

УДК 544.47

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА БУРОГО УГЛЯ И ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА МЕСТОРОЖДЕНИЯ «КЕНДЕРЛЫК»**Каирбеков Ж.К., Емельянова В.С., Мылтыкбаева Ж.К., Байжомартов Б.Б.***НИИ Новых химических технологии и материалов, Алматы, e-mail: Zhannur.Myltykbaeva@kaznu.kz*

Статья посвящена актуальной проблеме – расширению сырьевой углеводородной базы, вовлечению в переработку бурого угля и сланцев. Изучен процесс совместного термокatalитического превращения угля и сланцев месторождения «Кендерлык». Результаты демонстрируют тот факт, что степень превращения смеси угля и сланца выше на 8–9%, чем угля, процесс протекает без интенсивного коксообразования в температурном интервале 425–440°C и при давлении 5 МПа. Показано, что органическая и минеральная части сланцев оказывают активирующее влияние на гидрогенолиз угля. Минеральная часть, содержащая алюмосиликаты, оксиды железа и другие каталитически активные формы металлов, активирует крекинг углеводородов угля, а органическая часть сланца способствует гидрогенизации и стабилизации образующихся радикалов. Битумы, полученные из твердых остатков переработки смеси угля и сланцев с $T_{кип} > 320^\circ\text{C}$, удовлетворяют требованиям ГОСТа на нефтяные битумы.

Ключевые слова: уголь, сланец, катализ, термообработка**THERMOCATALYTIC PROCESSING OF BROWN COAL AND COMBUSTIBLE SLATE OF THE «KENDERLYK» DEPOSIT****Kairbekov Z.K., Yemelyanova V.S., Myltykbaeva Z.K., Bayzhomartov B.B.***Scientific research institute of New chemical technologies and materials, Almaty, e-mail: Zhannur.Myltykbaeva@kaznu.kz*

The article is devoted to the actual problem – expansion of raw hydrocarbonic base, involving of brown coal and slates in processing. The process of simultaneous thermocatalytic transformation of coal and slates of the «Kenderlyk» deposit is studied. Results demonstrate the fact that transformation degree of coal and slate mix above by 8–9% than of coal, the process proceeds without intensive coke formation in the temperature interval 425–440°C and under the pressure 5 MPa. It is shown that organic and mineral parts of slates make activating influence on the coal hydrogenolysis. The mineral part, containing aluminosilicates, iron oxides and others catalytically active forms of metals, activates cracking of coal hydrocarbons, and the organic part of slate promotes hydrogenation and stabilization of formed radicals. The bitumens received from the firm leavings of a coal and slates mix processing with $T_{boil} > 320^\circ\text{C}$ meet the requirements of state standard for oil bitumens.

Keywords: coal, slate, catalysis, heat treatment

Для устойчивого развития страны сырьевая база промышленности должна быть достаточно гибкой и основываться на применении различных взаимосвязанных видов органического сырья. С этой точки зрения большую ценность имеют уголь, горючие сланцы, нефтебитуминозные породы, разведанные запасы в Казахстане и за рубежом очень велики. В будущем возрастает потребление этих горючих ископаемых как источник энергии и будет развиваться их комплексная переработка в синтетическое топливо и химические продукты. Это направление угле- и сланцехимии является предметом широкого изучения во многих странах, в том числе в Казахстане. Отметим, что для ряда регионов их использование может быть экономически оправдано уже сейчас.

На территории Казахстана к настоящему времени выявлено около 25 месторождений проявлений горючих сланцев, приуроченных к отложениям верхнего девона, нижнего карбона, верхнего палеозоя, средней и верхней юры и палеогена. Они различны по составу исходного вещества и условиям формирования, что в значительной степени предопределило их количественно-техно-

логическую характеристику. Все эти месторождения, за исключением Кендерлыкского и Чернозатонского, изучены крайне слабо. Запасы горючих сланцев Кендерлыкского месторождения составляют более 4 миллиардов тонн, из них 750 миллионов тонн балансовые. Кроме того, на данном месторождении возможна добыча более миллиарда тонн каменных и бурых углей, что повышает экономическую привлекательность разработки данного месторождения.

В институте новых химических технологий и материалов (НХТМ) разрабатывается ряд процессов термохимической переработки горючих сланцев, в основу которых положены результаты исследований НХТМ, по комплексной химико-технологической переработке каменных и бурых углей Казахстана, проведенных в 1990–2010 гг. Данные исследования показали, что органическая и минеральная части горючих сланцев оказывают активирующее действие на термическое превращение бурых углей.

Активирующий эффект горючих сланцев ряд авторы [1–4] объясняют тем, что образующиеся в интервале температур 390–440°C жидкие продукты ожигения горючих сланцев содержат значительное

количество тетрагидропроизводных конденсированных ароматических углеводородов, кислородных и азотистых соединений, а также алициклические спирты, которые обладают водорододонорными свойствами. По своей водородной активности эти соединения аналогичны тетралину, и в некоторых реакциях превосходят его по реакционной способности. [2–5].

Подтверждением этому служат данные, свидетельствующие, что в области температур 390–440 °С при крекинге углеводородного сырья в присутствии горючего сланца активно протекают реакции гидрирования, восстановления, подавляются реакции димеризации, конденсации и ускоряется деградация углерод-углеродной связи [2].

Минеральная часть горючего сланца, содержащая алюмосиликаты, оксиды железа и другие каталитически активные формы металлов, в свою очередь, активизирует протекание реакции крекинга [6, 7].

В настоящей работе изучен процесс совместной термокаталитической переработки бурого угля и горючего сланца Кендырлыкского месторождения. Процесс ожижения угля и сланца, взятых в равных количествах по органической массе, проводили на лабораторной установке под давлением 5,0 МПа при температуре 420 °С. Для интенсификации процесса ожижения угля вводили каталитическую систему, состоящую из мелкодисперсных твердых частиц шлама обогащения полиметаллических руд. На поверхности этих частиц дополнительно реализуются деструктивные процессы. В условиях опытов в процессе каталитической переработки смеси угля и сланца не образовывались коксообразные продукты на стенках установки и в объеме реакционной смеси.

Жидкие продукты, полученные в процессе, подвергали дистилляции с отбором фракции с температурой кипения до 200 °С, фракции с температурой кипения 200–320 °С. Остаток с температурой кипения выше 320 °С содержал в своем составе нерастворившиеся органические вещества сланца и угля и их минеральную часть. Характеристика процесса термокаталитической переработки бурого угля и рядового Кендырлыкского сланца приведены в табл. 1.

Как показали результаты наших исследований, каталитические свойства горючих сланцев позволяют осуществить в оптимальных условиях процесс термолитической переработки органической массы угля с высокой степенью превращения в жидкие дистиллятные продукты без интенсивного коксообразования. Степень превращения смеси органической

массы сланца и угля гораздо выше, чем угля. Твердый остаток с температурой кипения выше 320 °С испытывали в качестве органического вяжущего для дорожного строительства (табл. 2).

Таблица 1
Характеристика процесса термокаталитической переработки Кендырлыкского угля и смеси Кендырлыкского сланца и угля

Показатель процесса	Уголь	Уголь+сланец
Условия процесса		
Уголь: пастообразователь (сланец + уголь): пастообразователь	1:1,3	(0,6 + 0,4):1,3
ОМС: ОМУ		1:0,9
Температура, °С	420	420
Давление, МПа	5,0	5,0
Длительность, мин	15	30
Выход продуктов, %		
Газ	11,8	4,4
Потери + вода	8,8	5,3
Фракция с температурой кипения до 200 °С	10,3	13,5
Фракция с температурой кипения 200–320 °С	12,7	15,6
Фракция с температурой кипения выше 320 °С	40,5	43,0
Твердые продукты	15,9	18,2

Таблица 2
Характеристика качества зольных вяжущих материалов, получаемых при термохимическом превращении угля и уголь + сланец

Показатель	Уголь	Уголь + сланец
Глубина проникания иглы, мм ⁻¹		
при 25 °С	130	138
при 0 °С	-	68
Температура размягчения по КиШ, °С	40	42
Растяжимость, см		
при 25 °С	-	68
при 0 °С	-	11
Испытание на сцепление	-	Выдерживает

Результаты испытаний свидетельствуют о том, что битумы на основе продуктов переработки смеси сланца и бурого угля месторождения Кендырлык удовлетворяют требованиям ГОСТа на нефтяные битумы.

Список литературы

1. Воль-Эпштейн А.Б., Платонов В.В., Шпильберг М.Б. // Химия и технология топлива. – 1986. – № 4. – С. 51–54.
2. Воль-Эпштейн А.Б. и др. // Химия и технология топлива. – 1987. – № 2. – С. 75–77.
3. Воль-Эпштейн А.Б., Горлов Е.Г. и др. // Химия и технология топлива. – 1983. – № 6. – С. 86–91.
4. Воль-Эпштейн А.Б., Липович В.Г., Шпильберг М.Б. и др. // Химия и технология топлива. – 1989. – № 3. – С. 61–65.
5. Воль-Эпштейн А.Б., Шпильберг М.Б., Арзаева Л.А. и др. // Химия и технология топлива. – 1988. – № 3. – С. 45–50.
6. Воль-Эпштейн А.Б. Труды ИГи. АН ССР. – 1959. – т. IX. – С. 181–188.
7. Высоцкая В.В. Автореферат кан. дис. АН ЭССР. Институт химии. – 1987. – 17 с.

References

1. Vol-Jepshtejn A.B., Platonov V.V., Shpilberg M.B. Himija i tehnologija topliva. 1986. no. 4, pp. 51–54.

2. Vol-Jepshtejn A.B. i dr. Himija i tehnologija topliva. 1987. no. 2, pp. 75–77.

3. Vol-Jepshtejn A.B., Gorlov E.G. i dr. Himija i tehnologija topliva. 1983. no. 6, pp. 86–91.

4. Vol-Jepshtejn A.B., Lipovich V.G., Shpil'berg M.B. i dr. Himija i tehnologija topliva. 1989. no. 3, pp. 61–65.

5. Vol-Jepshtejn A.B., Shpil'berg M.B., Arzaeva L.A. i dr. Himija i tehnologija topliva. 1988. no. 3, pp. 45–50.

6. Vol-Jepshtejn A.B., Trudy IGI. AN SSR, 1959 t. IX, pp. 181–188.

7. Vysockaja V.V. Avtoreferat kann. Dis. AN JeSSR. Institut himii, 1987, 17 p.

Рецензенты:

Жубанов К.А., д.т.н., академик Центра физико-химических методов анализа, г. Алматы;
Досумов К.Д., д.х.н., профессор, зам. директора Центра физико-химических методов анализа, г. Алматы.

Работа поступила в редакцию 02.08.2012.