

ХИМИЯ

УДК 541.1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

С.Б. Ромадёнкина, В.А. Решетов

Саратовский государственный университет,
кафедра физической химии
E-mail: ReshetovVA@chem.sgu.ru

Экспериментально доказано, что горючие сланцы и продукты их переработки могут быть использованы в качестве органоминеральных наполнителей топливных композиционных материалов с горючими матрицами для получения брикетов (прессматериалов). Удельная теплота сгорания сланцевых композиционных материалов находится на уровне теплоты сгорания традиционных видов твердого топлива (каменного угля, древесины и торфа). В качестве матриц топливных композиционных материалов рекомендовано использовать твердые нефтешламы – горючие отходы переработки и транспортировки нефти. Наилучшими модифицирующими агентами нефтешламов для повышения теплотворной способности являются органические и минеральные окислители. Самым сильным активирующим эффектом обладают органические пероксиды: гидропероксид кумола и перекись бензоила.

Physicochemical Principles of Obtaining Fuel Composite Materials from Oil-Shales

S.B. Romadyonkina, V.A. Reshetov

The goal of the work was to develop the physicochemical principles of producing solid composite fuel from oil-shales.

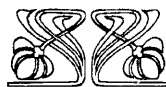
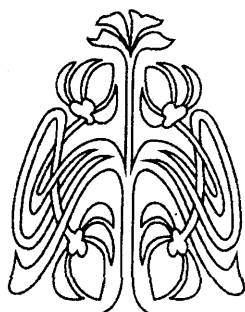
It has been experimentally proven that oil-shales and their derivatives can be used as organo-mineral fillers for fuel composite materials with combustible matrices for producing briquettes (press materials). The specific combustion heat of oil-shale composite materials is comparable with that of the traditional kinds of solid fuel (bituminous coal, wood, and peat).

Solid oil-slimes (combustible wastes of oil processing and transporting) are recommended to be used as matrices of fuel composite materials. Organic and mineral oxidants are the best modifying agents for oil-slimes, they enhance their heat of combustion. Organic peroxides such as cumol hydroperoxide and benzoi peroxide possess the strongest activating effect.

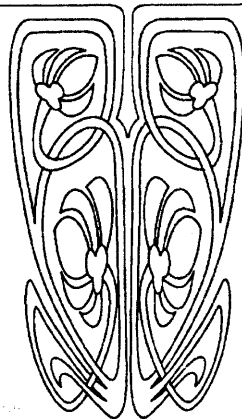
Oil-shales contacts with oils in various oil-fields lead to a substantial enhancement of their heat properties and a decrease of their ash content.

Разработка новых энергетически выгодных и экологически безопасных технологий комплексного использования горючих сланцев представляет собой актуальную задачу. Экономическая целесообразность обусловлена доступностью и низкой стоимостью сланцев. Общие запасы горючих сланцев в России оцениваются сотнями миллиардов тонн, в том числе в Поволжье – 10 млрд т. В Российской Федерации действуют крупные предприятия по комплексной переработке сланцев (ООО «Ленинградсланец», ООО «Сызранский сланцехимический завод» и др.) с получением тепловой энергии и различных химических продуктов: битума, бензола, тиофена, толуола и ксилола, серы, альбихтола, керогена.

Целью работы являлась разработка физико-химических основ получения твердого композиционного топлива из горючих сланцев.



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Определение теплотворной способности сланцев и других видов твердого топлива проводилось путем измерения площади интегрального теплового эффекта (град·с/г) процесса их термоокислительной деструкции (ТОД) методом дифференциального термического анализа (ДТА) и перевода этого процесса в удельные энергетические единицы (кДж/г) [1]. Перевод площади теплового эффекта в теплоту процесса ТОД осуществлялся по специально построенной калибровочной кривой, изображенной на рис.1, на которой приведены значения удельных тепловых процессов химических реакций, фазовых переходов и других процессов реперных веществ (коэффициент пересчета равен 0,56 Дж/град·с). Результаты исследования взаимосвязи удельной теплоты сгорания топлива $Q_{\text{сгор}}$ (Дж/г) и интегрального теплового эффекта процесса термоокислительной деструкции $Q_{\text{тод}}$ в энергетических единицах Дж/г представлены на рис.2.

Как видно из рис.2, между теплотой сгорания различных видов топлива и удельным тепловым эффектом процессов их термоокислительной деструкции наблюдается линейная зависимость. При этом совершенно естественным выглядят более низкие значения $Q_{\text{тод}}$ топлива по сравнению с его удельной теплотворной способностью $Q_{\text{сгор}}$. Это означает, что термогравиметрический метод вполне может быть применен для оценки теплотворной способности исследуемых объектов. Из рис.2 следует, что сланцы исследуемых месторождений обладают весьма низкой теплотворной способностью по сравнению с другими видами твердого топлива: антрацитом; древесным, каменным и бурым

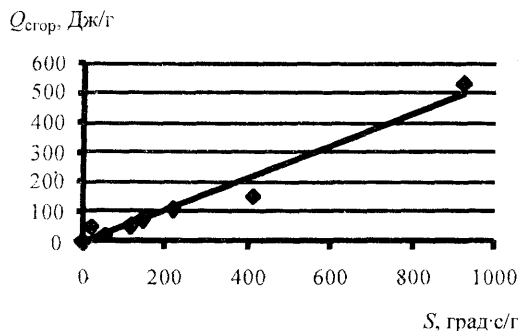


Рис.1. Зависимость удельного теплового эффекта физико-химических процессов Q_p (Дж/г), происходящих в реперных веществах, от их площади, определяемой методом ДТА

углями; древесиной. Низкая теплота сгорания сланцев обусловлена их высокой зольностью и равновесной влажностью. Отсюда следует вывод, что сланцы сами по себе не могут быть рекомендованы в качестве высококалорийного твердого топлива. Для повышения теплотворной способности сланцев их необходимо компаундировать с матрицами, обладающими высокой теплотой сгорания.

Эффективным путем повышения теплоты сгорания сланцев и экологической безопасности сланцеперерабатывающих предприятий является введение их в качестве наполнителя в органические матрицы с высокой теплотворной способностью, например: в нефтешламы, сливные отходы, твердые остатки (отходы стеаринового производства) и т.п. Конечный продукт модифицирования сланцев – композиционный топливный материал.

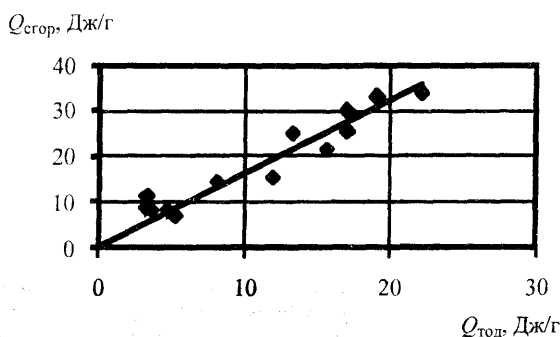


Рис.2. Зависимость удельной теплоты сгорания различных видов твердого топлива $Q_{\text{сгор}}$ от удельного теплового эффекта $Q_{\text{тод}}$, определяемого методом ДТА

Нефтешламы – отдельная группа отходов химических отраслей промышленности – остатки, содержащие твердую и жидкую фазы (осадки после фильтрования, седиментации, нейтрализации). Нефтешламы образуются при перегонке, транспортировке и хранении нефти и могут быть применены в нефтеперерабатывающей промышленности для получения разнообразных композиционных материалов с необходимыми свойствами [2].

Представленные в табл. 1–2 экспериментальные результаты показывают, что пиролиз различных видов сырья протекает преимущественно в две стадии, причем их энергия активации практически не изменяется, а лишь отличаются по порядку реакции. Следовательно, процессы протекают по одной и той же кинетической схеме.



Экспериментально показано, что из числа матриц наиболее высоким удельным тепловым эффектом процессов термоокислительной деструкции обладают нефтяной шлам (ОАО «Российские железные дороги») и отходы стеаринового производства (ООО «Жировой комбинат», г. Саратов).

Изучено влияние органических и неорганических окислителей на теплотворную способность матриц. Установлено, что при одинаковых количествах (10%) введенных окислителей наибольшим положительным эффектом по повышению теплотворной способности обладают органические пероксиды: пероксид бензоила (ПБ) и гидропероксид кумола (ГПК). К внедрению в практике рекомендованы следующие композиции для получения композиционных материалов топливного назначения: матрица (НШ + окислитель или ОСП + окислитель) – 50–60%; сланцевый наполнитель – 50–40%.

В связи с низкой теплотворной способностью и экологической опасностью сланцевые прессованные материалы в самостоятельном варианте не могут быть рекомендованы к внедрению в качестве топлива. Однако в сочетании с органическими матрицами (нефтешламами, отходами стеаринового производства и др.) в присутствии окислителей, а также других горючих наполнителей сланцы могут служить активными компонентами для получения композиционных материалов топливного назначения с удельной теплотворной способностью на уровне известных видов твердого топлива (древесины, бурого угля, торфа).

Таким образом, исследована принципиальная возможность получения альтернативных топливных композиционных материалов на основе сланцев и природных многокомпонентных матриц, обладающих высокой теплотворной способностью, разработаны составы этих материалов.

Одним из эффективных путей повышения теплотворной способности низкосортных видов топлива является обогащение их по органической составляющей (снижение зольности). Это достигается не только соединением низкосортного топлива с различными органическими матрицами, но и извлечением тяжелых (битумных, парафиноцерезиновых) фракций из жидких органиче-

ских природных (нефть) и техногенных (нефтешламы, сливные отходы) сред.

Было показано [3–4], что при взаимодействии натуральных сланцев с нефтью различных месторождений происходит их взаимное обогащение (сланцев – тяжелыми фракциями, нефти – легкими и средними фракциями) с одновременным улучшением топливных кондиций сланцев и ректификационных свойств нефти. В развитие этих исследований были проведены эксперименты по изучению процесса контактирования перелюбского сланца и якушкинской нефти в непосредственной близости их территориального расположения.

Контактирование двух природных объектов производилось преимущественно в режиме естественной фильтрации нефти через слой сланца при комнатной температуре. Исследованию подвергались сланцы и нефти других месторождений. Результаты представлены в табл.3. Как видно из табл.3, после контактирования с нефтью сланец Перелюбо-Благодатовского месторождения обогащается органическими фракциями нефти с 33 до 66% с одновременным снижением зольности с 62 до 30%. Получены доказательства увеличения теплотворной способности сланца, обогащенного нефтепродуктами, на 20–32% по сравнению с исходным сланцем.

Выводы

1. Экспериментально доказано, что горючие сланцы и продукты их переработки могут быть использованы в качестве органических наполнителей топливных композиционных материалов с горючими матрицами для получения брикетов (прессматериалов). Удельная теплота сгорания сланцевых композиционных материалов находится на уровне теплоты сгорания традиционных видов твердого топлива (каменного угля, древесины и торфа).

2. В качестве матриц топливных композиционных материалов рекомендовано использовать твердые нефтешламы – горючие отходы переработки и транспортировки нефти. Наилучшими модифицирующими агентами нефтешламов для повышения теплотворной способности являются органические и минеральные окислители. Самым сильным



Таблица 1

Физико-химические характеристики многокомпонентных сырьевых продуктов – матриц топливных композиционных материалов на основе сланцев

№	Вид многокомпонентного сырья	$t_{\text{тод}}, ^\circ\text{C}$	$E_1, \text{кДж/моль}$	n_1	$t_{2\text{тод}}, ^\circ\text{C}$	$E_2, \text{кДж/моль}$	n_2	$W, \%$	$Z, \%$	$Q_{\text{тод}}, \text{кДж/г}$
1	НШ обезвоженный (ст.Аксарайск)	240	9,5	2,4	450	10,3	2,2	2	1	6,0
2	НШ + KNO_3 (10%)	270	9,8	1,7	460	10,3	1,6	2	3–4	8,3
3	НШ + NH_4NO_3 (10%)	260	9,8	1,8	450	10,0	1,9	2	2	7,2
4	НШ + Fe_2O_3 (10%)	275	9,6	2,9	460	10,2	1,7	2	4	6,5
5	НШ + ПБ (10%)	260	9,8	2,1	460	10,2	2,2	5	1–2	10,2
6	НШ + ГПК (10%)	260	9,9	2,0	450	9,9	2,0	4	2–3	10,8
7	НШ (ст. Татьяна)	270	10,2	1,4	440	10,0	0,7	18	5	8,1
8	НШ (ст. Нефтяная)	250	10,8	1,99	420	9,7	1,1	3	5	10,7
9	Отход стеаринового производства	280	9,7	2,7	440	10,3	1,1	5	1	5,5
10	Нефть Саратовская	270	9,4	2,0	470	10,1	1,3	0	0	7,7
11	Нефть Жирновская	290	10,1	2,9	470	10,1	1,2	0	0	7,7
12	Нефть Якушкинская	290	10,0	2,7	470	10,1	1,2	0	0	7,3
13	Битум аккумуляторный	230	9,5	1,1	470	10,1	1,8	0	0	8,1

Примечание. НШ – нефтешлам.

Таблица 2

Физико-химические характеристики многокомпонентного сырья – наполнителей топливных композиционных материалов

№	Вид многокомпонентного сырья	$t_{\text{тод}}, ^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{тод}}, \text{мин}$	$E_1, \text{кДж/моль}$	n_1	$W, \%$	$Z, \%$	$Q_{\text{тод}}, \text{кДж/г}$
1	Перелюбо-Благодатовский сланец	190	17	10,9	2,3	5	59	4,7
2	Коцебинский сланец	180	9,2	9,2	1,31	5	60	3,5
3	Кашпирский сланец	180	9,2	9,2	1,7	5	46	3,4
4	Вурнарский сланец	160	9,3	9,3	1,58	1,5	30	5,0
5	Ленинградский сланец	230	15	10,4	2,4	3	50	3,4
7	Антрацит	220	20	9,3	2,6	5	0	22,0
8	Каменный уголь ПЖД	240	21	10,4	2,5	0	65	17,3
9	Древесный уголь	220	20	9,3	2,5	55	1–2	14,7
10	Древесные опилки	240	22	9,9	1,7	8	3	17,6
11	Торф	200	18	10,3	1,1	9	5	11,9
12	Отход производства гречихи	230	21	10,0	1,7	10–12	2	15,6
13	Кокосовая стружка	140	12	11,0	1,2	4	6	17,9
14	Осадок сточных вод	200	18	10,3	2,2	1	58	8,8
15	НШ + ГПК + ДО	230	23	9,3	-	1	2	9,5
16	НШ + ГПК + кокосовая стружка	220	20	9,2	-	2	13	8,8
17	НШ + ГПК + НГС	200	19	9,0	-	0	16	7,2

Таблица 3

Основные характеристики сланцев до и после обработки их нефтями различных месторождений (по термогравиметрическим данным)

Месторождение сланца и нефти	Кероген, мас. %	Зольность, мас. %	Влажность, мас. %	Карбонаты, мас. %	Тепловой эффект процесса ТОД сланца, кДж/г
Перелюбо-Благодатовский сланец	33,0	62,0	2,0	3,0	4,7
Перелюбо-Благодатовский сланец / Саратовская нефть	60,0	35,0	3,0	2,0	5,9
Перелюбо-Благодатовский сланец / Якушкинская нефть	66,0	30,0	3,0	1,0	6,2
Коцебинский сланец	27,5	59,0	4,5	9,0	3,5
Коцебинский сланец / Саратовская нефть	44,0	47,0	3,0	6,0	4,2
Ленинградский сланец	32,0	52,0	0	16,0	3,4
Ленинградский сланец / Жирновская нефть	54,0	33,0	1,0	12,0	4,4



активирующим эффектом обладают органические пероксиды: гидропероксид кумола и перекись бензоила.

Контактирование сланцев с нефтями различных месторождений приводит к существенному повышению их топливных кондиций и снижению зольности.

Библиографический список

1. Солнцев Ю.П. и др. Материаловедение. М.: МИСИС, 1999. 600 с.
2. Ромаденкина С.Б., Овчинникова И.В., Решетов В.А. и др. Калориметрические исследования процессов получения эпоксидно-сланцевых композиционных материалов в динамическом режиме // Новые химические технологии: производство и применение: Сб. ст. IV Всерос. науч.-техн. конф. Пенза: ПДЗ, 2002. С.110–113.
3. Пат. № 2125065 РФ. МКИ 6С08L9/00, 23/22. Композиции для изготовления резинотехнических изделий / В.Г. Каширский, В.А. Решетов, В.С. Мартынов и др. Оpubл. 20.02.97. Бюл. № 2.
4. Принципы создания композиционных материалов / А.А. Берлин и др. М.: Химия, 1990. 240 с.