Х. Полезные ископаемые Эстонской ССР и их добыча / В. Х. Лаурингсон, А. Х. Рейер. Таллин : Периодика, 1981. - 71 с.
6. Добрянский, А. Ф. Горючие сланцы СССР / А. Ф. Добрянский; Главгазтоппром при Совете министров СССР. Всесоюз. науч.-исслед. ин-т по переработке сланцев «ВНИИПС». – Ленинград. М. : Ленгостоптехиздат, 1947. - 232 с.
7. Чистяков, А. Н. Справочник по химии и технологии твёрдых горючих ископаемых / А. Н. Чистяков [и др.]. СПб. : Синтез, 1996. - 362с.
8. Рениеносность верхнеюрских горючих сланцев центральной части Волжского сланцевого бассейна / А. Г. Самойлов [и др.] // Региональная геология и металлогения. – 2018. – № 75. – С. 67-78.
9. Прелатов, В. Г. Термические процессы переработки горючих сланцев для получения энергоносителей и ценных сераорганических соединений : дис. ... канд. техн. наук : 05.14.04 / Владимир

- Германович Прелатов ; науч. рук. В. Ф. Симонов ; Ком. по высшему образованию РФ, Саратов. гос. тех. ун-т. - Саратов, 2002. - 188 с.
10. Аарна, А. Я. Успехи сланцевой промышленности Эстонской ССР : обзор / А. Я. Аарна. Таллин : Эстонский научно-исследовательский институт научно-технической информации и технико-экономических исследований, 1979. - 40 с.
 11. Диева, Н. Н. Гидродинамическое моделирование термохимического воздействия на пласты трудноизвлекаемых углеводородов : дис. ... канд. технич. наук : 01.02.05 : защищена 8.12.15 : утв. 11.12.15 / Нина Николаевна Диева ; науч. рук. М. Н. Кравченко ; Ком. по высшему образованию РФ, РГУ нефти и газа. - Москва, 2015. - 113 с. : табл. Библиогр.: с. 96-107.
 12. Барщевский, М. М. Справочник по переработке горючих сланцев / М. М. Барщевский, Э. С. Безмогин, Р. Н. Шапиро. Л. : Гостоптехиздат. Ленингр. отд-ние, 1963. - 238 с.
 13. Лутс, К. Я. Состав керогена сланцев и влияние разных факторов на получение из него масел / К. Я. Лутс // Горючие сланцы и их техническое использование : сб. статей / Ком-т по химизации нар. хоз-ва СССР при Госпалане СССР. – Л. : ОНТИ ВСНХ СССР. Ленхимсектор, 1932. - С. 243-255.
 14. Стадников, Г. Л. Ископаемые угли, горючие сланцы, асфальтовые породы и нефти / Г. Л. Стадников. - М. : Глав. ред. хим. лит-ры, 1935. - 186 с.
 15. Хисин, Я. И. Термическое разложение горючих сланцев / Я. И. Хисин ; Главгазотоппром при Совете министров СССР. Всесоюз. науч.-исслед. ин-т по переработке сланцев «ВНИИПС». – Ленинград. - М. : Ленингр. отд-ние Гостоптехиздата, 1948. - 199 с.
 16. Аарна, А. Я. О влиянии минеральной массы при термическом разложении кукерситного горючего сланца / А. Я. Аарна // Труды

- Таллинского политехнического института. - 1953. - Серия А, вып. 48. - 11 с.
17. Сидорович, Я. И. К вопросу о взаимодействии керогена и минерального вещества горючих сланцев / Я. И. Сидорович // Горючие сланцы. - 1984. - I/2. - С. 171–174.
 18. Габинет, М. П. О связи органического и минерального вещества в битуминозных аргиллитах менилитовой свиты Украинских Карпат / М. П. Габинет, Я. И. Сидорович, В. Н. Лубенцова // Минералогия остаточных образований. - 1977. - № 4. - С. 101-104.
 19. Experimental investigation of thermal decomposition of Bazhenov formation kerogen: Mechanism and application for thermal enhanced oil recovery / Т. Bondarenko [et al.] // Journal of petroleum science and engineering. – 2017. – 150. – PP. 288-296.
 20. Aboulkas, A. Study of the kinetics and mechanism of thermal decomposition of Moroccan Tarfaya oil shale and its kerogen / A. Aboulkas, K. El Harfi // Oil Shale. - 2008. – Vol. 25, № 4. – PP. 426–443. – ISSN 0208-189X.
 21. Effect of demineralization and heating rate on the pyrolysis kinetics of Jordanian oil shales / M. Al-Harabsheh [et al.] // Fuel processing technology. – 2011. – Vol. 92, № 9. – PP. 1805–1811. – ISSN 0378-3820.
 22. Effect of inherent and additional pyrite on the pyrolysis behavior of oil shale / R.H. Gai [et al.] // Journal of analytical and applied pyrolysis. - 2014. – Vol. 105. – PP. 342–347. – ISSN 0165-2370.
 23. Pelet, R. Comments on “The effects of the mineral matrix on the determination of kinetic-parameters using modified Rock-Eval pyrolysis” by H. Dembicki Jr / R. Pelet // Organic geochemistry. – 1994. – Vol. 21, № 8/9. – PP. 985–986.
 24. Study of the effect of mineral matters on the thermal decomposition of Jimsar oil shale using TG-MS / Luwei Pan [et al.] // Thermochemica Acta. – 2016. – Vol. 627-629. – PP. 31-38. – ISSN 1872-762X.

25. Технология переработки горючих сланцев: этапы становления и перспективы развития / Ю. А. Стрижакова [и др.] // Химия и химическая технология. - 2007. – Т. 50, № 9. - С. 9-14.
26. Стрижакова, Ю. А. Современные направления пиролиза горючих сланцев (обзор) / Ю. А. Стрижакова // Химия твёрдого топлива. - 2008. - №4. - С. 7-12.
27. Копытов, В. В. Газификация конденсированных топлив: ретроспективный обзор, современное состояние дел и перспективы развития / В. В. Копытов. - М. : Инфра-Инженерия, 2015. - 503 с.
28. Роокс, И. Х. Технология переработки горючих сланцев / И. Х. Роокс. Л. : Химия, 1987. - 96 с.
29. Авакян, Т. А. Газификация горючих сланцев с целью получения моторных топлив и химических веществ : автореф. дис. ... кан. тех. наук / Т. А. Авакян. – М. , 2013. - 25 с.
30. Федосеев, С. Д. Полукоксование и газификация твёрдого топлива / С. Д. Федосеев, А. Б. Чернышев. М. : Гостоптехиздат, 1960. - 327 с.
31. 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.
32. Рудин, М. Г. Справочник сланцепереработчика / М. Г. Рудин, Н. Д. Серебрянников. Л. : Химия, 1988. - 256 с.
33. Газификация горючих сланцев Ленинградского и Кашпирского месторождений с целью синтеза алифатических углеводородов / Т.А. Авакян [и др.] // Газохимия. - 2011. - № 3-4. - С.19-20.
34. Перспективы использования технологических газов, полученных путём переработки твёрдых топлив и природных битумов, в химической промышленности Поволжья / Г. Р. Мингалеева [и др.] // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. - 2016. - № 9-10. - С. 73-82.