

В.А. Тамко, Т.Г. Шендрик, Т.М. Пехтерева

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ МОДИФИКАЦИИ НА ВЫХОД И СОСТАВ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ БУРОГО УГЛЯ И ЕГО СМЕСЕЙ С УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ ОТХОДАМИ

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк

Изучено влияние кислотной обработки бурого угля на выход и состав жидких продуктов термолитиза смесей модифицированного угля со смывочными нефтеотходами и жидкими отходами коксохимического производства. С помощью ЯМР ¹H-спектроскопии установлены особенности структурно-группового состава разных фракций жидких продуктов со-термолитиза исследуемых смесей. Выявлены зависимости обогащения низкипящими фракциями жидких продуктов от природы используемых отходов и кислотной модификации бурого угля.

Введение

Интерес к превращению углей в различные технические продукты разнообразного функционального назначения особенно значителен для стран с ограниченными запасами нефти и газа. Отдельного внимания заслуживают технологии конверсии углей в жидкие продукты как в источник сырья для химической промышленности и получения разнообразных видов жидких топлив. Перспективными являются технологии, направленные на совместную переработку углей с различными отходами, которые можно рассматривать в качестве техногенных сырьевых ресурсов. К техногенным ресурсам можно отнести как твердые отходы различных производств и жизнедеятельности человека, так и жидкие и газообразные отходы.

Наиболее перспективными в технологическом отношении являются жидкие углеродсодержащие отходы (УСО): нефтеотходы, отходы коксохимического производства, химической промышленности, переработки сельскохозяйственной продукции и др.

Отходы нефтеперерабатывающих производств (нефтяные шламы и нефтяные отложения, образующиеся при очистке магистральных трубопроводов и резервуаров) составляют 5,0–7,5% от количества перерабатываемой нефти, а органическая составляющая в них на 70–93% представлена высокомолекулярными углеводородами [1].

К потенциальным энергохимическим ресурсам можно отнести жидкие отходы коксохимического производства, количество которых в Украине исчисляется десятками тысяч тонн. Это фусы, полимеры, отходы переработки смол коксования и др.

В работах [2–5] показана целесообразность

совместной переработки низкосортных углей (бурых, т.н. «соленых», неспекающихся) и углеродсодержащих отходов. При совместном термолитизе углей с УСО образуется широкая гамма продуктов различного агрегатного состояния и назначения, пригодных для использования в хозяйственной деятельности. В работе [5] показано, что термолитиз смесей бурого угля (БУ) и жидких УСО приводит к увеличению выхода карбонизата, уменьшению его зольности и повышению прочности. Изменению выхода и качества продуктов способствует предварительная обработка (модификация) угля раствором серной кислоты.

Из карбонизатов, полученных при термолитизе смесей модифицированного бурого угля (МБУ) и жидких отходов, формируются прочные сорбенты, обладающие большой удельной поверхностью (500–700 м²/г), развитой системой микро- и мезопор, высокой сорбционной активностью. Более того, при термолитизе смесей МБУ и жидких УСО наряду с прочным карбонизатом образуются существенные количества жидких продуктов (15–40%) и газа (20–30%). В отличие от твердых продуктов термолитиза угля и его смесей с УСО жидкие продукты этого процесса практически не исследовались.

Цель работы – изучить влияние модификации бурого угля раствором серной кислоты и компонентов сырья на выход и состав жидких продуктов, образующихся при термолитизе смесей МБУ с жидкими отходами нефтехимического и коксохимического производств.

Экспериментальная часть

В работе использовали уголь Александрийского месторождения Днепровского бурого угольного бассейна. Модифицированный бурый уголь получали, обрабатывая исходный БУ 3–5%-ным

Характеристика используемых жидких УСО

Характеристика жидких УСО		САКХЗ	ФМКХЗ	ПМКХЗ	СНОм	СНОо
Содержание воды		–	10,0	–	–	10,0
Фракционный состав	<170 ⁰ С	–	0,9	4,0	–	–
	170–250 ⁰ С	12,0	11,5	11,0	18,7	–
	250–300 ⁰ С	14,0	14,0	30,0	19,3	7,6
	>300 ⁰ С	74,0	73,6	55,0	62,0	92,4
Плотность отходов, ρ г/см ³		1,15	1,30	1,10	–	–
Элементный состав отходов, %	С	92,0	88,6	86,6	–	–
	Н	5,7	5,5	5,3	–	–
	О+N+S	2,3	5,9	8,1	–	–

раствором серной кислоты. В качестве жидких УСО применяли смывочные нефтяные отходы (СНО) из промывочно-пропарочных станций (ППС) г. Одессы (СНОо) и льяльные воды порта г. Мариуполя (СНОм). Использовали также смолу Авдеевского коксохимического завода (САКХЗ) с температурой кипения более 200⁰С и жидкие отходы производства кокса Макеевского КХЗ: фусы (ФМКХЗ) и полимеры (ПМКХЗ). Характеристики УСО приведены в табл. 1. Приготовление МБУ, смесей из МБУ и УСО, а также их термолит проводили в соответствии с оптимизированными по выходу карбонизата методиками, описанными в работе [5]. Термолит приготовленных смесей осуществляли без доступа воздуха в атмосфере собственных газов процесса. Температура термолита составляла 800⁰С, скорость нагрева – 10⁰С/мин, время изотермической выдержки – 30 мин.

Жидкие продукты термолита исследуемых смесей разделяли разгонкой на фракции, выкипающие в температурных интервалах (°С): н.к. – 200; 200–250; 250–300; >300. Содержание С, Н и S во фракциях жидких продуктов определяли микрометодом по стандартным методикам: содержание углерода и водорода – ГОСТ 2408-90 (ИСО 625-95); содержание общей серы – ДСТУ 3527-97 (ГОСТ 8606-94, ИСО 334-92); ускоренный метод определения содержания серы – ГОСТ 2959-95 (ИСО 351-84); содержание О+N – по разности.

Качественный состав фракций жидких продуктов изучали с помощью ЯМР ¹Н-спектроскопии. Спектры регистрировали на спектрометре “Avance II 400 MHz” фирмы BRUKER. В качестве стандарта использовали тетраметилсилан (ТМС). Растворителем для фракций жидких продуктов служил дейтерированный хлороформ (СДCl₃). Количественную оценку образцов производили сравнением интегральных интенсивностей соответствующих сигналов в ЯМР ¹Н-спектрах [6].

Результаты и их обсуждение

Выход жидких продуктов термолита исследуемых смесей и составляющих их компонентов зависит от природы применяемого УСО и его со-

держания в смеси (табл. 2). Кислотная модификация бурых углей несколько снижает выход жидких продуктов при термолите смесей. Наибольшее их количество образуется при термолите сырья, в котором в качестве жидких УСО используются нефтеотходы. Из смесей угля и отходов КХЗ образуется меньше жидких продуктов, чем при использовании нефтеотходов. Это обусловлено способностью отходов КХЗ более активно участвовать в конденсационных процессах с твердой

Таблица 2

Выход жидких продуктов при совместном термолите БУ и МБУ с жидкими УСО

Исследуемые образцы	Соотношение компонентов смеси, %		Выход жидких продуктов в пересчете на ОМ*	
	БУ, МБУ	УСО	углеводородов	пирогенетической воды
Компоненты				
Исходный БУ	100	–	10,0	5
Модифицированный БУ	100	–	12,0	4
СНОо	–	100	74,0	–
СНОм	–	100	79,0	–
САКХЗ	–	100	–	–
Смеси БУ				
Смесь БУ:САКХЗ	66	34	21,0	4
Смесь БУ:СНОм	66	34	29,0	3
Смесь БУ:СНОо	55	45	37,0	3
Смесь БУ:СНОм	45	55	45,0	3
Смеси МБУ				
Смесь БУ:СНОо	66	34	24,0	3
Смесь МБУ:САКХЗ	66	34	17,0	4
Смесь МБУ:СНОм	66	34	28,0	3
Смесь МБУ:СНОо	66	34	21,0	3
Смесь МБУ:Ф МКХЗ	66	34	17,0	4
Смесь МБУ:П МКХЗ	66	34	28,0	4

Примечание: ОМ* – органическая масса.

составляющей исследуемой смеси, что приводит к увеличению выхода твердого продукта (карбонизат) [5].

Видно также, что выход жидких продуктов из смеси БУ:СНО зависит от природы используемого нефтеотхода. Из смесей, где в качестве СНО использовались отходы Мариупольского порта, выход жидких составил 29%, а Одесского – 24%. Это обусловлено как различиями во фракционном составе (табл. 1) отходов, так и в химическом составе нефти, из которой образован конкретный отход.

Визуально жидкие продукты термоллиза БУ, МБУ и их смесей УСО темно-бурые, маслянистые, вязкие жидкости, по внешнему виду напоминают нефть, имеющие запах более резкий, чем нефть. При ректификационной разгонке жидких продуктов образуются светлые или слегка желтоватые фракции.

Со временем некоторые фракции окрашиваются в желтый или коричневый цвет вследствие окисления содержащихся в них непредельных углеводородов. Для установления влияния кислотной модификации угля и природы УСО на результаты термоллиза смесей подробно изучен фракционный состав жидких продуктов процесса (табл. 3). При термоллизе смесей угля МБУ с нефтеотходами образуются жидкие углеводороды, содержащие 21–23% фракций с температурой кипения менее 200°C и 33–46% фракций, выкипающих в температурном интервале 200–300°C.

В то же время, при термоллизе смесей, содержащих отходы КХЗ, выход этих фракций существенно ниже и составляет соответственно 9–13% и 30–42%. Фракции с температурой кипения менее 200°C можно предложить в качестве компонентов при составлении бензинов, а более высокотемпературные, выкипающие в температурном интервале 200–300°C – при составлении дизельных или котельных топлив.

Таким образом, при термоллизе 1 т смеси МБУ:СНОм можно получать до 280 кг жидких углеводородов, содержащих 23% или 64 кг фракции с температурой кипения менее 200°C и 46% или до 130 кг фракции, выкипающей при темпе-

ратуре 200–300°C.

Как следует из результатов табл. 3, в жидких продуктах термоллиза БУ, МБУ и их смесей с УСО содержится от 30 до 60% высококипящей фракции (ВКФ) с $t_{\text{кип.}} > 300^\circ\text{C}$.

Эта фракция представляет собой вязкую жидкость, состоящую из смеси высокомолекулярных алифатических и конденсированных ароматических углеводородов, содержание которых (по данным ЯМР ^1H -спектроскопии) составляет, соответственно, 37–93% и 7–63% (табл. 4). Различия в составе фракций определяется природой жидкого УСО, использованного в смеси с МБУ.

ВКФ можно предложить в качестве котельного и печного топлив или вернуть в процесс – в качестве добавки при составлении смесей с БУ или МБУ. В случае термоллиза смеси МБУ и ВКФ (полученной из жидких продуктов термоллиза БУ) в соотношении 66% МБУ и 34% ВКФ, выход жидких углеводородов составляет 23% и 5% пирогенетической воды, газа – 37% и карбонизата – 35%. В жидких продуктах из такой смеси содержится: 24% фракции, выкипающей до 200°C, 36% фракции, выкипающей в температурном интервале 200–300°C и 40% фракции с температурой кипения более 300°C. Таким образом, повторное использование (рециклинг) ВКФ в процессе со-термоллиза с МБУ позволяет более эффективно конвертировать уголь и жидкие УСО в более ценные продукты.

С помощью ЯМР ^1H -спектроскопии изучен функционально-групповой состав жидких продуктов, проведена количественная оценка содержания ароматических и алифатических протонов, содержащихся в веществах фракций жидких продуктов термоллиза смесей МБУ:УСО. Присутствие тех или иных функциональных групп определяли на основании ЯМР ^1H -спектров в соответствии с работами [6–9]. На рисунке представлены ЯМР ^1H -спектры низкокипящих фракций (с $t_{\text{кип.}} < 200^\circ\text{C}$) жидких продуктов термоллиза исследуемого сырья.

Содержание ароматических и алифатических протонов во фракциях из жидких продуктов БУ и МБУ отличается незначительно (табл. 4), за ис-

Таблица 3

Фракционный состав жидких продуктов термоллиза угля и смесей, состоящих из МБУ и жидких УСО

Исследуемое сырье. Соотношение компонентов смеси МБУ:УСО 66%:34%	Выход ЖП, кг/т смеси	Температура кипения фракций, °C							
		н.к. – 200		200–250		250–300		>300	
		фракционный состав жидких продуктов							
		%	кг	%	кг	%	кг	%	кг
БУ	100	9,0	9,0	13,2	13,2	17,8	17,8	60	60
МБУ	120	10,9	14,2	14,5	18,9	19,5	25,4	55,1	71,5
МБУ:СНОо	210	20,8	43,7	17,1	35,9	16,2	34,0	45,9	96,8
МБУ:СНОм	280	22,7	63,6	20,3	56,8	26,0	72,8	31,0	86,8
МБУ:САКХЗ	170	8,5	14,5	17,0	28,9	15,5	26,4	59,0	100,2
МБУ:ФМКХЗ	170	12,5	21,3	19,0	32,3	20,0	34,0	48,5	82,4
МБУ:ПМКХЗ	280	12,2	34,2	20,6	57,7	21,5	60,1	45,7	128,0

Относительные доли протонов ароматических и алифатических фрагментов молекул во фракциях жидких продуктов по данным ЯМР ^1H -спектров. Элементный состав фракций

Жидкие продукты термолиза проб МБУ:УСО	Температура выкипания фракций, $^{\circ}\text{C}$	Относительные доли протонов, %		Элементный состав фракций, % ^{daf}			
		ароматических	алифатических	C	H	S	O+N
БУ	н.к. – 200	20,6	79,4	80,4	9,7	1,5	8,4
	200–250	23,4	76,6	84,4	10,7	3,4	1,5
	250–300	20,1	79,9				
	>300	–	–	–	–	–	–
МБУ	н.к. – 200	14,4	85,6	82,0	12,5	2,3	3,2
	200–250	22,0	78,0	85,2	12,2	1,5	1,1
	250–300	19,9	80,1	–	–	–	–
	>300	12,2	87,8	–	–	–	–
СНО(о)	>280	7,8	92,2	–	–	–	–
СНО(м)	>200	1,8	98,2	–	–	–	–
САКХЗ	>200	82,6	17,4	–	–	–	–
МБУ:СНО(о)	н.к. – 200	17,4	82,6	–	–	–	–
	200–250	17,2	82,8	–	–	–	–
	250–300	17,9	82,1	–	–	–	–
	>300	19,8	80,2	–	–	–	–
МБУ:СНО(м)	н.к. – 200	6,9	93,1	85,4	12,3	1,0	1,3
	200–250	5,8	94,2	85,8	12,4	0,7	1,1
	250–300	5,1	94,9	–	–	–	–
	>300	7,2	92,8	–	–	–	–
МБУ:САКХЗ	н.к. – 200	39,1	60,9	82,5	8,3	1,9	7,3
	200–250	62,2	37,8	84,0	8,9	1,9	5,2
	250–300	64,5	35,5	–	–	–	–
	>300	62,8	37,2	–	–	–	–

ключением низкокипящей фракции с $t_{\text{кип.}} < 200^{\circ}\text{C}$. Заметно, что кислотная модификация БУ приводит к перераспределению углеводородов в сторону обогащения алифатическими соединениями легкой фракции (с $t_{\text{кип.}} < 200^{\circ}\text{C}$).

В спектрах исходных нефтеотходов представлены преимущественно алифатические протоны (98,2%), а в смоле АКХЗ – ароматические протоны (82,6%). Это позволяет считать нефтеотходы «набором алифатических углеводородов», а смолы АКХЗ – «набором ароматических углеводородов».

Во фракциях жидких продуктов термолиза смесей МБУ:СНО количество ароматических протонов всегда выше, чем в жидких отходах, что особенно очевидно в случае термолиза смеси МБУ:СНО(м). С увеличением температуры кипения фракций содержание ароматических протонов здесь практически не изменяется и находится в пределах 5–7%. Именно это обстоятельство позволяет надеяться на перспективность таких ЖП в качестве компонентов бензинов и дизельных топлив.

В жидких продуктах термолиза смеси (МБУ:САКХЗ) содержится значительно больше ароматических протонов, чем в аналогичных фракциях ЖП термолиза МБУ и смеси модифицированного

угля и нефтеотходов. Причем, эти фракции содержат значительно меньше ароматических протонов, чем в исходная смола САКХЗ (табл. 4).

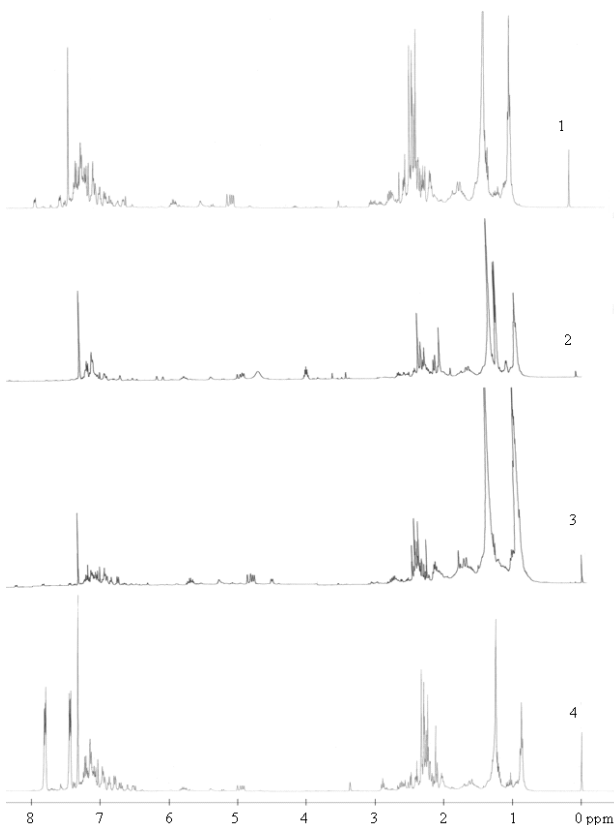
Анализируя детально ЯМР ^1H -спектры фракций жидких продуктов термолиза БУ, МБУ и их смесей со СНО и САКХЗ, можно отметить, что в них присутствуют сигналы протонов с химическими сдвигами в интервалах 0,8–3,0; 3,0–4,5; 4,5–6,0; 6,0–8,6 м.д.

В соответствие с работами [6–9], упомянутые области химических сдвигов можно разбить на ряд участков, относящихся к сигналам протонов различных групп и фрагментов: 0,8–1,2 м.д. – концевые метильные группы в алифатических соединениях; 1,2–1,5 м.д. – метиленовые группы в алифатических соединениях; 1,6–2,3 м.д. – метильные и 2,3–2,6 м.д. – метиленовые заместители бензольного ядра; 2,3–4,5 м.д. – сигналы группы протонов у гетероатомов, а также CH_2 - и CH -групп, находящихся в составе мостиков между ароматическими ядрами; 4,6–5,8 м.д. – сигналы протонов в непредельных соединениях, 6,0–7,3 м.д. – моноядерные ароматические соединения; 7,3–7,5 м.д. – биядерные ароматические соединения; 7,5–9,0 м.д. – полиядерные ароматические соединения.

В соответствие с этим рассчитаны относи-

тельные доли протонов различных функциональных групп. Результаты приведены в табл. 5.

На основании ЯМР ¹H-спектров (рисунок), данных табл. 4 и 5 можно не только установить содержание ароматических и алифатических протонов, но и проследить за изменением структурно-группового состава органических соединений жидких продуктов. Это позволяет определить условия получения жидких продуктов с заданными



ЯМР ¹H-спектры низкокипящих фракций ($t_{кип.} < 200^{\circ}C$) отогнанных из жидких продуктов термолитза исследуемых БУ и их смесей с УСО: 1 – БУ; 2 – МБУ; 3 – смеси МБУ:СНО(м); 4 – смеси МБУ:САКХЗ

свойствами. Возможно, на наш взгляд, оценить перспективность использования жидких продуктов термолитза смесей для получения моторных и котельных топлив, а также рассмотреть их в качестве сырья для получения химических веществ.

Анализируя ЯМР ¹H спектральные данные фракций жидких продуктов, полученных при термолитзе, например, смеси (МБУ:СНО(м)), можно отметить, что во всех исследуемых фракциях, в основном, содержатся алифатические соединения, на что указывают интенсивные сигналы в области 0,8–1,1 и 1,1–1,6 м.д., которые относятся к протонам групп –СН₃ и –СН₂ алифатических соединений. Их доля составляет 74–78%. В спектрах исследуемых фракций присутствуют слабоинтенсивные сигналы в области 6,0–8,0 м.д., которые относятся к протонам ароматических ядер. Данные табл. 4 показывают, что в исследуемых фракциях содержится от 5 до 7% ароматических протонов. Доля протонов, находящихся в области химических сдвигов 1,6–2,6 м.д., составляет 11–15%, что указывает на количество метильных и метиленовых групп в разветвленных алифатических соединениях или заместителях, находящихся в ароматическом ядре. В спектрах ЯМР ¹H в области ароматических протонов 6,0–9,0 м.д. присутствует большое количество слабозапрещенных сигналов. Это свидетельствует о нахождении в жидких продуктах разнообразных по составу ароматических углеводородов.

В основном, сигналы ароматических протонов расположены в области спектра с $\delta = 6,2–7,5$ м.д. Это указывает на преимущественное содержание в жидких продуктах моноароматических углеводородов с моно- или бизамещением в бензольном кольце. Из данных табл. 5 следует, что в исследуемых фракциях практически отсутствуют ароматические соединения с конденсированными кольцами. В спектрах фракций присутствуют слабоинтенсивные сигналы протонов в

Таблица 5

Относительные доли фрагментов молекул, содержащихся во фракциях жидких продуктов в пересчете на ¹H

Область химсдвигов δ -шкалы, м.д.	Относительные доли протонов в исследуемых фракциях, %																
	САКХЗ	фракции из жидких продуктов БУ				фракции из жидких продуктов МБУ				фракции из смеси МБУ:СНО(м)				фракции из смеси МБУ:САКХЗ			
		1*	2*	3*	4*	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
0,8–1,2; 1,2–1,6	0,8	46,4	40,7	47,8	–	50,7	36,6	46,3	62,0	74,3	79,8	79,1	81,2	30,8	11,9	12,6	17,2
1,6–2,3; 2,3–2,6	9,9	26,9	27,9	28,6	–	22,0	33,6	29,9	24,3	15,7	12,8	12,8	7,2	27,0	19,9	22,3	16,2
2,6–4,5	6,6	3,5	2,5	1,0	–	2,1	4,7	2,5	1,5	0,2	0,3	3,0	4,1	1,4	1,6	0,7	1,9
4,5–5,8	–	2,6	5,6	2,4	–	4,4	3,9	1,4	–	2,9	1,2	–	0,3	1,8	4,3	–	–
6,0–7,3	39,7	20,4	21,8	14,8	–	12,9	17,0	12,9	7,2	6,8	5,0	4,1	5,0	32,1	41,7	39,5	31,5
7,5–9,0	43,0	0,2	1,6	5,4	–	1,5	4,2	7,0	5,0	0,1	0,8	1,0	2,2	6,9	20,5	24,9	31,2
Σ 6,0–9,0	82,7	20,6	23,4	20,1	–	14,4		19,9	12,2	6,7	5,8	5,1	7,2	39,0	62,2	64,4	62,7

Примечание: 1* – фракция, выкипающая в температурном интервале н.к. – 200°C; 2* – 200–250°C; 3* – 250–300°C; 4* – >300°C.

области 4,6–5,8 м.д., которые можно отнести к протонам непредельных углеводородов. Их количество составляет 0,3–2,9%. Их доля максимальна во фракциях, выкипающих до 250°C.

По результатам исследований жидких продуктов термолитза смеси МБУ:СНО (см. данные фракционной разгонки, элементного состава и ЯМР ¹Н-спектроскопии), можно сделать вывод, что фр. 1–3 при соответствующей доработке (гидроочистка, стабилизация и др.) в полной мере можно использовать для получения моторных топлив. Фракцию № 4 с температурой кипения более 300°C можно предложить в качестве компонента котельного топлива или подвергать рециклингу (повторному использованию в базовом процессе).

На основании данных табл. 5 для фракций жидких продуктов, полученных при термолитзе смеси МБУ:САКХЗ, можно отметить, что в этих образцах доля алифатических протонов значительно ниже, чем в жидких продуктах из смеси МБУ:СНО. Интенсивность сигналов протонов алкильных групп в области 0,8–1,6 м.д. составляет всего 12–31%. Доля протонов алифатических заместителей в ароматических ядрах составляет 16–27%. Доля ароматических протонов во фракциях №№ 1, 2, 3, 4 составляет, соответственно, 39, 62, 64, 63%. В этих фракциях содержится значительное количество конденсированных ароматических соединений. Для фракции с температурой кипения менее 200°C доля протонов, входящих в конденсированные ароматические соединения, составляет 7%, для более высококипящих фракций – 20–25%. Во фракциях 1 и 2 конденсированные ароматические соединения представлены нафталинами с химическими сдвигами протонов 7,7–7,8 м.д.; 7,3–7,4 м.д. Это могут быть: нафталин, 2-метилнафталин, 2,3-диметилнафталин, 2-этилнафталин, 2,3-диэтилнафталин, и др. Во фракции 3 конденсированные ароматические соединения представлены, в основном, нафталинами. В незначительных (2–3%) количествах присутствует антрацен (сигналы протонов d=7,9; 7,4 м.д.). Во фракции 4 с температурой кипения более 300°C количество антрацена достигает 10–15%.

Судя по совокупности полученных данных, для жидких продуктов термолитза смеси МБУ:САКХЗ можно сделать следующий вывод. Фракцию с $t_{\text{кип.}} < 200^\circ\text{C}$, содержание которой в жидких продуктах составляет 8–12%, можно использовать в качестве высокооктанового компонента при составлении бензинов. При этом количество ароматических углеводородов не должно превышать допустимого стандартом их содержания (5–10%) на данную марку бензинов [10]. Фракции 2 и 3, выкипающие в температурном интервале 200–300°C, в допустимых количествах можно использовать в качестве компонентов дизельных топлив для повышения их теплоты сгорания. Основное

количество этих фракций можно предложить в качестве котельного топлива. Высокотемпературную фракцию с $t_{\text{кип.}}$ выше 300°C рационально подвергать рециклингу.

Выводы

1. Кислотная модификация бурого угля, снижая выход жидких продуктов при термолитзе его смесей с жидкими отходами, приводит к перераспределению ароматических и алифатических соединений в ЖП, обогащая последними ценные низкокипящие фракции (НКФ).

2. Фракционный состав ЖП зависит от природы применяемого в смесях УСО. Преимущественно «алифатический» отход СНО_м позволяет получить до 28% ЖП, в составе которых доля ценных НКФ ($t_{\text{кип.}}$ до 300°C) максимальна (до 69%). При этом все фракции ЖП характеризуются низким содержанием ароматических углеводородов (5–7%).

3. Фракционный состав ЖП из смеси модифицированного БУ с отходами коксохимии (смола, фусы, полимеры КХЗ) отличается более низким содержанием НКФ – 41; 51,5; 54,3% соответственно.

5. Химический состав фракций ЖП из смеси МБУ и нефтепродукта существенно отличается от соответствующих фракций из смеси МБУ и смолы КХЗ. Первые содержат существенно меньше разнообразных поли- и моноаренов, равно как и гетероатомов, содержание непредельных углеводородов везде одного порядка (от 1 до 4%).

6. Высококипящие ($t_{\text{кип}}$ выше 250°C) фракции разных смесей существенно различаются. Содержание моно-, би- и полиареновых структур в НКФ смеси МБУ и САКХЗ (63–64%) примерно на порядок выше, чем для тех же фракций, полученных из смеси с нефтеотходами (5–7%), но оно значительно ниже, чем в исходной смоле (82,7%).

7. Фракционный состав жидких продуктов термолитза исследуемых смесей и данные ЯМР ¹Н-спектроскопии указывают на перспективность использования этих продуктов в качестве компонентов моторных и котельных топлив.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Использование* отходов нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств / А.М. Яценко, З.В. Проконик, Ю.Н. Чебенко, А.А. Воробьев // Эко-технологии и ресурсосбережение. – 2000. – № 3. – С.47-51.
2. *Совместная* переработка бурого угля и нефтеотходов в адсорбенты. Окислительное промотирование / Симонова В.В., Шендрик Т.Г., Кучеренко В.А. и др. // Экологична безпека: проблеми та шляхи вирішення. – 2007. – Т.2. – С.66-70.
3. *Совместная* конверсия углей и углесодержащих отходов в «угольную нефть» / Т.Г. Шендрик, А.М. Оси-

пов, В.А. Тамко, В.А. Кучеренко // Экология и промышленность. – 2007. – № 3. – С.61-66.

4. *Адсорбенты* из лигнина и смывочных нефтяных отходов / Шендрик Т.Г., Пашенко Л.В., Симонова В.В. и др. // Химия тверд. топлива. – 2007. – № 2. – С.62-67.

5. *Пат. на корисну модель № 43947, Україна, МПК (2006) С 10В 53/00, С 10L 9/00.* Спосіб отримання зернистого сорбенту з бурого вугілля / Тамко В.О., Шендрік Т.Г., Попов А.Ф., Циба М.М. – № 200903262; Заявл. 06.04.2009; Опубл. 10.09.2009. Бюл. № 17. – 12 с.

6. *Бейбл Р.* Интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса. – М.: Атомиздат, 1969. – 222 с.

7. *Ланг И., Таяк И.* Современное использование метода ЯМР в анализе жидких продуктов из углей. – София: Изд-во Българ. АН, 1982. – 435 с.

8. *Корнилов М.Ю., Кутров Г.П.* Ядерный магнитный резонанс в химии. – К.: Вища шк., 1985. – 199 с.

9. *Сергеев Н.М.* Спектроскопия ЯМР. – М.: Изд-во МГУ, 1981. – 279 с.

10. *Мановян А.К.* Технология переработки природных энергоносителей. – М.: Химия, Колос. – 2004. – 456 с.

Поступила в редакцию 31.10.2012