

УДК 662.74.314

*Е.И. Грушова, А.О. Шрубок, В.М. Дударчик, В.М. Крайко, Н.Б. Асадчий*

## **ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА И БУРОГО УГЛЯ БЕЛАРУСИ**

**Белорусский государственный технологический университет, г. Минск  
Институт природопользования НАН Беларуси, г. Минск**

Исследованы оптимальные условия проведения пиролиза смесевых композиций на основе горючего сланца и бурого угля Беларуси. Изучены физико-химические свойства смолы из сланцеугольной смеси, с помощью ИК-спектроскопии установлено содержание функциональных групп в смолах пиролиза.

### ***Введение***

Актуальность использования «сланцевой нефти» взамен традиционного нефтяного сырья подтверждается стремительным ростом наращивания внутренней добычи «сланцевой нефти» в США

(26% в год) [1]. В мире насчитывается более 48 сланцевых залежей, глубина залегания которых сильно отличается зависимости от региона: в Бразилии их добывают открытым способом, в Ленинградской области и Прибалтике — от 80 до

300 метров, в Беларуси – от 64 до 517 метров от поверхности.

Горючие сланцы республики Беларусь, в отличие от прибалтийских, обеднены керогеном, что значительно снижает их ценность как источника получения «сланцевой нефти». В 80-х годах прошлого столетия проводились исследования по их обогащению, однако наличие, в первую очередь, в их составе глинистой составляющей и, как следствие, прочносвязанных органоминеральных веществ, не принесло положительного результата, и работы были приостановлены. Открытие в республике месторождений бурых углей, которые по составу и свойствам близки к сланцам и содержат более 50% органического вещества, позволило по-новому взглянуть на эту проблему.

Представляло интерес исследовать и определить оптимальные условия совместного пиролиза бурых углей и горючих сланцев и составы смесевых композиций, обеспечивающих максимальный выход продуктов, в том числе исследование их

свойств.

В данной работе представлены результаты исследования продуктов пиролиза бурых углей, горючих сланцев и их смеси в соотношении 2:8 соответственно.

**Экспериментальная часть**

Наработка смолы пиролиза производилась на лабораторной установке в стационарных условиях при конечных температурах 550 и 700°C. В табл. 1 приведены данные по выходу продуктов полукоксования образцов бурых углей, горючих сланцев и их смеси при температуре 550°C.

Смолы, полученные при пиролизе горючих ископаемых, анализировали по известной методике [2]: определяли плотность, содержание фенолов, выходы фракций и пека, плотность и показатели преломления фракций смолы и др. Физико-химические свойства смол пиролиза горючих ископаемых представлены в табл. 2.

**Результаты и их обсуждение**

Согласно данным, представленным в табл. 1

Таблица 1

Материальный баланс пиролиза

| Продукты пиролиза  | Горючий сланец, W=2,6 %, A <sup>c</sup> =77,3% |           | 80% горючего сланца+20% бурого угля, W=4,7 %, A <sup>c</sup> =65,0% |           | Бурый уголь W=12,5%, A <sup>c</sup> =16,7% |           |
|--------------------|--|-----------|---|-----------|--|-----------|
|                    | % на исх.                                      | % на сух. | % на исх.   | % на сух. | % на исх.                                  | % на сух. |
| 550 <sup>0</sup> C |  |           |   |           |  |           |
| Жидкие, всего      | 14,29  | 12,07     | 16,29   | 12,16     | 25,94                                      | 21,68     |
| Смола              | 8,76   | 8,99      | 8,65  | 9,07      | 11,23                                      | 12,79     |
| Подсмольная вода   | 3,00   | 3,08      | 2,94  | 3,09      | 2,53                                       | 2,88      |
| Кокс               | 82,12  | 84,25     | 77,41   | 81,23     | 54,18                                      | 61,69     |
| Газ                | 3,59   | 3,68      | 6,30  | 6,61      | 19,88                                      | 22,64     |
| 700 <sup>0</sup> C |  |           |   |           |  |           |
| Жидкие, всего      | 13,76  | 11,47     | 16,94   | 12,83     | 27,06                                      | 16,94     |
| Смола              | 6,65   | 6,82      | 8,65  | 9,07      | 10,29                                      | 11,72     |
| Подсмольная вода   | 4,11   | 4,65      | 8,29  | 3,76      | 16,76                                      | 5,22      |
| Кокс               | 82,06  | 84,24     | 73,65   | 77,28     | 48,41                                      | 55,12     |
| Газ                | 4,18   | 4,29      | 9,41  | 9,89      | 24,53                                      | 27,94     |

Таблица 2

Физико-химические свойства пиролизных смол горючих ископаемых, полученных при 550°C

| Показатель   | Смола пиролиза бурых углей Житковичского месторождения | Смола пиролиза горючих сланцев Туровского месторождения | Смола пиролиза смеси горючих сланцев (80%) и бурых углей (20%) |
|--|--|---|--|
| Относительная плотность, $c_{20}^{20}$                 | 0,9529   | 0,8964  | 0,9061   |
| Температура н. к., °C                                  | 78   | 66  | 73   |
| Содержание не растворяющихся в толуоле веществ, мас. % | 0,13   | 0,08  | 0,05   |
| Содержание фенолов, мас. %                             | 5,2  | 3,7   | 5,7  |
| Зольность пека, мас. %                                 | 0,03   | 0,03  | 0,04   |
| Фракционный состав, мас. %:                            |  |   |  |
| легкая фракция (н.к. – 180 <sup>0</sup> C)             | 39,4   | 13,2  | 22,1   |
| фенольная фракция (180–200 <sup>0</sup> C)             | –  | 5,1   | 5,7  |
| нафталиновая фракция (200–227 <sup>0</sup> C)          | –  | 3,6   | 3,2  |
| поглощительная фракция (227–270 <sup>0</sup> C)        | 9,1  | 16,4  | 13,4   |
| антраценовая фракция (270–360 <sup>0</sup> C)          | 19,3   | 21,0  | 20,9   |
| пек  | 26,2   | 39,9  | 33,9   |

Относительные значения оптической плотности полос поглощения ( $D_x/D_{1600}$ ,  $D_x/D_{720}$ ) по ИК-спектрам смол пиролиза

| Смола  | $D_x/D_{1600}$      |                     |           | $D_{860}+D_{815}+D_{750}/D_{720}$ |
|--|---------------------|---------------------|-----------|-----------------------------------|
|  | $D_{2910}+D_{2850}$ | $D_{1110}+D_{1720}$ | $D_{720}$ |                                   |
| Смола пиролиза бурых углей Житковичского месторождения         | 10,9                | 2,06                | 1,0       | 1,9                               |
| Смола пиролиза горючих сланцев Туровского месторождения        | 6,1                 | 1,64                | 0,8       | 2,0                               |
| Смола пиролиза смеси горючих сланцев (80%) и бурых углей (20%) | 5,6                 | 1,52                | 0,8       | 2,0                               |

и 2, смола, полученная при пиролизе бурого угля, по своим характеристикам отличается от смолы, полученной при пиролизе сланцев, а именно: смола пиролиза бурых углей имеет большую плотность, содержит больше легкой фракции, не содержит фенольной и нафталиновой фракций.

В табл. 3 приведены результаты измерений относительной оптической плотности полос поглощения, проведенных согласно [3].

Подсчитанные значения  $D_x/D_{1600}$  и  $D_x/D_{720}$  свидетельствуют о том, что изменение структурно-группового состава смолы пиролиза смешевой композиции не во всех случаях проходит по правилу аддитивности. Так, смешение сланцев с бурым углем приводит к некоторому снижению кислородсодержащих групп ( $D_{1110}+D_{1720}/D_{1600}$ ), доли C–H связей в метильных и метиленовых структурах ( $D_{2910}+D_{2850}/D_{1600}$ ). Практически не влияет смешение горючих ископаемых на степень ароматичности ( $D_{860}+D_{815}+D_{750}/D_{720}$ ), долю алкильных структур, содержащих более четырех атомов углерода.

А между тем, смолы пиролиза бурых углей содержат больше кислородсодержащих групп, больше алифатических фрагментов, содержащих C–H связь в метильных группах ( $D_{2910}+D_{2850}/D_{1600}$ ), в сравнении со смолой пиролиза горючих сланцев.

#### Выводы

Впервые исследованы физические и химические свойства смолы из сланцеугольной смеси, состав и их характеристики. Установлено, что выход смолы пиролиза смешевой композиции зна-

чительно превосходит выход смол, полученных при пиролизе горючих сланцев или бурых углей. Это обусловлено, в первую очередь, более высоким выходом легкой (бензиновой фракции н.к. – 180°C) фракции. На основе данных ИК-спектроскопии установлено содержание функциональных групп в образцах смолы пиролиза. Показаны незначительные различия в их составе, к примеру, степень ароматичности (наименьшая у смолы углей) и содержание карбонильных групп (наибольшая у смолы углей).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективе создания технологии совместной термохимической переработки горючих сланцев и бурых углей с получением «сланцевой нефти».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанов А. Сланцевая нефть: следующая энергетическая революция // [Электронный ресурс]. – 2013. – Режим доступа: [http://www.energystrategy.ru/press-c/source/Stepanov\\_11.03.13.pdf](http://www.energystrategy.ru/press-c/source/Stepanov_11.03.13.pdf). – Дата доступа: 17.03.2013.
2. Глузман Л.Д., Эдельман И.И. Лабораторный контроль коксохимического производства. – М.: Металлургия, 1968. – 472 с.
3. Петров С. М. Модификаторы полифункционального действия для получения окисленных дорожных битумов с улучшенными свойствами: Автореф. дис...канд. техн. наук: 02.00.13 / Казанский гос. технол. ун-т. – Казнь, 2009. – 22 с.

Поступила в редакцию 24.04.2013