

На правах рукописи

Ромаш

РОМАДЕНКИНА Светлана Борисовна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ**

Специальность 02.00.04. – Физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Саратов – 2005

Работа выполнена в Саратовском государственном университете
имени Н. Г. Чернышевского на кафедре физической химии

Научный руководитель - доктор технических наук
Решетов Вячеслав Александрович

Официальные оппоненты: - Заслуженный деятель науки РФ
доктор химических наук, профессор
Трунин Александр Сергеевич

- доктор химических наук, профессор
Кузьмина Раиса Ивановна

Ведущая организация – Саратовский государственный технический
университет

Защита состоится « 28 » июня 2005 г. в 14⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.243.07 при Саратовском государственном университете по адресу: 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83, корпус 1, химический факультет СГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83, корпус 1, химический факультет СГУ.

Автореферат разослан «26» мая 2005г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, профессор



Штыков С.Н.

2006-9
14195

216 4109

3

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. 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 РФ действуют крупные сланцеперерабатывающие предприятия (ООО «Ленинградсланец», ООО «Сызранский сланцехимический завод» и др.) по комплексной переработке сланцев с получением тепловой энергии и различных химических продуктов: битума, бензола, тιοфена, толуола и ксилола, серы, альбихтола, керогена.

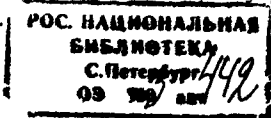
Однако промышленностью освоены далеко не все направления применения горючих сланцев. Ассортимент выпускаемой сланцехимической продукции требует существенного расширения и обновления. Низкая сортность сланца как топлива диктует необходимость повышения его теплотворной способности. При переработке высокосернистых горючих сланцев возникает множество экологических проблем, обусловленных выделением токсичных и химически агрессивных газообразных компонентов в окружающую среду.

Существование указанных проблем связано с недостаточным уровнем разработки физико-химических основ переработки сланцев и производства промышленных изделий на их основе. Не определены главные физико-химические критерии процессов переработки сланцев в комбинированное твердое топливо, композиционные материалы, сорбенты, катализаторы, обогащенную руду и др. Не выявлена связь между элементным и фазовым составом сланцев и эксплуатационными свойствами изделий. Не исследованы термодинамические и кинетические закономерности переработки сланцев и механизмы взаимного влияния компонентов друг на друга. Не разработаны диаграммы состояния многокомпонентных сланцевых систем. Не выявлены критерии экологической безопасности производства изделий из сланцев.

Целью диссертационного исследования является разработка физико-химических основ получения твердого топлива, композиционных материалов и сорбентов из горючих сланцев.

Задачи исследования:

1. Исследование взаимосвязи состава, физико-химических и физико-механических свойств горючих сланцев и функциональных материалов на их основе.
2. Разработка критериев получения комбинированного твердого топлива на основе сланцев.
3. Разработка физико-химических основ формирования композиционных материалов из сланцевых наполнителей, внутренних и внешних связующих продуктов.



4. Поиск оптимальных условий термической обработки сланцев с целью получения сорбентов для извлечения компонентов из водных и неводных сред.
5. Экспериментальная проверка эффективности разработанных положений на примерах получения комбинированного твердого топлива, композиционных материалов и сорбентов.

Работа выполнена по Межвузовской научно-технической программе «Переработка горючих сланцев Поволжья» (№19 от 23.01.92, головная организация - Саратовский государственный технический университет), конкурсу Грантов Российской научно-технической программы по фундаментальным научным исследованиям в области строительства и архитектуры (договор №33 - КГ-99, головная организация - Томский государственный архитектурно-строительный университет), а также в рамках договорных исследований.

Научная новизна:

1. Разработаны физико-химические основы создания функциональных материалов из горючих сланцев, сущность которых состоит в применении на практике установленных критериев, принципов и зависимостей, обеспечивающих достижение положительных результатов.

2. Выявлены физико-химические критерии получения комбинированного твердого топлива на основе сланцев: теплотворная способность наполнителей и матриц, температура начала термоокислительной деструкции, энергия активации этого процесса и порядок реакции. Особая роль отводилась величинам энергии Гиббса реакций химического связывания серосодержащих компонентов.

3. Сформулированы принципы формирования гибридных композиционных материалов со сланцевым наполнителем, основанные на установленных зависимостях удельной энтальпии образования и эксплуатационных показателей от плотности индивидуальных компонентов и температуры термообработки сланцев.

4. Предложены критерии получения сорбентов на основе сланцев и продуктов их термической обработки для извлечения тяжелых фракций из нефтей различных месторождений и очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , MnO_4^-): адсорбционная и восстановительная способность керогена, наличие адсорбционно-активных минеральных компонентов, высокоразвитая пористая структура.

Положения, выносимые на защиту:

1. Физико-химические основы получения функциональных материалов из горючих сланцев.
2. Физико-химические критерии получения комбинированного твердого топлива на основе сланцев.
3. Принципы оптимизации эксплуатационных показателей композитов со сланцевым наполнителем по величине удельной энтальпии образования, плотности индивидуальных компонентов и температуре термообработки.

4. Критерии получения сорбентов на основе сланцев для извлечения компонентов из водных и неводных сред.

Практическая значимость. Результаты работы внедрены на ООО НПП «Самотлор» (г. Самара), ООО НПП «Лисскон», ООО НПП «Лакокра-ска», ООО «Перелюбская горная компания» и рекомендованы к использованию на заводах резинотехнических изделий РФ. Разработки применяются в учебном процессе на химическом факультете Саратовского государственного университета при чтении лекционного курса «Физическая химия композиционных материалов», выполнении дипломных и курсовых работ на кафедре физической химии.

Апробация работы. Основные положения диссертации представлялись и докладывались на XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 1998); 3-ем Международном конгрессе по управлению отходами «Вэйст-Тэк» (Москва, 2003); Международных конференциях: «Композиционные материалы: теория, исследования, разработка, технология, применение» (Новочеркасск, 2005); «Экология и научно-технический прогресс» (Пермь, 2004); «Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях» (Киев, 2003); «Современные методы и средства неразрушающего контроля и технической диагностики» (Ялта, 2003); «Актуальные проблемы современной науки» (Самара, 2003); «Почва, отходы производства и потребления: проблемы охраны и контроля» (Пенза, 1998), «Фазовые переходы и критические явления в конденсированных средах» (Махачкала, 1998), «Надежность и долговечность строительных материалов и конструкций» (Волгоград, 1998), Российских конференциях: «Экологические проблемы промышленных городов» (Саратов, 2003); «Новые химические технологии производства и применение» (Пенза, 2002), «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2003, 1997), Региональной конференции: «Проблемы химии и химической технологии» (Воронеж, 1998).

Личный вклад автора заключается в проведении экспериментальных исследований и патентно-информационном анализе по теме диссертации, обобщении полученных данных, в разработке физико-химических критериев получения комбинированного топлива, композитов и сорбентов, составлении и оформлении публикаций, апробации основных положений и внедрении результатов.

Публикации: По теме диссертации опубликовано 24 работы, в том числе 7 статей, 1 патент РФ, 16 материалов и тезисов докладов на съездах и конференциях.

Структура и объём диссертации: Диссертационная работа состоит из введения, обзора современного состояния вопроса по теме, экспериментально-теоретической части и включает 6 глав, общие выводы, библио-

графию, приложения. Диссертация содержит 158 страниц машинописного текста, в том числе 28 таблиц и 34 рисунка. В приложении приводятся акты внедрения результатов, а также, таблицы и список опубликованных работ.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы, основные положения, выносимые на защиту, сформулированы цель, задачи исследования, изложены новизна и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1. Физико-химические закономерности процессов переработки горючих сланцев (Литературный обзор)

Установлено, что наиболее перспективными направлениями практического использования горючих сланцев являются топливное, композиционное и адсорбционное. Существенным ограничением по применению натурального горючего сланца в качестве твердого топлива является низкое соотношение органической и минеральной составляющей и высокое содержание серы, что подчеркивает целесообразность создания комбинированного твердого топлива. По совокупности физико-химических показателей сланцы и продукты их термической переработки являются прекрасным полифункциональным наполнителем композиционных материалов. Учитывая высокую пористость, наличие сети мелких пор, устойчивость по отношению к действию растворителей и воды, можно прогнозировать высокую сорбционную способность сланцев и сланцевых продуктов. Наличие титана (IV), никеля (II) и тантала (V), уникальное сочетание фаз, присутствие низкотемпературных флюсов, органоминеральное происхождение делают сланцы подходящим сырьем для развития и других направлений их применения: 1) рудного; 2) каталитического; 3) дорожно-строительного.

Глава 2. Объекты и методы исследования

Представлены главные объекты исследования - натуральные горючие сланцы различных (Перелубо-Благодатовского, Кашпирского, Коцебинского, Ленинградского и Вурнарского) месторождений и продукты их термической обработки.

Дана характеристика основных методов исследования: дифференциально-интегральной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, масс-и ИК-спектроскопии, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, диэлектрических испытаний, термодинамических и термокинетических расчетов, определения хемостойкости, физико-механических исследований, вискозиметрии, расчета адсорбционной емкости, статистической обработки результатов.

Глава 3. Взаимосвязь физико-химических свойств, элементного и фазового состава, функциональных групп и температуры термической обработки горючих сланцев

Определены важнейшие физико-химические параметры натурального сланца: плотность, влажность, содержание органического вещества, зольность и хемостойкость. Сделаны выводы о целесообразности использования сланцев в топливном, композиционном и адсорбционном направлениях.

Термогравиметрическим и рентгенофазовым методами показано, что при повышении температуры от 20° до 900°С в сланцах происходят сложные химические превращения и физико-химические процессы: испарение неструктурной воды, размягчение и термическая деструкция керогена до термобитума, пиролиз последнего с образованием сланцевой смолы, крекинг смолы до генетических структурных фрагментов, окисление пирита, дегидратация гидроксидов металлов и глиноземов, накопление самостоятельной фазы кокса, декарбонизация кальцита, магнетита и сидерита с образованием оксидов, фазовые переходы анатаза в рутил, α - в β - кварц, упорядочение кристаллической решетки глинистых минералов, силикатизация образующихся оксидов металлов, образование титанатов и разложение ангидрита. Наиболее наглядно изменения фазового состава сланцев представлены в виде гистограммы (рис.1), являющейся новой формой изображения фазового состояния многокомпонентных систем.

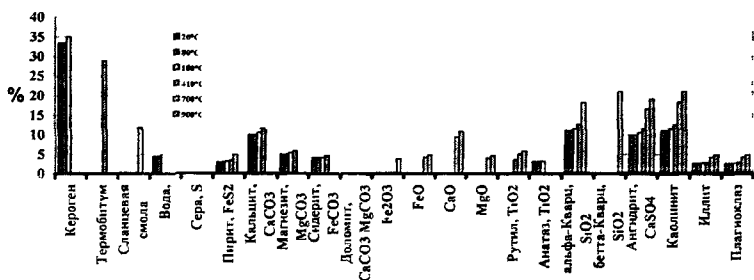


Рис 1 Фазовые гистограммы сланца Перелюбо-Благодатовского месторождения при различных температурах

С помощью рентгеноструктурного анализа сланцев и продуктов их термообработки по неперекрываемому рефлексу 4,45Å установлена кристаллическая структура керогена (180°С), трансформируемая в термобитум (410°С) со снижением относительной доли последнего при 700° и 900°С.

С целью выявления характерных связей и химически активных групп в органическом веществе, основных и примесных анионов в минеральной части проведен ИК-спектроскопический анализ сланца Перелюбо-

Благодатовского месторождения (рис.2). Органическая часть, помимо основной углеводородной части (валентные C-C, C-H связи), имеет мощные фрагменты C-N, C-S, C-O, а также концевые функциональные группы -SH, -COOH, -OH, COC, =NH. Термообработка приводит лишь к перераспределению ИК – спектроскопических пиков в пользу минеральной части. Анионная составляющая сланца представлена карбонатами, силикатами, гидроксидами и оксидами (в основе), фосфатами, сульфидами и сульфатами (в примесях).

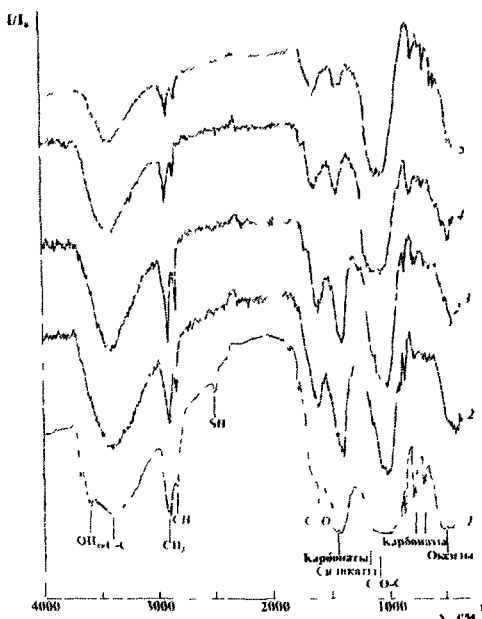


Рис 2 ИК-спектры сланца Перелюбо-Благодатовского месторождения при различных температурах термообработки 1) 20°C, 2) 180°C, 3) 410°C, 4) 700°C и 5) 900°C

Доказано, что сланцы имеют очень высокую хемостойкость, обусловленную малой растворимостью компонентов в воде (всего 5,8г на 1 кг сланца) и в активных органических растворителях (бензол-метанол и хлороформ-метанол, четыреххлористый углерод, гептан, этилцелозоль, меркаптоэтанол). Таким образом, показана целесообразность применения их в топливном, композиционном и адсорбционном направлениях с учетом высокого уровня сопротивления агрессивному воздействию неводных и водных сред.

Масс-спектроскопическим методом (рис. 3) показано, что основными элементами, входящими в состав сланца, являются: кальций, алюминий,

кремний, магний, железо, титан, калий, кислород. Примесная часть включает: стронций, марганец, фосфор, бор, хром, бериллий, никель и тантал. Термообработка приводит к перераспределению элементного состава в пользу минералобразующих компонентов. Уникальный набор элементов в основе и примесях позволяет предположить целесообразность применения сланцев не только в топливном, композиционном, сорбционном, но и рудном направлении.

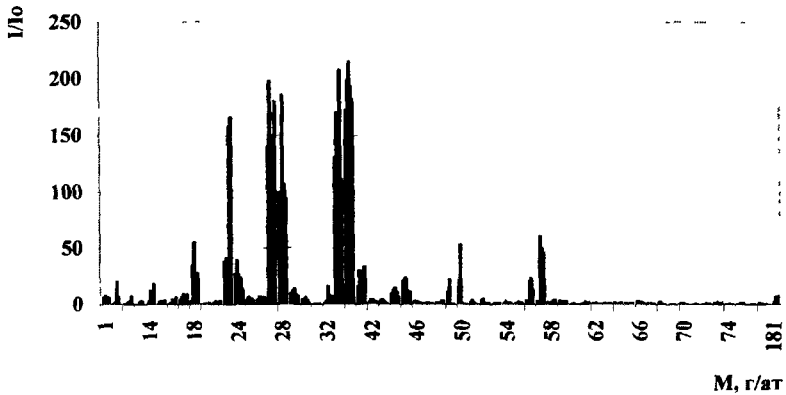


Рис 3 Масс-спектр сланца Перелюбо-Благодатовского месторождения при различных температурах термообработки 1) 20°C, 2) 180°C, 3) 410°C, 4) 700°C и 5) 900°C

Глава 4. Физико-химические основы создания комбинированного твердого топлива из сланцев

Проведен поиск путей решения проблемы экологической безопасности производств по переработке сланцев с помощью термодинамического моделирования химических реакций, протекающих в температурном интервале термической обработки сланцев с участием всех компонентов, а также образующихся газообразных, жидких и твердых веществ. Направление процессов определялось по изменению стандартной энергии Гиббса (кДж/моль) исследуемых реакций в состоянии равновесия. Намечены пути повышения экологической безопасности сланца: за счет внутренних компонентов (кальцит, магнезит, сидерит), термической деструкции горючих сланцев при ограничении доступа воздуха или в атмосфере азота, что рекомендовано к реализации в ООО «Перелюбская горная компания» в условиях подземной пирогазификации.

Определение теплотворной способности сланцев и других видов твердого топлива методом дифференциального термического анализа проводилось путем измерения площади интегрального теплового эффекта (град *с/г) процесса их термоокислительной деструкции и перевода его в удель-

ные энергетические единицы (кДж/г). Результаты исследования взаимосвязи удельной теплоты сгорания топлива $Q_{\text{сгор}}$ (кДж/г) и интегрального теплового эффекта процесса термоокислительной деструкции $Q_{\text{ТОД}}$ (кДж/г) представлены на рис. 4. При этом обнаружена симбатная связь $Q_{\text{сгор}}$ и $Q_{\text{ТОД}}$. Сланцы исследуемых месторождений обладают низкой теплотворной способностью по сравнению с другими видами твердого топлива: антрацитом, древесным, каменным и бурыми углями, древесиной. Низкая теплота сгорания сланцев обусловлена их высокой зольностью и равновесной влажностью. Таким образом, для повышения их теплотворной способности необходимо совмещать с матрицами, обладающими высокой теплотой сгорания.

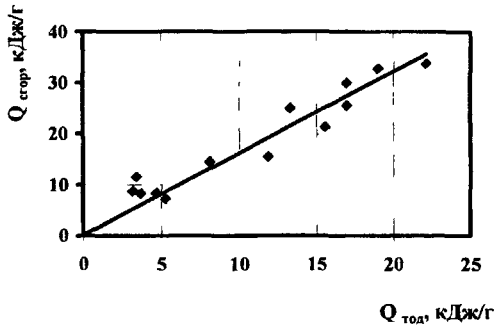


Рис 4 Зависимость удельной теплоты сгорания различных видов твердого топлива от удельного теплового эффекта термоокислительной деструкции, определяемого методом ДТА

В качестве матриц топливных композиционных материалов рекомендовано использовать твердые нефтешламы – горючие отходы переработки и транспортировки нефти. Экспериментально показано, что наилучшими модифицирующими агентами нефтешламов для повышения теплотворной способности являются органические и минеральные окислители. Самым сильным активирующим эффектом обладают органические пероксиды: гидропероксид кумола, перекись бензоила (табл. 1).

Экспериментально установлено, что горючие сланцы и продукты их переработки могут (табл. 2) быть использованы в качестве органоминерального наполнителя топливных композиционных материалов с модифицированными и немодифицированными матрицами с получением брикетов (прессматериалов). Удельная теплота сгорания сланцевых композитов находится на уровне 7,2 кДж/г, что значительно выше натуральных сланцев 4,7 кДж/г.

С целью изучения механизма термоокислительной деструкции наполнителей и матриц топливных композиционных материалов проводились кинетические исследования с оценкой температуры начала процесса, энер-

гии активации и порядка реакции. Результаты исследований представлены в тех же табл. 1. и 2.

Таблица 1

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

Вид многокомпонентного сырья	$t_{1\text{тод}}$, °С	E_1 , кДж/моль	n_1	$t_{2\text{тод}}$, °С	E_2 , кДж/моль	n_2	W, %	Z, %	$Q_{\text{тод}}$, кДж/г
НШ (ст Аксарайск)	240	9,5	2,4	450	10,3	2,2	2	1	6,0
НШ + KNO_3 (10%)	270	9,8	1,7	460	10,3	1,6	2	3-4	8,3
НШ + NH_4NO_3 (10%)	260	9,8	1,8	450	10,0	1,9	2	2	7,2
НШ + Fe_2O_3 (10%)	275	9,6	2,9	460	10,2	1,7	2	4	6,5
НШ + ИБ (10%)	260	9,8	2,1	460	10,2	2,2	5	1-2	10,2
НШ + ГПК (10%)	260	9,9	2,0	450	9,9	2,0	4	2-3	10,8
НШ (ст Татьянка)	270	10,2	1,4	440	10,0	0,7	18	5	8,1
НШ (ст Нефтяная)	250	10,8	1,99	420	9,7	1,1	3	5	10,7
Отход стеаринового производства	280	9,7	2,7	440	10,3	1,1	5	1	5,5
Нефть Саратовская	270	9,4	2,0	470	10,1	1,3	0	0	7,7
Нефть Жирновская	290	10,1	2,9	470	10,1	1,2	0	0	7,7
Нефть Якушкинская	290	10,0	2,7	470	10,1	1,2	74	0	7,3
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	$t_{1\text{тод}}$, °С	F_1 , кДж/моль	n_1	W, %	Z, %	$Q_{\text{тод}}$, кДж/г
Перелюбо- Благодатовский сланец	190	9,1	2,3	5	59	4,7
Кошбинский сланец	180	9,2	1,3	5	60	3,5
Кашпирский сланец	180	9,2	1,7	5	46	3,4
Вурнарский сланец	160	9,3	1,58	1,5	30	5,0
Ленинградский сланец	230	9,4	2,4	3	50	3,4
Антрацит	220	9,3	2,6	5	0	22,0
Каменный уголь	240	10,4	2,5	0	65	17,3
Древесный уголь	220	9,3	2,5	55	1-2	14,7
Древесные опилки (ДО)	240	9,9	1,7	8	3	17,6
Торф	200	10,3	1,1	9	5	11,9
Отход производства гречихи	230	10,0	1,7	10-12	2	15,6
Кокосовая стружка	140	11,0	1,2	4	6	17,9
Осадок сточных вод	200	10,3	2,2	1	58	8,8
НШ + ГПК + ДО	230	9,3	-	1	2	9,5
НШ + ГПК + кокосовая стружка	220	9,2	-	2	13	8,8
НШ + ГПК + НГС	200	9,0	-	0	16	7,2

Как видно из табл. 1 и 2, независимо от температуры начала термоокислительной деструкции энергия активации этого процесса остается на

постоянном уровне, как для сланцев, так и для других горючих наполнителей. Аналогичная картина наблюдается и при расчетах энергии активации процесса термоокислительной деструкции горючих матриц.

Порядок реакции при этом изменяется для сланцев в пределах 1,3-2,4. Основное отличие поведения горючих матриц от наполнителей состоит в том, что у матриц существует два четко выраженных максимума экзотермического процесса термоокислительной деструкции. На второй стадии деструкции матриц величина энергии активации и порядок реакции практически не изменяются, что свидетельствует о родственности кинетических схем процессов.

Показано, что теплопроводная способность сланцев может повышаться и в результате взаимодействия натуральных сланцев с нефтями различных месторождений. При этом происходит их взаимное обогащение с одновременным улучшением топливных кондиций сланцев (табл. 3).

Таблица 3
Основные характеристики сланцев до и после обработки их нефтями различных месторождений (по термогравиметрическим данным)

Месторождение сланца и нефти	Кол-во керогена масс %	Зольность, масс %	Влажность, масс %	Карбонаты, масс %	Q тод, 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

Предложен способ извлечения жидкого термобитума из сланца с эффективностью 1/8 1/г путем нагрева натурального сланца до 270°C с последующим отжимом жидкой фракции под давлением 17-19МПа.

Глава 5. Физико-химические основы получения функциональных композиционных материалов на основе горючего сланца и продуктов их переработки

Для создания многофункциональных композитов с предельно высокими эксплуатационными показателями (пределом прочности при сжатии, скоростью распространения звука, температурным коэффициентом линейного расширения и удельной энтальпией образования) были исследованы их зависимости от плотности каждого компонента сланца (рис. 5).

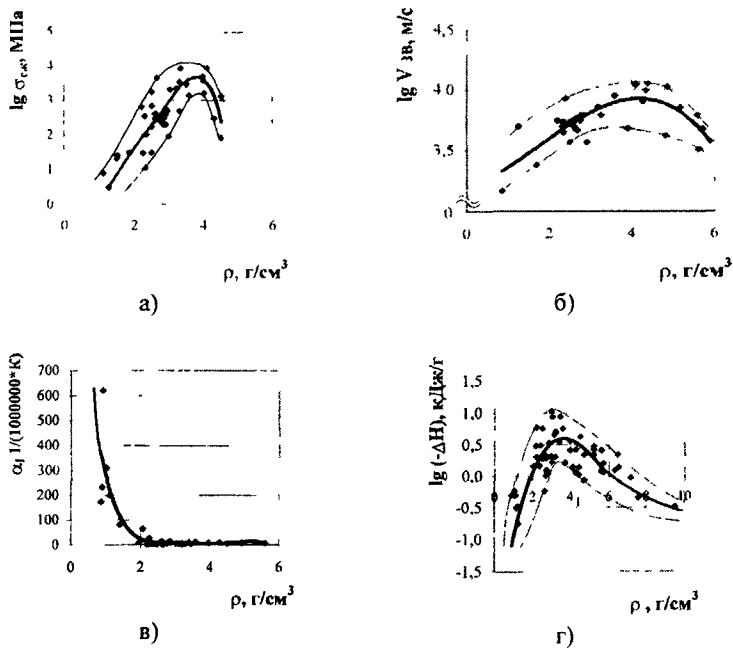


Рис 5 Зависимости пределов прочности при сжатии (а), скорости распространения звука (б), температурного коэффициента линейного расширения (в), удельной энтальпии образования (г) от плотности индивидуальных компонентов сланцев

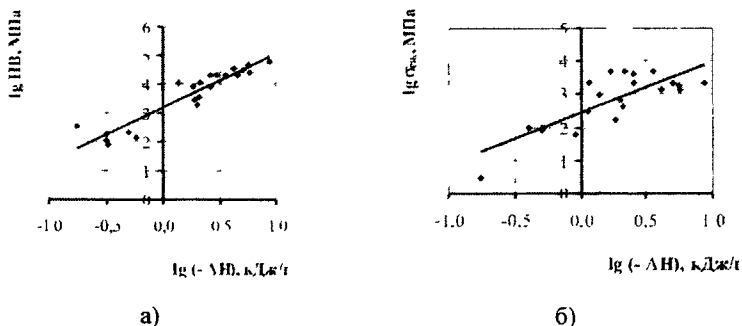


Рис 6 Зависимости логарифмов твердости по Бринеллю (а) и предела прочности при сжатии (б) от удельной энтальпии образования индивидуальных компонентов сланцев

Эти зависимости носят экстремальный характер с максимумом в области 2,5 до 5,0 г/см^3 . Кривая зависимости температурного коэффициента

линейного расширения от плотности имеет четко выраженный минимум. Таким образом, впервые установлена четкая корреляция между эксплуатационными свойствами индивидуальных соединений, удельной энтальпией их получения и плотностью.

Зависимости эксплуатационных показателей от убыли удельной энтальпии образования индивидуальных компонентов сланца представлены на рис. 6. в двойных логарифмических координатах $\lg \chi$, от $\lg (-\Delta H)$, которые имеют симбатный характер.

Таким образом, с помощью этих зависимостей можно проводить вывод эксплуатационных показателей сланцевых композитов на предельно высокий уровень и многофункциональность, например: путем введения компонентов с большей плотностью и высокой убылью величины удельной энтальпии образования.

Впервые установлены сложные зависимости удельного теплового эффекта процессов получения композитов от температуры термообработки сланцев (рис. 7). При этом выделены оптимальные области температур 550°C термообработки с термопластичными сэвилиновой и битумной матрицами, а для гипсовых матриц 220°C, при которых удельный тепловой эффект максимальны.

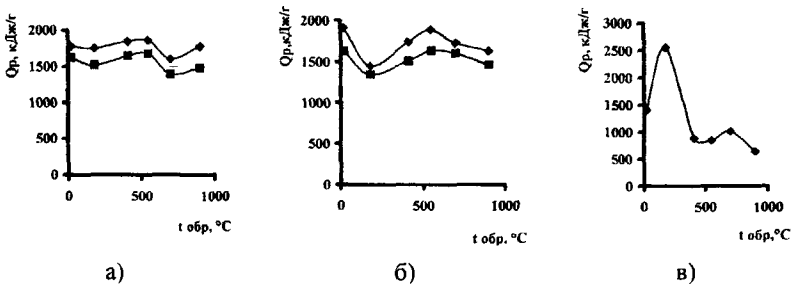


Рис 7 Зависимости удельного теплового эффекта образования сэвилиновых (а), битумных (б) и гипсовых (в) композитов от температуры термообработки сланцев

Разработаны конкретные составы различных видов композитов со сланцевым наполнителем: резины и эбонита (патент РФ № 2173323), широкого ассортимента лакокрасочных материалов (ООО НПП «Лакокраска»), конструктивных водостойких блоков с внутренними связующими продуктами, что подтверждает практическую значимость работы.

Глава 6. Сорбционные свойства горючих сланцев и продуктов их термической обработки

Экспериментально доказано наличие высоких сорбционных свойств у сланцев при контактировании их с натуральными нефтями различных ме-

сторождений (рис. 8). Показано, что при их соединении сланцы понижают вязкость нефтей, что объяснено поглощением тяжелых битумно - вазелино - парафиново - церезиновых нефтяных фракций на поверхности или/и в капиллярах сланца. Таким образом нефть, освобождаясь от тяжелых фракций, облагораживается легкокипящими компонентами. При этом улучшаются её ректификационные качества.

Детально исследована кинетика процесса, протекающего при взаимодействии натурального горючего сланца Перелюбо-Благодатского месторождения и нефти Якушкинского месторождения различной вязкости (40-600с).

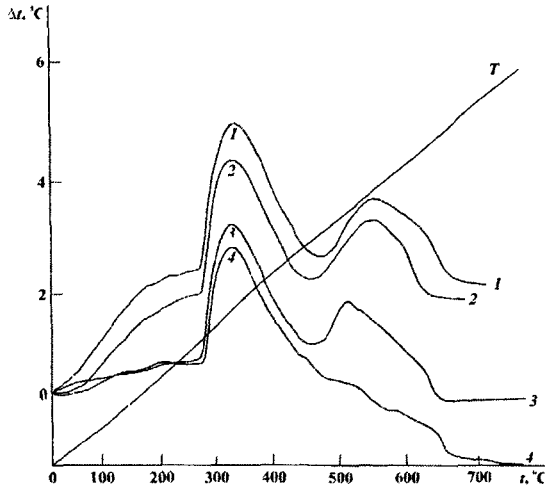


Рис 8 Кривые дифференциально термического анализа натуральной нефти до контактирования (1) и после одно- (2), трех- (3) и семикратного (4) контактирования ее со сланцем Перелюбо-Благодатовского месторождения

В результате экспериментальной работы было выявлено следующее.

При контактировании натурального сланца с вязкой нефтью (280-350с) (рис. 9) первоначально наблюдается заметное снижение её вязкости. Термообработка сланца при 180°C приводит к усилению этого эффекта. Дальнейшее увеличение температуры обработки уже сказывается не столь существенно. При 410°C (после перевода керогена в термобитум) и 550°C (после перевода термобитума в сланцевую смолу) мало вязкой нефтью (40с) (рис. 10) также наблюдается снижение вязкости по сравнению с чистой нефтью. Сланцы, обработанные при температуре 700°C (после полного удаления органики) и 900°C (после выгорания органики и основных фазовых превращений в минеральной части), на дальних стадиях контактирования, напротив, способствовали увеличению вязкости нефти, что, по-видимому,

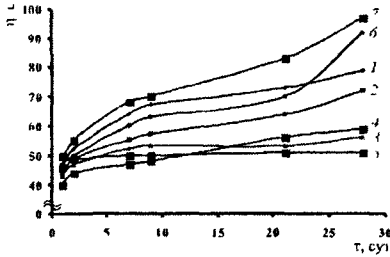


Рис 9

Рис 9 Зависимость условной вязкости нефти (1) по ВЗ-2 (с) от времени контактирования с натуральным сланцем (2) и продуктами его термической обработки при температуре 180°(3), 410°(4), 550°(5), 700°(6) и 900°С(7)

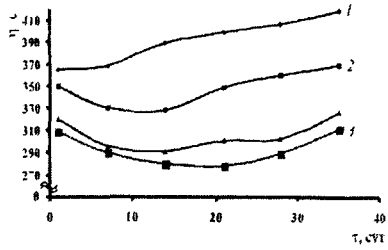


Рис.10

Рис 10 Зависимость условной вязкости загустевшей нефти (1) от времени контактирования со сланцем (2) и продуктами его термической обработки при температуре (180° (3) и 410°С(4))

связано со сложным взаимодействием сланца с легкокипящими компонентами нефти и водой. Доказано, что эффект снижения вязкости достигается не только при фильтрации нефти через слой сланца (в динамическом режиме), но и в стационарных условиях его насыщения.

Показано, что поглощение тяжелых фракций нефти сланцами происходит в высокопористой сети мелких пор (порядка 1 мкм). Веществом сланца, которое активно адсорбирует тяжелые нефтяные фракции, является кероген. В отсутствие керогена зольные остатки сланцев не поглощают нефтяные фракции. Если удалить кероген из сланца путем обработки его нефтью при повышенной температуре (+50° +60°С), то поглощения нефтяных фракций тоже не происходит.

Исследована адсорбционная способность исходного сланца и его золы по отношению к тяжёлым металлам в катионной и анионной форме ($Cr_2O_7^{2-}$, Cl^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , MnO_4^-), концентрация которых в сточных водах, как правило, превышает ПДК. Адсорбционная ёмкость натурального сланца (табл. 4) для Fe^{3+} и Ni^{2+} из водных растворов умеренной концентрации (50 мг/л) составляет 10,6 и 5,6 мг/г соответственно, что соизмеримо с адсорбционной ёмкостью других природных материалов (опоки, торфа).

Таблица 4

Адсорбция катионов на природных материалах, мг/г

Ионы	Адсорбент			
	Сланец	Сланцевая зола	Торф	Опока
Fe^{+3}	10 6	5 4	7 5	6 7
Ni^{+2}	5 6	12 0	5 8	4 1

Таким образом доказано, что натуральный сланец и его зола могут быть использованы в качестве адсорбентов для тонкой очистки сточных вод. Выявлена высокая восстановительная способность сланцев по отношению к ионам высшей степени окисления, что связано с присутствием керогена.

Выводы

1. С применением современных методов исследования разработаны физико-химические основы создания функциональных материалов из горючих сланцев, смысл которых заключается в использовании на практике установленных критериев, принципов и зависимостей, позволяющих получить требуемые конечные продукты.
2. Установлено, что теплоты сгорания наполнителей и матриц, температура начала термоокислительной деструкции, энергия активации этого процесса и порядок реакции, изменение энергии Гиббса процессов химического связывания серосодержащих компонентов, скорость нагрева и доступ воздуха являются важнейшими физико-химическими критериями получения высококалорийного комбинированного твердого топлива на основе натуральных сланцев.
3. Разработаны физико-химические принципы оптимизации эксплуатационных показателей гибридных композиционных материалов со сланцевым наполнителем по зависимостям удельной энтальпии образования от плотности индивидуальных компонентов; элементного и фазового составов от температуры термообработки.
4. Предложены критерии получения эффективных сорбентов из сланцев и продуктов их термической обработки, главными из которых являются: адсорбционная и восстановительная способность керогена; наличие адсорбционно-активных минеральных компонентов; высокоразвитая пористая структура.
5. В результате работы получены и рекомендованы к внедрению следующие виды промышленной продукции:
 - комбинированные топливные брикеты состава: сланец (40-60 масс. ч) + модифицированная горючая матрица (60-40 масс. ч);
 - сланцевые композиты с собственными и дополнительными связующими продуктами конструкционные блоки ($\sigma_{сж} = 80$ МПа и $W = 0,9\%$), резина и эбонит (патент РФ № 2173323), лакокрасочные материалы.
 - сорбенты для извлечения тяжелых фракций из нефтей различных месторождений и очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с высокой адсорбционной емкостью 10,6 и 5,6 мг/г для Fe^{3+} и Ni^{2+} соответственно.

Результаты внедрены на ООО НПП «Самотлор» (г. Самара), ООО НПП «Перелюбская горная компания», ООО НПП «Лисскон», ООО НПП «Лакокраска» и на заводах резинотехнических изделий РФ.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

I. Статьи в журналах и научных сборниках

1. Решетов В.А., Ромадёнкина (Станотина) С.Б., Мартынов В.С. Оптимизация процесса получения сланцевых композитов // Журнал прикладной химии.– 2000. №9 – С.1551-1556.
2. Ромадёнкина (Станотина) С.Б., Морковин В.В., Решетов В.А. Кинетика процесса термического разложения керогена волжского сланца // Журнал прикладной химии.– 2000. №9. – С.1547-1551.
3. Ромадёнкина (Станотина) С.Б. Исследования компонентного состава минеральной части сланца Перелюбо-Благодатовского месторождения /Ромадёнкина (Станотина) С.Б., Решетов В.А., Буланов В.М. // Комплексное использование тепла и топлива в промышленности: Межвуз. науч.сб. – Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2000. - С.34-45.
4. Ромадёнкина (Станотина) С.Б., Решетов В.А., Морковин В.В. Термодинамическое моделирование химических превращений компонентов горючих сланцев в процессе термической обработки // Журнал физической химии.– 1999.– Т.73, №5. – С.806-810.
5. Ромадёнкина С.Б. Кинетика термоокислительной деструкции композитов на основе сланцев и органических многокомпонентных матриц /Ромадёнкина С.Б., Драгункина О.С., Решетов В.А., Турунов Д.Л. //Известия вузов Сев.-Кавк. региона, технические науки. 2005. – С.12-15.
6. Ромадёнкина (Станотина) С.Б. Влияние фазового состава и вторичной структуры на свойства сланцев различных месторождений /Морковин В.В., Решетов В.А., Мустафин А.И., Ромадёнкина (Станотина) С.Б., Кляев В.И. // Вопросы биологии, экологии и химии и методики обучения: Сб. науч. статей. – Саратов: Саратов. педагогический институт, 2000. Вып.3. - С.134-136.
7. Состояние и перспективы развития производства композиционных материалов с применением натурального волжского сланца /Поликарпова М.Р., Ромадёнкина (Станотина) С.Б., Решетов В.А. Саратов: Саратов. гос. ун-т, 1997, 17с. Деп. В ВИНТИ №10211-555/12 а-27.

II. Патенты РФ

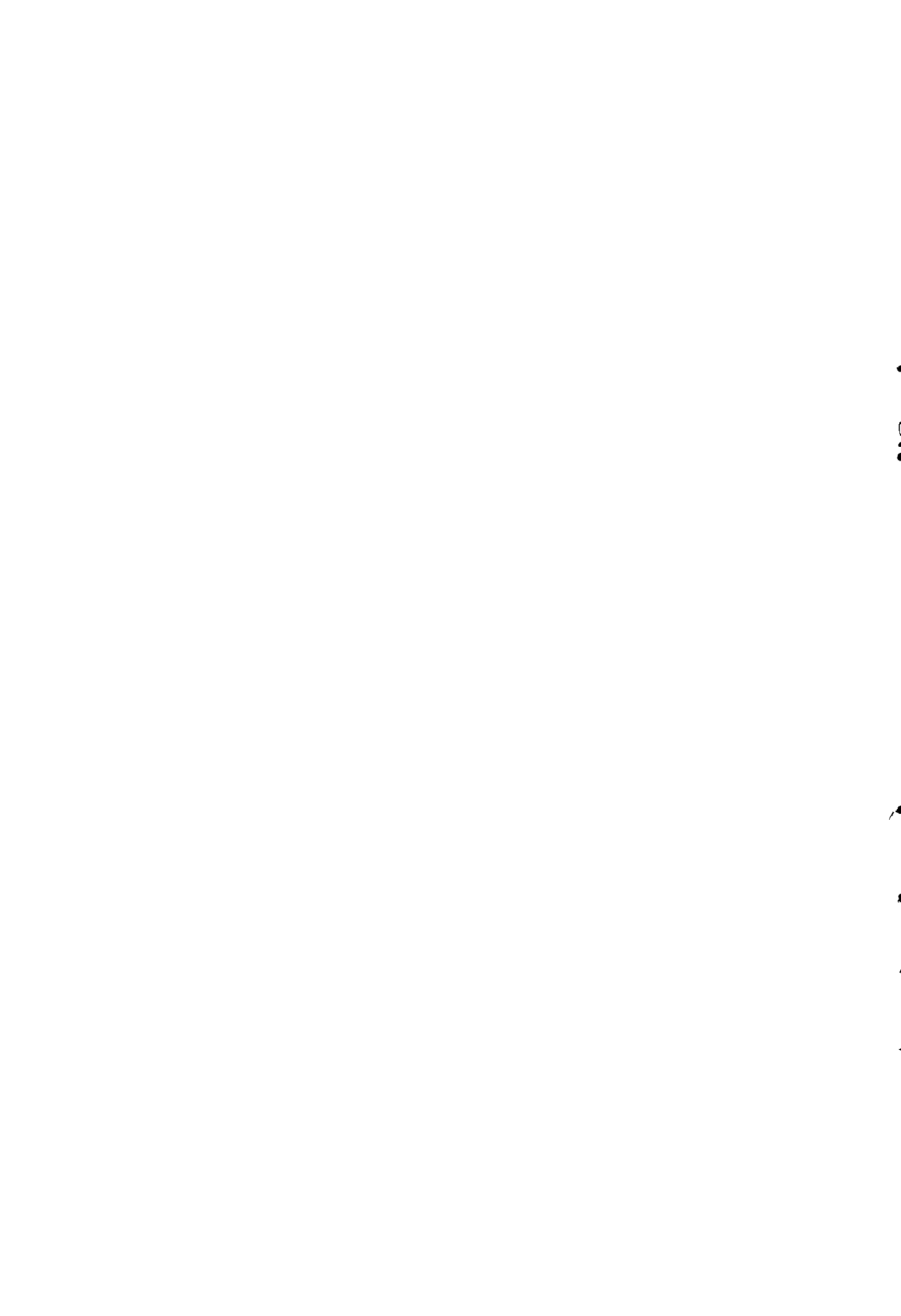
8. Патент РФ №2173323 Композиция на основе натурального горючего сланца для производства эбонитовых изделий./ Каширский В.Г., Решетов В.А., Симонов В.Ф., Ромадёнкина (Станотина) С.Б. и др./ Оpubл. 10.09.01.-БИ №25.

III. Материалы докладов на съездах и конференциях

9. Драгункина О.С., Ромаденкина С.Б., Решетов В.А., Мызников Д.В., Ташян В.М. Принципы создания композиционных материалов на основе осадка городских промышленно-коммунальных сточных вод // Экологические проблемы промышленных городов: Сборник научных трудов. – Саратов: Изд-во Саратов. гос. техн. ун-та, 2005. – С. 118-121.
10. Мерзлякова О.Ю., Драгункина О.С., Ромаденкина С.Б., Решетов В.А.. Сорбционные свойства сланцев при контакте с нефтями и водными растворами солей тяжелых металлов // Экология и научно-технический прогресс: – Материалы III Международной научно-практической конф. – Пермь: Пермский гос. техн. ун-т, 2004г. – С.52-54.
11. Решетов В.А., Ромаденкина С.Б., Мызников Д.В., Морковин В.В., Сержантов В.Г. Векторные поля, семейства гиперповерхностей и фазовые диаграммы процессов получения композиционных материалов на основе природного и техногенного сырья. – Материалы III Международного конгресса по управлению отходами. – Москва: Вэйст-Тэк, 2003. – С.187-188.
12. Турунов Д.Л., Гендик Н.А., Решетов В.А., Ромаденкина С.Б., Гнеушев В.В., Морковин В.В. Применение метода дифференциально-интегральной сканирующей калориметрии в практике исследования композиционных материалов // Современные методы и средства неразрушающего контроля и технической диагностики: Материалы II Международной конф. – Ялта: Украинский информационный центр, 2003. – С.80-82.
13. Ромаденкина С.Б., Турунов Д.Л., Решетов В.А., Морковин В.В. Взаимное обогащение нефтей и горючих сланцев различных месторождений // Актуальные проблемы современной науки: Материалы 4 Международной конференции. – Самара, 2003. – С. 87-89.
14. Ромаденкина С.Б., Мызников Д.В., Решетов В.А., Морковин В.В., Турунов Д.Л. Прогнозирование фазовой и диффузионной устойчивости компонентов природного и техногенного сырья на основе температурных и концентрационных зависимостей химических потенциалов // Экологические проблемы промышленных городов: Материалы Всероссийской науч.-практ. конф. – Саратов: Изд-во Саратов. гос. техн. ун-та, 2003.- С.159-164.
15. Решетов В.А., Ромаденкина С.Б., Морковин В.В. Исследование зависимостей эксплуатационных показателей твердых материалов от удельной энthalпии их образования // Эффективность реализации научного ресурсного и промышленного потенциала в современных

- условиях: Материалы Третьей Промышленной конф. – Киев, 2003. – С. 92-93.
- 16.Ромадёнкина С.Б. Гендик Н.А. Критерии выбора матриц для получения композитов на основе сланцев и продуктов их термической обработки // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докладов IV Всероссийской. конф. молодых ученых. – Саратов: ЮЛ, 2003. – С.307.
 - 17.Ромадёнкина С.Б., Овчинникова И.В., Решетов В.А., Гендик Н.А., Морковин В.В. Калориметрические исследования процессов получения эпоксидно-сланцевых композиционных материалов в динамическом режиме // Новые химические технологии производство и применение: Тез. докл. Всероссийской науч.-техн. конф. – Пенза: Пензенский дом знаний, 2002г. – С.110-113.
 - 18.Решетов В.А., Морковин В.В., Ромадёнкина (Станотина) С.Б., Прозоров Л.В., Пивоваров А.В. Термическое кондиционирование осадков городских промышленно-коммунальных сточных вод // Почва. Отходы производства и потребления. Проблемы охрана и контроля: Сб. материалов Междунар. науч.-практ. конф. –Пенза: Пензенский дом знаний, 1998. – С.130-133.
 - 19.Ромадёнкина (Станотина) С.Б., Решетов В.А., Морковин В.В. Информационный экспресс-метод выбора матричных систем для производства композиционных материалов на основе многокомпонентного сырья // Проблемы химии и химической технологии: Труды VI Регион. конф. – Воронеж: Воронежский гос. ун-т, 1998.- Т.2.- С.158-161.
 - 20.Ромадёнкина (Станотина) С.Б., Решетов В.А., Морковин В.В. Термодинамические аспекты рационального использования многокомпонентного природного и техногенного сырья в производстве функциональных композиционных материалов // Надёжность и долговечность строительных материалов и конструкций: Материалы Междунар. науч.- техн. конф.– Волгоград: Волгоградская гос. архитектурно-строительная академия, 1998. Ч.1. - С.13-14.
 - 21.Решетов В.А., Ромадёнкина (Станотина) С.Б. Физико-химические основы производства функциональных композиционных материалов с применением многокомпонентного природного и техногенного сырья // Материалы будущего и нетрадиционные химические технологии: Тез. докл. XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (секция 4.). – Москва: НПИО ИОХ РАН, ВИНТИ, 1998.- Т.2. – С. 455-456.
 - 22.Ромадёнкина (Станотина) С.Б., Былинкина Н.Н., Решетов В.А. Фазовые превращения компонентов в процессе термической обработки сланцев // Фазовые переходы и критические явления в конденсиро-

- ванных средах: Тез. докл. Международной конф. – Махачкала: Дагестанский гос. ун-т, 1998.- С.225.
23. Панарина Т.Ф., Добромиров А.В., Решетов В.А., Ромадёнкина (Станотина) С.Б., Морковин В.В. Разработка рецептур бессвинцовых нефритгованных легкоплавких глазурей // Проблемы химии и химической технологии: Труды IV Регион конф. – Воронеж: гос. ун-т, 1998. –Т.2. – С.175-178.
24. Ромадёнкина (Станотина) С.Б., Решетов В.А., Морковин В.В. Изучение физико-химических свойств адгезивов со сланцевым наполнителем // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии.- Тез. докл. Росс. конф. молодых ученых. – Саратов: ЮЛ, 1997. –Т.1- С. 42-43.



Ромаденкина Светлана Борисовна

Физико-химические основы получения
функциональных материалов из горючих сланцев

Специальность 02.00.04 – физическая химия

А в т о р е ф е р а т

Диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Ответственный за выпуск доцент, к х н Бурашникова М М

Подписано в печать 25 05 2005 г
Формат 60x84 1/16. Объем 1,5 п л Тираж 100 экз Заказ **96**

Отпечатано в типографии Саратовского университета,
410012, г Саратов, ул Астраханская, 83

№ 11028

РНБ Русский фонд

2006-4

14195