

УДК 662.74:552

СОВМЕСТНАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ УГЛЯ И СЛАНЦА КЕНДЫРЛЫКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАЗАХСТАНА

© 2019 г. Э. Т. Ермолдина^{1,*}, И. М. Джелдыбаева^{2,**}, Ж. К. Каирбеков^{1,2*},
А. С. Малолетнев^{3,***}

¹ РГП Казахский национальный университет имени аль-Фараби, 050040 Алматы, Республика Казахстан

² ДГП НИИ Новых химических технологий и материалов, 050012 Алматы, Республика Казахстан

³ Горный институт НИТУ МИСИС, 119049, Москва, Россия

*e-mail: eermoldina@gmail.com

**e-mail: indiko_87@mail.ru

***e-mail: anstanmal@mail.ru

Поступила в редакцию 28.08.2018 г.

После доработки 24.09.2018 г.

Принята к публикации 24.10.2018 г.

Приведены результаты экспериментальных исследований по совместной гидрогенизации (5.0 МПа, 420°C, катализатор природный боксит Тургайского месторождения) каменного угля и рядового сланца месторождения Кендырлык. Установлено, что добавка 15% сланца к углю способствует увеличению выходов бензиновых фракций (12.1–12.8%) и средних дистиллятов (15.6–17.8%) по сравнению с 10.2 и 13.4%, соответственно получаемых при ожигении угля без сланца. Выход шлама (25.8%) и газообразование (4.1%) при использовании сырьевой смеси уголь + сланец значительно меньше, чем при гидрогенизационной переработке только угля. Полученные результаты позволяют рассматривать твердые ископаемые Кендырлыкского месторождения в качестве потенциального сырья для выделения химических веществ и получения компонентов моторных топлив.

Ключевые слова: каменный уголь, рядовой сланец, гидрогенизация, легкокипящие и средние дистилляты

DOI: 10.1134/S0023117719020063

Горючие сланцы, являясь одним из перспективных видов органического сырья, могут в будущем в значительной степени компенсировать нефтепродукты и газ. Мировые запасы горючих сланцев в эквиваленте смолы и сланцевого газа существенно больше запасов нефти и природного газа.

Крупнейшие нефтяные компании (*Conoco Phillips, Exxon Mobil, Royal Dutch Shell*) получили лицензии на добычу сланцевого газа в Швеции, Польше, Германии. По прогнозам геологической службы США, в Казахстане есть значительные запасы сланцевого газа, но пока они экономически нерентабельны. В США средняя себестоимость добычи сланцевого газа составляет около \$120–160 за 1000 м³. Добыча сланцевого газа в Казахстане при такой себестоимости не имеет никакого смысла, как для внутреннего рынка, так и для экспорта [1, 2]. Для Казахстана большой практический интерес представляет промышленное применение горючих сланцев в качестве заменителя природного жидкого и газообразного топ-

лив. Кроме того, получаемая при химико-технологической переработке богатая микроэлементами зола сланцев может быть утилизирована в качестве удобрений, а также использоваться как строительный материал. Кроме того, в сланцах Казахстана обнаружены повышенные концентрации ряда ценных микроэлементов (рения, молибдена, золота, урана и др.), представляющих промышленное значение [3].

На территории Казахстана к настоящему времени выявлено около 25 месторождений и проявлений горючих сланцев, приуроченных к отложениям верхнего девона, нижнего карбона, верхнего палеозоя, средней и верхней юры и палеогена. Они различаются по составу исходного вещества и условиям формирования, что в значительной степени определяет их различную качественно-технологическую характеристику [4].

Месторождения горючих сланцев в Казахстане сосредоточены в трех регионах – Восточном Казахстане (Кендырлык и др.), Кызыл-Ординской области (Байхожа) и Западном Казахстане

(Приуральская и Актюбинская группы). Разведанные запасы горючих сланцев составляют около 800 млн т. В пределах Западного Казахстана, где широко развиты верхнеюрские сланценовые отложения, выделены пять перспективных площадей (Барбартинская, Западно-Чаганская, Иртепская, Новосеменовская и Озинская) с прогнозными запасами сланцев более 13 млрд т или около 2 млрд т “сланцевой” нефти (при среднем выходе первичной смолы около 15%). Наиболее ценные по качеству – это сланцы комплексного угольно-сланцевого Кендырлыкского месторождения, где их добыча ведется совместно с углем. Общие запасы сланцев месторождения оцениваются в 4075 млн т, в том числе балансовых 708 млн т, запасы каменного угля – в 55.2 млн т. Сланцы Кендырлыкского месторождения приурочены к трем свитам: кендырлыкской (средний-поздний карбон), караунгурской и сайканской (таранчинской) раннепермского возраста. В верхней части кендырлыкской свиты (угленосная подсвита) промышленное значение имеют два пласта – Калын-Кара и Лучший. Выход смолы при пиролизе сланца пласта Лучший превышает 10%, достигая в отдельных пробах 27%. Выход дистиллятных фракций в расчете на смолу составляет (мас. %): бензиновой 20.7, лигроиновой 0.5, дизельной 28.4.

Уголь Кендырлыкского месторождения марки Д класса крупности 0-300 мм добывается открытым способом для бытовых нужд населения, слезового и пылевидного сжигания, производства кирпича, цемента, извести. Объемы добычи планируется увеличить до 300 тыс. т в год.

В работе [5] исследовали процесс совместной термokatалитической переработки бурых углей Канско-Ачинского бассейна и сланцев (сернистый сланец Поволжья, прибалтийский сланец “кероген-70”, рядовой прибалтийский сланец). Процесс ожигания углей и сланцев, взятых в равных количествах по органической массе, проводили при 5.0 МПа и температуре 410–430°C в присутствии катализатора, состоящего из мелкодисперсных твердых частиц шлама обогащения полиметаллических руд. Образовавшиеся жидкие продукты, содержащие нерастворившуюся органическую массу и минеральную часть угля и сланца, фильтровали, полученный беззольный фильтрат перегоняли для отбора бензиновой фракции с т. кип. до 200°C и регенерированного пастообразователя – фракция с т. кип. 200–320°C. Остаток с т. кип. выше 320°C по свойствам соответствует требованиям ГОСТ на нефтяные битумы и может использоваться в качестве вяжущего материала для дорожного строительства.

По данным [6], основное количество углерода в сланцевых ассциатах находится в нафтеновых циклах (50–75%) и парафиновых цепях (6–31%), а на долю углерода в ароматических циклах приходится 18–19%. Кислород органической массы сланцев (ОМС) приурочен в основном к фенольным эфирам (до 55%), на карбоксильные группы фенольного характера приходится до 30% кислорода, на карбонильные – до 16%. Органическая масса сланца содержит значительное количество водорода (свыше 9%), что предопределяет при гидрогенизации низкий расход его извне по сравнению с гидрированием угля (содержание водорода 5–6%) и более благоприятные экономические показатели переработки.

Органическую массу горючих сланцев можно применять в виде добавок (10–20%) при гидрогенизации угля для инициирования его деструкции вследствие более высокой реакционной способности ОМС [7]. Это направление привлекает внимание исследователей Казахстана, России, Германии, США, Японии и других стран [8–10].

В [6, 11] обоснованы возможности повышения эффективности использования горючих сланцев применением для их переработки метода гидрогенизации. При гидрогенизации обогащенного прибалтийского сланца при 10 МПа достигнуто 96–98%-ное превращение ОМС в жидкие продукты (76–78%) и газ (18–20%). Разработаны принципиальные схемы получения бензина, дизельного и реактивного топлив (суммарный выход ~62% от ОМС, топливный вариант), а при выделении химических продуктов методами жидкостной экстракции растворителями (химический вариант) выход моторных топлив составляет 53.8%.

В [12] приведены результаты исследований по разработке процесса термического крекинга гудрона в виде суспензии с измельченным прибалтийским сланцем для получения компонентов моторных топлив. Полученные результаты свидетельствуют о преимуществах процесса перед промышленным термоконтakтным крекингом (ТКК), так как при одноступенчатой переработке сырья в относительно мягких условиях (5 МПа азота, 425°C, объемная скорость подачи сырья 1.0 ч⁻¹) достигается глубокая деструкция гудрона (выход бензиновой фракции с т. кип. до 180°C составляет ~12%; средних дистиллятов с т. кип. 180–360°C – 43–44%; сырья для каталитического крекинга с т. кип. 360–520°C – 15–16% в расчете на исходный гудрон). Образующиеся коксообразные продукты и содержащиеся в сырье V и Ni откладываются на минеральной части сланца и вы-

Таблица 1. Физическо-химические свойства твердых топлив Кендырлыкского месторождения

Показатель	Твердое топливо	
	уголь	сланец
Содержание общей влаги, W^a , мас. %	8.0	9.6
Зольность, A^d , мас. %	15.2	60.5
Выход летучих веществ, V^{daf} , мас. %	38.2	40.2
Теплота сгорания низшая, Q^r_{i} , МДж/кг	14.6	6.0
Элементный состав, мас. %:		
C^{daf}	73.0	75.6
H^{daf}	4.3	9.0
S^d_t	1.3	1.2
N^{daf}	1.7	1.7
O^{daf} (по разности)	19.7	12.5
Химический состав минеральной части, мас. %:		
SiO_2	62.9	58.2
Al_2O_3	22.7	17.5
Fe_2O_3	3.8	7.3
CaO	7.5	2.3
MgO	1.0	1.0
$K_2O + Na_2O$	1.5	10.3
SO_3	0.6	3.4

водятся из реакционной зоны с жидкими продуктами процесса.

В статье приведены результаты исследований по совместной гидрогенизации угля и сланца Кендырлыкского месторождения для получения компонентов моторных топлив. Характеристика образцов угля и сланца приведена в табл. 1. Гидрогенизацию осуществляли в автоклаве объемом 0.2 л при рабочем давлении водорода 5.0 МПа и температуре 420°C. Катализатор – природный боксит-094 Тургайского месторождения, содержащий 23.7% Fe_2O_3 , количество которого на основании ранее проведенных исследований [13], было выбрано 2.0% в расчете на сырье. В качестве пастообразователя применяли высококипящие фракции нефти месторождения Каражамбас с т. кип. выше 500°C со следующими характеристиками: плотность при 20°C 943.1 кг/м³; кинематическая вязкость при 30°C 5.4 Сст; коксуемость

Таблица 2. Результаты гидрогенизации угля и смеси уголь+сланец (5.0 МПа, 420°C, 15 мин, соотношение сырье:пастообразователь = 1:1, катализатор – природный боксит-094 2.0% в расчете на сырье, автоклав)

Выход продуктов	Сырье			
	уголь		уголь + сланец	
Взято, мас. %:				
1. Фракция с т. кип. выше 500°C нефти	50	50	50	50
2. Уголь	50	45	40	35
3. Сланец	–	5	10	15
Получено, мас. %:				
1. Газ	6.8	5.9	4.9	4.1
2. Вода	8.8	7.9	6.5	5.3
3. Выход жидких продуктов:				
всего	51.3	56.5	60.2	70.1
с т. кип. до 200°C	10.2	12.5	12.8	12.1
200–320°C	13.4	15.6	16.2	17.8
выше 320°C	27.7	28.4	31.2	40.2
4. Шлам+потери	42.9	37.6	34.9	25.8
Содержание кокса на минеральной части твердого остатка, мас. %	–	5.6	3.8	2.9

7.2%; содержание, мас. %: С 85.20; Н 11.80; S 2.6; N 0.9; асфальтенов 4.9; смол 24.2.

При приготовлении углесланцевой пасты измельченные в шаровой мельнице до крупности менее 200 мкм уголь и сланец смешивали с нефтяным пастообразователем в массовом соотношении 1:1. Добавка сланца к углю составляла 5, 10 и 15 мас. %. Увеличение содержания в пасте сланца выше 15% нецелесообразно, так как это приведет к усложнению технологии процесса, повышению эрозии аппаратуры минеральной частью сланца, расслоению реакционной смеси на жидкую и твердую фазы и усложнению аппаратурного оформления узла выделения твердых компонентов из жидких продуктов гидрогенизации. Смесь угля и сланца с нефтяным пастообразователем и катализатором диспергировали в гомогенизаторе со скоростью вращения пластин 1500 об/мин.

В табл. 2 приведены результаты исследований по оптимизации количества добавок сланца к углю, из которой следует, что оптимальное количество сланца составляет 15% по сравнению с 5 и

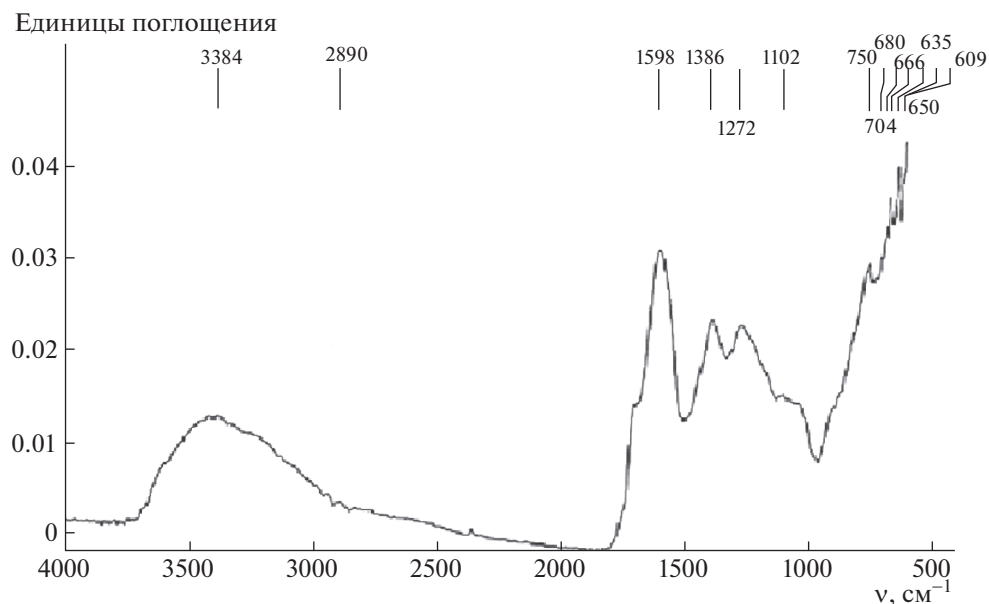


Рис. 1. ИК-спектр каменного угля Кендырлыкского месторождения.

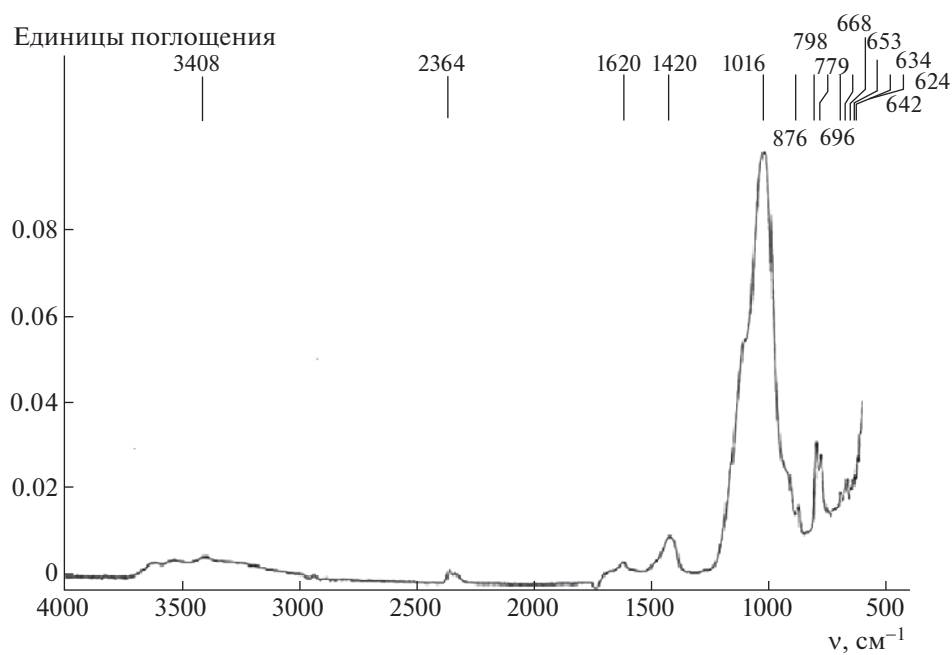


Рис. 2. ИК-спектр сланца Кендырлыкского месторождения.

10%. При добавлении 15% сланца к углю в принятых условиях гидрогенизации степень превращения ОМС составляла 67.7%, расход водорода на реакции 0.8%. При этом отмечен более высокий выход бензиновой фракции с т. кип. до 200°C –

12.1% и дизельной фракции с т. кип. 200–320°C – 17.8% в расчете на суммарные жидкие продукты по сравнению с 10.2 и 13.4%, соответственно, получаемых при ожигении одного угля. Выход шлама (25.8%), воды (5.3%) и газообразование

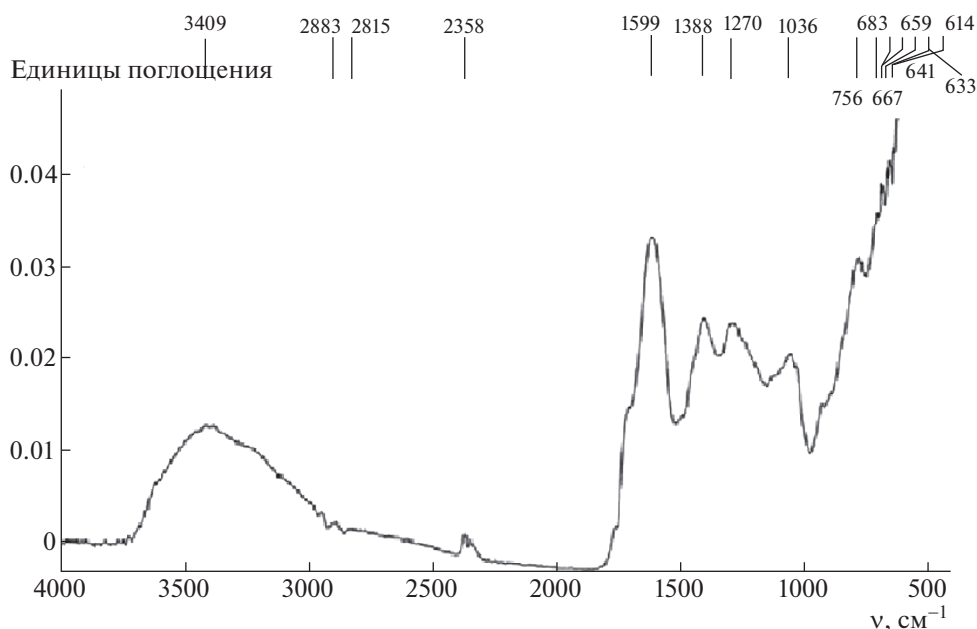


Рис. 3. ИК-спектр смеси уголь+сланец (массовое соотношение 1:1).

(4.1%) при использовании 15%-ной добавки сланца значительно меньше, чем при гидрогенизационной переработке угля без добавок.

Методом ИК-спектроскопии исследован химический состав каменного угля, рядового сланца Кендырлыкского месторождения и их смеси, взятой в массовом соотношении 1:1. ИК-спектры определяли на ИК-спектрометре *SPECTRUM-65* фирмы “*PERKIN ELMER*” при частотах 450–4000 cm^{-1} . Результаты приведены на рис. 1–3 и в табл. 3. При интерпретации ИК-спектров использован справочный материал из [14].

В образце исходного угля (рис. 1) зарегистрировано поглощение в области валентных и деформационных колебаний 3384, 1102, 750, 704, 680, 666, 650, 635, 609 cm^{-1} групп CH_2 и CH_3 , характерных для третичных спиртов, фуранов, пиридинов и хинолинов, или 1,3,5-замещенных внеплоскостных колебаний $\text{C}-\text{H}$.

В спектре угля отмечен фрагмент в области валентных колебаний 2890, 1598, 1386, 1272 cm^{-1} , характерных для валентного колебания ароматического кольца: бензол, изоцианаты $\text{N}=\text{C}=\text{O}$, первичные спирты, ароматические и винильные $=\text{C}-\text{O}-\text{C}-$.

В образце исходного сланца Кендырлыкского месторождения, вероятно, присутствуют фураны и тиофены, полосы поглощения которых равны 704, 750, 758, 779, 798 cm^{-1} (рис. 2). Набор полос поглощения при 3408, 1016, 876, 653, 642, 634,

624 cm^{-1} — признак присутствия органической фазы. В спектре наблюдается широкая область поглощения в интервале частот 1100–3300 cm^{-1} . Подобные поглощения возможны при наличии межмолекулярных водородных связей, что вполне возможно в исследованном сланце, так как в его состав, по-видимому, входят соединения, содержащие гидроксильные группы.

В ИК-спектре смеси уголь+сланец (рис. 3) наблюдается сдвиг полос поглощения 2384–2339 cm^{-1} , а также 1272–1270 cm^{-1} , исчезновение полосы 1620–2890 cm^{-1} и появление новых полос 1036 и 2339 cm^{-1} , которые соответствуют первичным спиртам и NH_4^+ -группам. Также в спектре присутствуют полосы поглощения 1620–1580 cm^{-1} и 1385–1370 cm^{-1} , характерные для бензоидных структур. Кроме того, в спектре углесланцевой смеси присутствуют полосы поглощения 900–650 cm^{-1} , характерные для аренов. Во всех спектрах исследованных образцов угля и сланца наблюдаются полосы поглощения в области 3500–3100 cm^{-1} , характерные для химически связанных $\text{OH}-$ и $\text{NH}_2(\text{NH})$ -групп.

Анализ полученных ИК-спектров позволяет сделать вывод о том, что как уголь, так и сланец Кендырлыкского месторождения — многокомпонентная смесь высокомолекулярных и полифункциональных соединений ароматической и гетероциклической природы, замещенных различными функциональными группами.

Таблица 3. Характеристика ИК-спектров образцов исходных твердых топлив Кендырлыкского месторождения

№	Соединение и функциональная группа	Интенсивность полос поглощения в образце, см ⁻¹		
		уголь	сланец	уголь+сланец = 1:1
1	R-NH ₂	3384	3408	3409
2	ν _{СН}	2890	—	—
3	-CH ₃	—	2364	2358
4	NH ₄	—	—	2339
5	Силоксаны	—	1620	—
6	Валентное колебание ароматического кольца:			
	бензол	1598	—	1599
	третичные спирты	—	1410	—
	изоцианаты N=C=O	1386		1388
7	Ароматические и винильные эфиры =C-O-C-	1272	—	1270
8	Первичные спирты	—	1016	1036
9	Третичные спирты	1102	1410	—
10	Циклические эфиры	—	876	—
11	Фураны	750	798	758
		—	779	—
12	Тиофены	704	—	—
13	Пиридины, хинолины, или 1,3,5-замещенные вне-плоскостные колебания C-H	680	696	683
14	HRC=CR'H <i>цис</i>	666	668 сильные	667
15	R-O-N	650	653	659
16	Алкины	635	642	633
		609	634	614
			624	
			—	

В табл. 4 приведены характеристики полученных дистиллятных фракций гидрогенизации каменного угля месторождения Кендырлык в смеси со сланцем, из которой видно, что в составе фракций с т. кип. до 180 и 180–320°C содержится значительное количество фенолов C₆–C₈ и азотистых оснований (3.2–5.0 и 1.2–2.4 об. % соответственно), достаточно высокие количества серы 0.5–0.6 мас. %, ароматических углеводородов 29.9–52.5 мас. % и повышенное йодное число 51–86 г J₂/100 г продукта.

Групповой углеводородный состав фракции с т. кип. до 180°C, полученной гидрогенизацией только угля и смеси уголь+сланец, приведен на рис. 4. Видно, что при добавлении сланца к углю в полученных легкокипящих дистиллятах наблюдается уменьшение содержания парафиновых (от

31.6 до 28.7), нафтеновых (от 17.2 до 9.8), олефиновых (от 4.1 до 1.2) и циклоолефиновых углеводородов (от 1.9 до 0.4 мас. %), но увеличивается содержание изопарафиновых (от 24.2 до 30.0 мас. %) и ароматических углеводородов (от 21.0 до 29.9 мас. %).

В результате протекания реакций гидрирования угля и сланца содержание водорода в полученных жидких продуктах составляет 12.8–14.0% (табл. 4) по сравнению с 4.3% в угле, 9.0% в сланце, и эти фракции могут быть использованы для выделения химических продуктов, а после гидрогенизационной очистки — в качестве компонентов моторных топлив. Вода совместной гидрогенизации угля и сланца Кендырлыкского месторождения обогащена водорастворимыми фенолами (в том числе двух- и трехатомными) и является сырьем для их выделения.

Таблица 4. Характеристика дистилятных фракций гидрогенизации каменного угля месторождения Кендырлык в смеси с добавкой 15% сланца

Показатель	Фракция с т. кип., °С		
	до 180	180–320	выше 320
Плотность при 20°С, г/см ³	0.7670	0.8106	0.8380
Содержание, об. %:			
фенолы C ₆ –C ₈	5.0	3.2	–
азотистые основания	2.4	1.2	–
Групповой углеводородный состав, мас. %:			
парафиновые+нафтеновые	70.1	47.5	22.3
ароматические	29.9	52.5	6.2
силикагелевые смолы	–	–	14.3
асфальтены	–	–	3.2
Йодное число, г J ₂ /100 г продукта	86	51	10
Элементный состав, мас. %:			
С	82.1	83.6	84.5
Н	14.0	13.1	12.8
S	0.5	0.6	1.3
N	0.3	0.4	0.6
О (по разности)	3.1	2.3	0.8
Содержание, г/г:			
V	–	–	6
Ni	–	–	22

Таким образом, результаты проведенного исследования позволяют рассматривать уголь и сланец Кендырлыкского месторождения в качестве

потенциального сырья для выделения химических веществ и получения компонентов моторных топлив.

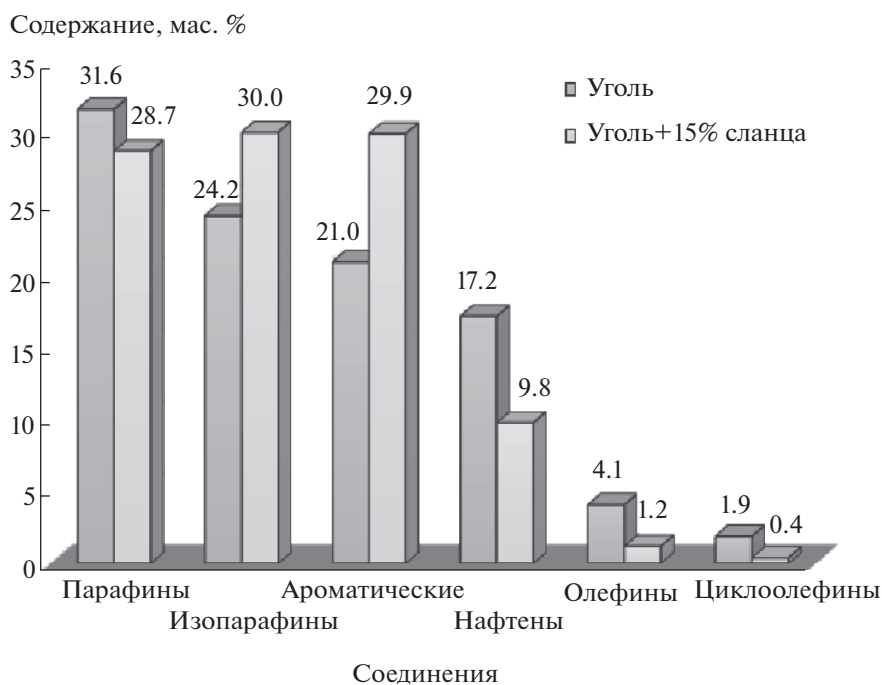


Рис. 4. Углеводородный состав дистилятных фракций с т. кип. до 180°С, полученных гидрогенизацией угля без добавки сланца и угля в смеси с 15% сланца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каирбеков Ж.К., Лызлов О.А., Якупова Э.Н., Емельянова В.С., Шакиева Т.В., Мылтыкбаева Ж.К.* // Вест. КазНУ. Сер. хим. Алматы.: Изд-во Казак университеті. 2011. № 1 (61). С. 505.
2. Новые химические технологии // <http://www.new-chemistry.ru>
3. *Стрижакова Ю.А., Усова Т.В.* // ХТТ. 2008. № 4. С. 7.
4. Бассейны и месторождения углей и горючих сланцев // Справ. под ред. Абдуллина А.А., Беспяева Х.А., Воцалевского Э.С., Даукеева С.Ж., Мирошниченко Л.А. Алматы.: Изд-во Казак университеті, 1997. 112 с.
5. *Воль-Эпштейн А.Б., Платонов В.В., Шпильберг М.Б.* // ХТТ. 1986. № 4. С. 51.
6. *Krichko A.A.* // Oil Shail. 2000. V. 17. № 3. P. 278.
7. *Коняшина Р.А., Никифорова Т.С., Колосова А.М.* // Тр. ИГИ. М.: Изд-во ИОТТ. 1981. С. 42.
8. *Zhang H., Mo Y., Sun M.* // Proc. Int. Conf. Coal Sci. & Technol. Okinawa.: Elsevier. 2005. P. 102.
9. *Kuznetsov B.N., Sharypov V.I., Beregovitsova N.I.* // Proc. 9th Int. Conf. Coal Science. Essen.: Elsevier. 1997. P. 1553.
10. Proc. Int. Conf. Coal-Energy, Enveronment and Sustainable Development. Istanbul.: Elsevier, 2010. 1987 p.
11. *Малолетнев А.С., Наумов К.И., Шведов И.М., Мазнева О.А.* // ХТТ. 2011. № 5. С. 29.
12. *Малолетнев А.С., Юлин М.К., Воль-Эпштейн А.Б.* // ХТТ. 2011. № 4. С. 20. doi 10.3103/S0361521911040082
13. *Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Джелдыбаева И.М., Сабитова А.Н., Ермолдина Э.Т.* // ХТТ. 2017. № 6. С. 33. doi 10.7868/S0023117717060056
14. *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений // Справочник математика. М.: МГУ, 2012. 54 с.