

**ТЕРМОЛИЗ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ
БОЛТЫШСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
УКРАИНЫ**

**THERMOLYSIS OF OIL SHALE FROM
BOLTYSHSKOE DEPOSIT OF UKRAINE**

© 2013 Тамко В.А., к.х.н., Шендрик Т.Г., д.х.н.,
Гришук С.В. (ИнФООУ НАНУ)

Tamko V.A., PhD in Chemistry,
Shendrik T. G., Doctor of Chemistry,
Grishchuk S.V. (IPhOCC NASU)

Исследован термоллиз горючих сланцев Болтышского месторождения Украины (исходных и модифицированных щелочью и кислотой) при 900 °С. Определены выходы жидких, газообразных продуктов и карбонизатов. Изучен состав газообразных продуктов. Показаны различия в составе газов термоллиза исходных и модифицированных горючих сланцев.

The thermolysis has been investigated of oil shale from Boltyshskoe deposit of Ukraine (fossil and modified by alkali and acid) at 900 °C. The yield of liquid and gaseous products and carbonizate was determined. The composition of gaseous products has been studied. The differences in composition of gases of thermolysis from fossil and modified oil shale were shown.

Ключевые слова: горючие сланцы, термоллиз, химическая модификация, жидкие продукты, газ, карбонизат.

Keywords: oil shale, thermolysis, chemical modification, liquid products, gas, carbonizate.

*

Горючие сланцы (ГС) являются альтернативным энергоносителем. Главное преимущество ГС – более высокое атомное соотношение Н/С в керогене по сравнению с органической массой углей, равное в среднем 1,5 (в ископаемых углях – 0,5-0,9).

Кероген характеризуется высоким содержанием водорода, массовая доля которого составляет 7-10 %, что близко к аналогичному показателю ископаемой нефти, и выходом летучих веществ (V^{daf}) до 90 %. Высшая теплота сгорания керогена $Q_s^{\text{daf}} = 29-37$ МДж/кг [1]. В настоящее время ГС в Украине не добываются. Причинами являются их высокая зольность и отсутствие приемлемых технологий комплексного использования ГС с высокой экономической и экологической эффективностью. По сути ГС являются и топливом, и энергохимическим сырьем. В качестве топлива они могут применяться для непосредственного сжигания, а после переработки – в виде сланцевого масла. Это показано в Эстонии, где ГС перерабатываются около ста лет (в некоторые годы объем переработки составлял до 20 млн. т). Из одной тонны эстонского ГС можно получить 800 кВт·ч электроэнергии или 125 кг сланцевой смолы и 35 м³ газа (высшая теплота сгорания смолы и газа составляет соответственно 39,8 и 46,8 МДж/м³).

По данным [2] разведанных запасов горючих сланцев в Украине около 10 млрд. т. Известно три месторождения сланцев на территории нашей страны – Карпатское, Болтышское и Ново-Дмитровское.

Наиболее перспективным является Болтышское месторождение, расположенное в Александрийском районе Кировоградской области и Каменском районе Черкасской области [2]. Месторождение выявлено в 1953 г. при поисках каменноугольных залежей. Разведочные работы начаты в 1964 г. Все месторождение было разделено на пять шахтных полей с промышленными запасами около 500 млн. т каждое. Общие запасы месторождения составляют около 3,74 млрд. т.

Из пяти выявленных горизонтов ГС наибольший практический интерес представляет IV горизонт, содержащий 82,3 % балансовых запасов сланцев месторождения. В IV горизонте выделено пять основных пластов (А, Б, В₁, В₂, Г). Площадь распространения IV горизонта около 300 км². Глубина залегания пластов от 70 м на периферии до 250 м в центральной части. Запасы горючих сланцев по пластам, млн. т: А – 280; Б – 1600; В – 500; Г – 400. Запасы II горизонта составляют 600 млн. т. Мощность пластов – 7,9 м. Толщина битуминозных пород IV горизонта на отрезке 6-7 км профиля характеризуется коэффициентом вскрыши менее 1:10 и может представлять интерес для открытой добычи.

ГС Болтышского месторождения приурочены к нижнемеловым отложениям, залегающим под бучакскими. Органическая составляющая сланцев преимущественно сапропелевого типа.

Качественные характеристики ГС месторождения определялись на основании керновых проб, полученных при бурении скважин при геологических изысканиях, проводимых в 60-х годах прошлого столетия.

Технический анализ ГС данного месторождения (%): $A^d = 62,0-68,6$; $W_t^t = 32-34$; $V^{\text{daf}} = 71-88$; $S_t^d = 0,8-1,7$; удельный вес – 1,4-1,5 г/см³; насыпная масса при влажности 32 % и зольности 65 % – 1,3-1,45 т/м³. Элементный состав органической массы сланцев (%): $C^{\text{daf}} = 62,0-77,7$; $H^{\text{daf}} = 7,7-10,3$; $(O + N + S)^{\text{daf}} = 11,0-26,9$. Выход продуктов полукоксования сланцев на сухую массу (%): смол – 6-39 (смола богата парафинами); воды пирогенетической – 5,5; твердого продукта (карбонизата) – 70-80; битумов (экстракция спирто-бензолом) – 1,5-2,7; газа – 4,5-6,0.

В работе [2] обобщены результаты многочисленных исследований (более десяти научно-исследовательских организаций) особенностей и перспектив использования горючих сланцев Болтышского месторождения. Сделаны следующие выводы:

1. ГС Болтышского месторождения можно использовать в качестве энергетического топлива.
2. Показана возможность энергохимической переработки сланцев с получением жидких и газообразных топлив, а также целого ряда химических веществ. Техничко-экономические показатели энергохимической и химической переработки ГС Болтышского месторождения приближаются к показателям переработки прибалтийских ГС.
3. Показана возможность использования минеральной части ГС в производстве плотного и ячеистого бетона, аглопорита, портландцемента, пластмасс.

С целью оценки энергохимического потенциала ГС Болтышского месторождения в ИнФОРУ НАН Украины проведено изучение термолитиза и определено влияние химической обработки на образование и выход из этих ГС жидких продуктов, газа и карбонизата. Изучен состав образующихся при этом газообразных продуктов.

Для исследования использовали керновые пробы сланцев влажностью 32 % и зольностью 60,5 %. Химическую обработку (модификацию) сланцев проводили 5 %-ным водным раствором гидроксида калия или соляной кислоты в массовых долях 70:30. Химическую модификацию и термолитиз сланцев проводили по методике, приведенной в работах [3-5].

Термолитиз исследуемых проб сланца проводили в лабораторной установке со стационарным слоем сырья без доступа воздуха. Установка снабжена приборами, обеспечивающими возможность регулирования скорости нагревания, контроля температуры и давления в реакторе.

В ходе исследований тестируемый образец загружали в реактор, герметично закрывали крышкой со штуцерами для отвода образующейся парогазовой смеси, а также для установки датчиков измерения давления и температуры. Из реактора с помощью вакуумного насоса откачивали воздух и включали электрическую печь. Начало температуры разложения исследуемого образца определяли по изменению давления в реакторе. После этого открывали кран отвода парогазовой смеси. Смесь проходила через систему холодильников, где разделялась на жидкие (сконденсированные) продукты и газ. После завершения термолитиза определяли выход продуктов из исследуемой пробы. Выход жидких продуктов и карбонизата определяли весовым методом. Выход газа – путем расчета, основанного на измерении его объема и изучении состава. Состав газовой смеси определяли с помощью хроматографа.

Термолитиз исследуемых образцов проводили при температуре 900 ± 5 °C и при продолжительности изотермической выдержки 30 мин. Подъем температуры до 900 °C осуществлялся со скоростью 8-10 °C/мин.

В табл. 1 представлены выходы продуктов термолитиза исследуемых проб ГС. Результаты приведены в расчете на органическую составляющую и сухую массу исследуемого сланца.

Определено влияние щелочной и кислотной обработки сланца на выход жидких продуктов, газа и карбонизата при его термолитизе. Данные табл. 1 показывают, что термолитиз исходного и химически модифицированного сланца позволяет конвертировать 70-80 % их органической составляющей в жидкие продукты и газ.

Наибольшее количество жидких продуктов и газа выделяется при термолитизе сланца, модифицированного КОН. При этом 40 % органической составляющей сланца превращается в жидкие, а 39 % – в газообразные продукты, что в 1,18 раза больше, чем для исходного сланца. Оставшийся после термолитиза карбонизат представляет собой порошок зольностью 83-89 %. В табл. 2 представлен состав газовых смесей, образующихся при термолитизе исследуемых проб сланца.

Как видно из табл. 2, газовые смеси, образующиеся при термолитизе исходных и модифицированных сланцев, состоят в основном из одних и тех же газов: водорода, кислородсодержащих газов (CO, CO₂) и первых четырех гомологов парафинового ряда – метана, этана, пропана, бутана.

Газовые смеси, полученные из разных проб сланца, отличаются количественным содержанием того или иного газа. Сравнивая между собой исследуемые газовые смеси, можно отметить следующие основные различия. Химическая модификация обоих типов приводит к увеличению содержания в газовой смеси пропана и бутана. Содержание водорода, оксидов углерода максимально для образца, обработанного щелочью. В смеси газов, полученной из сланца, обработанного HCl, содержится наибольшее количество углеводородных газов. Содержание их в этой смеси в 1,2 раза больше, чем в газах из исходного сланца, и в 1,3 раза больше, чем из сланца, модифицированного КОН. Высшая теплота сгорания газовой смеси составляет около 32 МДж/м³. Газовая смесь из сланца, модифицированного КОН, содержит большее количество кислородсодержащих газов, что несколько снижает теплоту ее сгорания (24,6 МДж/м³).

Данные табл. 1 и 2 показывают, что при переработке сланца Болтышского месторождения, основанной на термолитизе и химической модификации, из одной тонны сухого сланца зольностью 60 % можно получать 110-125 кг жидких углеводородов, 110-120 м³ газа с теплотой сгорания 25-32 МДж/м³ и 700 кг карбонизата зольностью 85 %.

Таблица 1

Выход продуктов термолитиза горючих сланцев Болтышского месторождения (900 °С, 30 мин)

Образец	Выход продуктов термолитиза сланца										Степень конверсии ОМ, %
	жидкие углеводороды		пирогенетическая вода		газ				карбонизат		
	% от ОМ*	% от сухой массы сланца	% от ОМ	% от сухой массы сланца	% от массы ОМ*	% от сухой массы сланца	дм ³ из 1 кг ОМ	дм ³ из 1 кг сухого сланца	% от сухой массы сланца	зольность, %	
Исходный сланец	28,4	11,4	5,5	2,1	33,0	13,1	278	110	73,4	82,8	66,9
Сланец, модифицированный КОН	34,5	14,8	5,5	2,1	39,1	15,5	313	124	67,6	89,4	79,1
Сланец, модифицированный HCl	32,0	12,7	5,5	2,1	35,7	14,2	296	117	71,0	85,0	73,2

* ОМ – органическая масса

Таблица 2

Выход и состав газовых смесей термолитиза горючих сланцев Болтышского месторождения (900 °С, 30 мин)

Состав газовых смесей	Содержание газовой смеси термолитиза ГС								
	газовая смесь из исходного ГС			газовая смесь из ГС, модифицированного КОН			газовая смесь из ГС, модифицированного HCl		
	объемная доля, %	дм ³ из 1 кг ОМ сланца	дм ³ из 1 кг сухого сланца	объемная доля, %	дм ³ , из 1 кг ОМ сланца	дм ³ из 1 кг сухого сланца	объемная доля, %	дм ³ из 1 кг ОМ сланца	дм ³ из 1 кг сухого сланца
H ₂	17,6	49	19	19,0	60	24	14,5	43	17
CO	6,2	17	7	7,6	24	9	5,5	16	6
CO ₂	31,0	85	34	35,0	109	44	29,0	86	34
CH ₄	25,0	70	28	20,6	64	26	27,0	80	32
C ₂ H ₆	16,1	45	18	10,5	33	13	17,0	50	20
C ₃ H ₈	2,1	6	2	2,6	8	3	4,0	12	5
C ₄ H ₁₀	0,6	2	1	2,7	9	3	2,0	6	2
Другие компоненты	1,3	4	1	2,0	6	2	1	3	1
Σ	100	278	110	100	313	124	100	296	117
Высшая теплота сгорания, МДж/м ³	–	–	27,6	–	–	24,6	–	–	32,0

Выводы

1. При создании технологии энергохимической переработки ГС Болтышского месторождения целесообразно использовать термолитиз и его сочетание с химической модификацией сланцев.
2. Показано, что при термолитизе ГС, модифицированных кислотами или щелочами, глубина конверсии их органической массы в жидкие продукты и газ возрастает в 1,1-1,2 раза.
3. Показано, что при термолитизе ГС, модифицированных кислотой, выход газообразных углеводородов увеличивается в 1,2 раза по сравнению с исходными сланцами.
4. Для создания технологии комплексной переработки ГС Украины необходимо проведение более широких научно-технических исследований, в частности, по составу жидких продуктов термолитиза и свойствам карбонизатов.

Библиографический список

1. Зеленин Н.И. Справочник по горючим сланцам / Н.И. Зеленин, И.М. Озеров. – Л.: Недра, 1983. – 248 с.
2. Болтышское месторождение горючих сланцев [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.rkm.kiev.ua/capital/wp-content/uploads/boltysch-oil-shales.doc>.
3. Саранчук В.И. Термическая деструкция углей в присутствии неорганических соединений различных классов / В.И. Саранчук, В.А. Тамко // Химия твердого топлива. – 1986. – № 1. – С.90-95.
4. Тамко В.А. Безотходная переработка бурого угля Александровского месторождения / В.А. Тамко, В.Н. Шевкопляс, В.И. Саранчук [и др.] // Уголь Украины. – 1996. – № 9. – С.16-20.
5. Тамко В.А. Влияние обработки щелочами и кислотами низкотемпературных углей на выход и состав газообразных продуктов пиролиза / В.А. Тамко, В.И. Саранчук // Химия твердого топлива. – 2001. – № 4. – С.30-37.

Рукопись поступила в редакцию 22.05.2013