

Ю. И. ГОРЬКИЙ, Г. П. МАКЕЕВА, З. К. ЛУКЬЯНОВА,
К. Б. МАРТИНОВИЧ, Е. Д. ЧЕКМАРЕВА

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ТУРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЕЛОРУССКОЙ ССР ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Выход сланцевой смолы и ее состав существенно зависят от способа термической деструкции сланцев [1]. Одной из многочисленных модификаций процесса термического разложения твердых топлив является термолиз в потоке водяного пара [2—5].

В данной работе рассматривается возможность увеличения выхода продуктов термического разложения в потоке водяного пара высокозольных горючих сланцев Туровского месторождения БССР. Эти сланцы характеризуются наличием преимущественно глинистой минеральной составляющей, прочно связанной с их органическим веществом (ОВ). Пробу горючих сланцев (влажность 4,5%, зольность 78,1%, содержание $(CO_2)_M$ 3,7%, содержание условного ОВ, рассчитанное по уточненной методике [6], 16,3%) измельчали до крупности меньше 0,25 мм и брикетировали в таблетки, которые разбивали на кусочки размером 3×5 мм. Термический распад проводили до температуры 520°C в кварцевой трубке диаметром 23 мм, обогреваемой трубчатой электропечью со скоростью нагрева 5—6 °C/мин.

Водяной пар подавали нагретым до 200—300°C, при этом варьировали его расход (70—80, 100—110 и 170% в расчете на сухой сланец) и температуру в реакционной зоне к началу подачи пара (200, 250 и 300°C). Газ собирали в газометр, а затем анализировали на аппарате ВТИ-2. От конденсирующихся в приемнике продуктов отделяли смолу, групповой состав которой устанавливали методом адсорбцион-

Таблица 1

Полукоксование горючих сланцев с введением водяного пара,
% на сухой сланец

Опыт	Расход пара	Выход продуктов			
		Смола	Газ	Полукокс	Пирогенетическая вода и потери (по разности)
1	—	5,7	3,2	86,9	4,2
Температура введения пара 200 °C					
2	70	6,4	4,2	85,9	3,5
3	100	6,5	4,3	85,7	3,5
4	170	6,4	4,7	85,8	3,1
Температура введения пара 250 °C					
5	80	7,1	4,1	86,0	2,8
6	110	6,5	3,9	85,7	3,9
7	170	6,4	4,6	85,6	3,4
Температура введения пара 300 °C					
8	70	6,8	4,2	86,1	2,9
9	110	6,6	4,3	85,7	3,4
10	170	4,5	4,4	85,1	6,0

ной (колоночной) хроматографии [7]. В водном конденсате определяли содержание веществ, извлекаемых серным эфиром (преимущественно одно- и двухатомных фенолов).

Проведение полукоксования в потоке водяного пара сказывается на количественном соотношении продуктов термоллиза (табл. 1). В целом, в присутствии водяного пара в испытанных режимах (исключая опыт 10) увеличивается выход смолы и газа и уменьшается выход пирогенетической воды и полукоккса, а температура начала образования смолы снижается на 50—60°C. Наиболее благоприятны в реакционной зоне к началу ввода водяного пара температуры 250 и 300°C, при которых происходит битуминизация ОВ сланцев. При этих температурах и расходе пара 70—80% выход смолы составляет соответственно 7,1 и 6,8%, что на 24,5 и 19,2% относительно больше, чем в контрольном опыте 1 (без водяного пара). Таким образом, увеличение расхода пара, вводимого в реакционную зону при температурах 250 и 300°C, влечет за собой уменьшение количества образующейся смолы и выделение большего количества газа (исключение — опыт 6) и пирогенетической воды. При температуре ввода водяного пара 200°C выход смолы также увеличивается, но в меньшей степени, чем в отмеченных выше вариантах опытов. Это происходит, вероятно, вследствие того, что ОВ сланца не достигает еще определенной стадии перестройки к моменту подачи пара. Режим опыта 10 способствовал образованию большего количества пирогенетической воды.

Согласно [2, 3], водяной пар предупреждает локальный перегрев сланца в реторте, увеличивает объем парогазовых продуктов и скорость их удаления из реакционного пространства и ослабляет пиролизные превращения получаемых продуктов, поэтому выход смолы

Таблица 2

Характеристика смолы, полученной при полукоксовании сланца в потоке водяного пара; выход отдельных ее групп соединений и кислых компонентов пирогенетической воды

Показатели	Опыт									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Групповой состав смолы, %										
Углеводороды:										
ароматические	34,6	35,2	35,9	36,7	37,9	35,2	34,8	37,4	35,1	35,0
неароматические	21,5	16,6	16,0	15,7	14,7	18,1	18,9	16,3	14,3	18,2
Гетероатомные соединения										
В том числе фенолы	3,8	4,7	6,4	3,4	6,9	6,9	6,7	5,4	6,4	6,3
Асфальтены	—	—	—	1,6	3,5	0,8	0,9	5,7	2,1	5,0
Нехроматографируемый остаток	4,8	4,7	3,6	3,6	1,0	2,6	3,5	3,2	2,7	0,8
Выход, % на сухой сланец										
Группы соединений смолы										
Углеводороды:										
ароматические	2,0	2,3	2,3	2,4	2,7	2,3	2,2	2,5	2,3	1,6
неароматические	1,2	1,1	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,1	0,9	0,8
Гетероатомные соединения										
В том числе фенолы	0,2	0,3	0,4	0,2	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3
Кислые компоненты пирогенетической воды										
	0,04	0,15	0,15	0,23	0,25	0,11	0,11	0,14	0,08	0,15

и газа увеличивается. Так реализуются возможности водяного пара как физического фактора в процессе термического разложения твердых топлив. Вместе с тем водяной пар является и химическим агентом, что было детально исследовано применительно к торфу и природным полимерам. В [2, 8] показано, как в присутствии водяного пара протекает реакция омыления ОВ по месту эфирных групп, ускоряя распад кислородсодержащих соединений, происходящий с образованием больших количеств смолы и газа.

От природы твердых топлив и условий полукоксования в потоке водяного пара, естественно, зависят интенсивность и направленность реакций превращения их ОВ завершающихся образованием больших количеств смолы, газа или пирогенетической воды. Это особенно заметно на примере сланца Туровского месторождения. В полученной смоле (табл. 2), в сравнении с контрольным опытом 1, уменьшилось содержание неароматических углеводородов, слегка увеличилась доля ароматических углеводородов и в большей степени — гетероатомных соединений, в основном фенолов, что согласуется с данными [3, 5]. При расчете на сухой сланец выхода отдельных групп соединений видно, что в опыте 5 выход ароматических углеводородов увеличивается на 36%, выход гетероатомных соединений — также на 36, а фенолов — на 120%. Еще больше возрастает выход одно- и двухатомных фенолов, содержащихся в пирогенетической воде, что очень важно при термической переработке сланцев с целью их энергохимического использования.

Таблица 3

Характеристика газа, полученного при полукоксовании сланца в потоке водяного пара, %; выход отдельных его компонентов, % на сухой сланец

Компоненты газа	Опыт									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Состав газа										
H ₂ S	1,4	5,2	4,5	9,8	7,0	6,8	9,6	5,8	5,8	10,4
CO ₂	61,4	69,0	72,1	69,4	70,2	70,0	70,8	72,1	70,5	66,7
C _n H _m	12,1	8,9	7,5	7,0	8,0	7,8	7,1	7,9	8,8	6,1
CO	6,1	3,5	3,5	3,2	4,0	3,6	3,7	4,1	4,8	4,0
H ₂	2,7	3,0	3,0	3,0	2,5	2,6	2,7	2,7	3,1	2,8
CH ₄	9,3	7,0	6,0	5,2	4,7	6,0	6,1	6,4	7,0	4,8
N ₂	7,0	3,4	3,4	2,4	3,6	3,2	—	1,0	—	5,2
Выход компонентов газа										
H ₂ S	0,04	0,22	0,19	0,46	0,29	0,27	0,44	0,24	0,25	0,45
CO ₂	1,96	2,90	3,10	3,26	2,88	2,73	3,26	3,03	3,03	2,94
C _n H _m	0,39	0,37	0,32	0,33	0,33	0,30	0,33	0,33	0,38	0,27
CO	0,20	0,15	0,15	0,15	0,16	0,14	0,17	0,17	0,21	0,18
H ₂	0,09	0,13	0,13	0,14	0,10	0,10	0,12	0,12	0,13	0,13
CH ₄	0,30	0,29	0,26	0,24	0,19	0,23	0,28	0,27	0,30	0,21
N ₂	0,22	0,14	0,15	0,12	0,15	0,13	—	0,04	—	0,22

Следует, однако, отметить: строгой зависимости изменения выхода отдельных групп соединений смолы от расхода пара и температуры его ввода в реакционную зону в настоящей работе не наблюдалось.

При полукоксовании пробы горючих сланцев в потоке водяного пара изменяется состав образующегося газа: существенно, в сравнении с контрольным опытом 1, увеличивается содержание двуокиси углерода, сероводорода, в меньшей степени — водорода, а содержание непредельных соединений, окиси углерода и метана уменьшается. Эти изменения лучше видны при расчете на сухой сланец выхода отдельных компонентов газа (табл. 3). Увеличение выхода двуокиси углеро-

да сопряжено, по-видимому, с реакциями присоединения водяного пара в процессе полукоксования к ОВ сланца и с дальнейшим распадом при повышении температуры образовавшихся кислородсодержащих групп, термически неустойчивых [9]. Возможно, в реакции с водяным паром участвуют и карбонильные группы, отчего уменьшается выход окиси углерода. В пробе горючих сланцев сера содержится преимущественно в сульфидах, которые, как и водяной пар, подвержены термической диссоциации в процессе полукоксования [9], способствующей увеличению выхода сероводорода (особенно при расходе водяного пара 170%). Поскольку в образовании сероводорода и компонентов смолы участвует водород, выход его как самостоятельного компонента газа увеличивается лишь немного. В целом же, в зависимости от испытанных режимов полукоксования с водяным паром, содержание отдельных компонентов в составе газа изменяется незначительно.

При полукоксовании сланцев в потоке водяного пара происходит перераспределение серы в получаемых продуктах (табл. 4). Например, если расход пара составляет 70—80%, то содержание серы снижается в полукоксе (по сравнению с контрольным опытом 1) и увеличивается в газе и жидких продуктах, но абсолютное значение ее содержания в газе и жидких продуктах остается небольшим. Заметно при этом влияние температуры водяного пара, вводимого в реакционную зону.

Таблица 4

Распределение серы и углерода в продуктах полукоксования горючих сланцев в потоке водяного пара, %*

Опыт	Полукокс		Газ		Жидкие продукты	
	S	C	S	C	S	C
1	2,41	44,6	0,04	10,6	0,24	44,8
2	2,00	38,1	0,20	12,6	0,49	49,3
5	1,77	33,6	0,26	11,6	0,66	54,8
8	1,70	37,5	0,24	12,5	0,75	50,0

* Углерод дан в % от его содержания в исходном сланце.

В процессе полукоксования сланцев в потоке водяного пара происходит более глубокое превращение их ОВ. В органических соединениях жидких продуктов углерода больше на 10—22%, в компонентах газа — на 8—16%, соответственно в полукоксе углерода остается меньше (см. табл. 4).

Таким образом, процесс термического разложения высокозольных горючих сланцев Туровского месторождения БССР можно интенсифицировать за счет участия в нем водяного пара. При этом образуются жидкие и газообразные продукты, которые представляют собой ценное энергохимическое сырье.

ЛИТЕРАТУРА

1. Термическая переработка сланца-кукерсита / Под ред. М. Я. Губергрица. — Таллин, 1966.
2. Мазина О. И., Макеева Г. П., Микулч С. М., Хоняк В. П., Раковский В. Е. Изучение механизма термической деструкции торфа и лигнина в атмосфере водяного пара. — В кн.: Комплексное использование торфа. М., 1966, с. 98—116.

3. Ефимов В. М., Петухов Е. Ф., Дойлов С. К., Кундель Х. А. Некоторые особенности термической переработки кукуерсита в промышленных условиях. — Химия тв. топлива, 1981, № 1, с. 56—64.
4. Ангелова Г. К., Минкова В. И., Горанова М. Д. Исследование продуктов термической деструкции твердых топлив в присутствии водяного пара при атмосферном давлении. — В кн.: III Всесоюзное совещание по геохимии горючих сланцев: Тез. докл. Таллин, 1982, с. 15.
5. Urov K. E. Thermal decomposition of kerogens. Mechanism and analytical application. — J. Anal. and Appl. Pyrol., 1980, N 1, p. 323—338.
6. Горький Ю. И., Уров К. Э., Лукьянова З. К. Метод расчета количества органического вещества горючих сланцев. — Химия тв. топлива, 1985, № 2, с. 21—24.
7. Биттер Л. А., Мурд А. Г., Кундель Х. А. Ускоренное определение выхода и состава продуктов полукоксования сланцев. — Горючие сланцы, 1978, № 12, с. 12—16.
8. Мазина О. И., Макеева Г. П., Раковский В. Е. Поведение кислородсодержащих соединений при термоллизе топлив. — Химия тв. топлива, 1973, № 5, с. 63—74.
9. Уокер П., Русинко Г., Остин Л. Реакции углерода с газами. — В кн.: Реакции углерода с газами. М., 1963, с. 28—32.

Представил Т. А. Пурре

Институт торфа
Академии наук Белорусской ССР
г. Минск

Поступила в редакцию
24. 06. 1985

Yu. I. GORKY, G. P. MAKEEVA, Z. K. LUKYANOVA,
K. B. MARTINOVICH, E. D. CHEKMAREVA

STEAM-AFFECTED THERMAL DESTRUCTION ON THE TUROV OIL SHALES OF BYELORUSSIAN SSR

A possibility is shown of increasing in the presence of steam the yield of semicoking products (i. e. oil and gas) of the Turov oil shales of Byelorussian SSR. Optimum temperature in the reaction zone at steam feed is 250—300°C, steam consumption 70—80%. The gas yield increases up to 28.1—31.2%, that of oil up to 24.5—19.2%, the phenols content in the letter up to 120%. The carbon content in the liquid and gaseous semicoking products is also shown to increase.

Academy of Sciences of the Byelorussian SSR,
Institute of Peat
Minsk