

УДК 662.74 : 662.67

В. П. ХОНЯК, К. Б. МАТИНОВИЧ, Н. А. БАЙДАК

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ НА ВЫХОД И СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ БЕЛОРУССКОЙ ССР

V. P. HONJAK, K. B. MARTINOVICH, N. A. BAJDAK

INFLUENCE OF MINERALS ON THE YIELD AND COMPOSITION OF BYELORUSSIAN OIL SHALES SEMI-COKING PRODUCTS

Известно, что при термическом разложении горючих сланцев (ГС) преобразование их органического вещества (ОВ) и выход продуктов полукоксования зависят от минеральной составляющей ГС [1—6], а также от возможных добавок отдельных неорганических соединений [7—9].

В публикуемой статье охарактеризовано влияние на термическое превращение ГС Туровского месторождения в Белоруссии природных минералов — галита (NaCl), сильвина (KCl), карналлита (KCl·MgCl₂·6H₂O) и бишофита (MgCl₂·6H₂O).

Рассматриваемые ГС отличаются прочной связью минеральной составляющей с ОВ, что затрудняет его извлечение в процессе термообработки. В качестве метода разрушения или ослабления связей в органоминеральных комплексах ГС выбран катализ с использованием хлоридов металлов I и II групп, причем тех их минеральных форм, которые в природе ассоциируют с ГС и нефтяными залежами. Добавки составляли 5, 10 или 15 % на сухое вещество сланца.

Характеристика ГС, %: W^a 3,9, A^d 78,1, $(CO_2)_M^d$ 3,7, содержание условного ОВ, рассчитанное по уточненной методике [10], 16,3; химический состав минеральной части, %: SiO₂ 49,7, Fe₂O₃ 12,8, Al₂O₃ 17,6, CaO 2,5, MgO 1,8, K₂O 5,1, SO₃ 3,8.

Минералы и сланец измельчали до порошкообразного состояния и тщательно перемешивали. Термический анализ полученных проб проводили на дериватографе ОД-102 в платиновых тиглях с крышками в токе гелия, скорость нагрева 10 °С/мин. Полукоксование вели до температуры 750 °С в кварцевой трубке, помещенной в трубчатую электропечь. Перед началом опыта воздух из аппаратуры вытеснялся инертным газом (гелием). Скорость подъема температуры 5—6 °С/мин. Пробы газа отбирали по мере подъема температуры, через каждые 50 °С, и анализировали на хроматографе ЛХМ-7А (CO₂, CO, CH₄) и «Газохром 3101» (H₂). Групповой состав смолы определяли методом адсорбционной (колоночной) хроматографии [11].

Внесение минералов мало изменяет общий вид кривых ДТА и ДТГ (рис. 1). Как известно [13], при термическом распаде твердых горю-

Таблица 1. Результаты термического анализа ГС в присутствии минеральных добавок
Table 1. Thermal analysis of oil shales in the presence of mineral additives

Опыт	Минеральная добавка, % на сухой сланец	Потеря массы, % на сухой сланец, при температурах, °С					Скорость разложения в интервале температур 350—500 °С, %/мин
		До 200	200—350	350—500	500—650	650—980	
1	Исходный сланец	1,0	1,7	7,8	5,7	6,8	23,0
Галит:							
2	5	1,4	2,0	12,6	5,0	7,9	28,9
3	10	1,6	1,9	12,0	4,4	6,1	25,9
4	15	1,8	1,9	12,1	4,7	6,7	27,2
Сильвин:							
5	5	1,6	1,6	11,8	4,1	7,6	26,7
6	10	2,3	1,9	12,6	4,9	7,7	29,3
7	15	2,3	2,0	12,2	4,6	7,7	28,7
Карналлит:							
8	5	4,1	2,8	12,2	3,9	6,2	29,2
9	10	6,6	4,1	12,1	5,1	7,3	35,2
10	15	6,8	5,7	13,8	6,4	14,6	47,2
Вишофит:							
11	10	1,5	5,3	10,8	5,6	10,2	33,3
12	15	3,8	7,0	10,1	7,8	5,0	33,8
							3,1
							5,3
							5,2
							5,3
							5,0
							5,4
							5,4
							5,0
							5,1
							5,6
							4,7
							4,4

чих ископаемых, содержащих лабильные кислородсодержащие соединения углеводного характера, в области температур 280—320 °С на термограммах отмечается экзотический эффект, который связан с перестройкой ненасыщенных структур, образовавшихся в процессе дегидратации этих соединений. Наличие экзотического эффекта с максимумом при 320—330 °С на кривых ДТА свидетельствует о протекании аналогичных процессов в исследуемых пробах. Максимум эндотермического эффекта, связанного с крекингом паров смолы, который у исходной пробы отмечен при температуре 460 °С, в образцах с добавками сдвинуто на 10—20 °С в область более высоких температур.

На кривых ДТГ для проб с добавками карналлита и бишофита выделяются пики при 150—230 °С, обусловленные потерей кристаллизационной воды. Внесение минералов приводит к смещению пика максимального выделения летучих с 450 к 430—440 °С. Поскольку большинство минералов, содержащихся в ГС, разлагается при температурах выше 500 °С, потеря массы до 500 °С в основном отражает характер термической деструкции ОВ сланцев. Как видно из данных табл. 1, минеральные добавки вызывают увеличение потери массы в интервале температур 200—500 °С. При этом возрастание выхода летучих идет в основном в интервале 350—500 °С, растет и скорость разложения вещества в этой области температур. Известно [14], что исследуемые минералы разлагаются при температуре выше 800 °С. Бишофит и карналлит теряют кристаллизационную воду, как мы видим, при 150—230 °С. Поэтому их диссоциация не вносит вклада в потерю массы вещества при 350—500 °С. Возрастание скорости разложения объясняется каталитическим воздействием вносимых минералов на органическую и минеральную составляющих ГС.

Добавки минералов влияют на выход продуктов термолитизации сланца. В целом (табл. 2) возрастает выход смолы и газа и снижается выход коксового остатка и пирогенетической воды. Исключение составляют образцы 8—12, где к воде разложения сланца плюсуется кристаллизационная вода карналлита и бишофита. Прослеживается тенденция возрастания выхода смолы и газообразных компонентов с увеличением количества вносимых минералов. Самый высокий выход смолы

Таблица 2. Результаты коксования горючих сланцев в присутствии минеральных добавок

Table 2. Semicoking of oil shales in the presence of mineral additives

Опыт*	Выход продуктов коксования, % на сухой сланец					Выход смолы, % на ОВ	Относительное увеличение выхода смолы, %
	Смола	Пирогенетическая вода	Коксовый остаток	Газ	Потери		
1	6,6	5,2	82,4	5,7	0,1	40,7	—
2	7,4	3,6	81,1	6,9	1,0	45,6	12,0
3	7,6	4,6	80,0	7,6	0,2	46,9	15,2
4	8,3	4,4	79,6	7,4	0,3	51,2	25,8
5	6,9	3,6	82,2	6,7	0,6	42,6	4,7
6	7,1	3,8	81,4	7,4	0,3	43,8	7,6
7	7,2	4,2	80,3	7,5	1,6	44,4	9,1
8	8,0	5,5	79,2	6,7	0,6	49,3	21,1
9	8,3	5,6	78,9	7,0	0,2	51,2	25,8
10	8,2	5,2	79,2	7,1	0,3	50,6	24,3
11	8,7	10,2	74,2	6,2	0,7	53,7	31,9
12	8,9	11,5	72,1	6,8	0,7	54,9	34,9

* См. табл. 1.

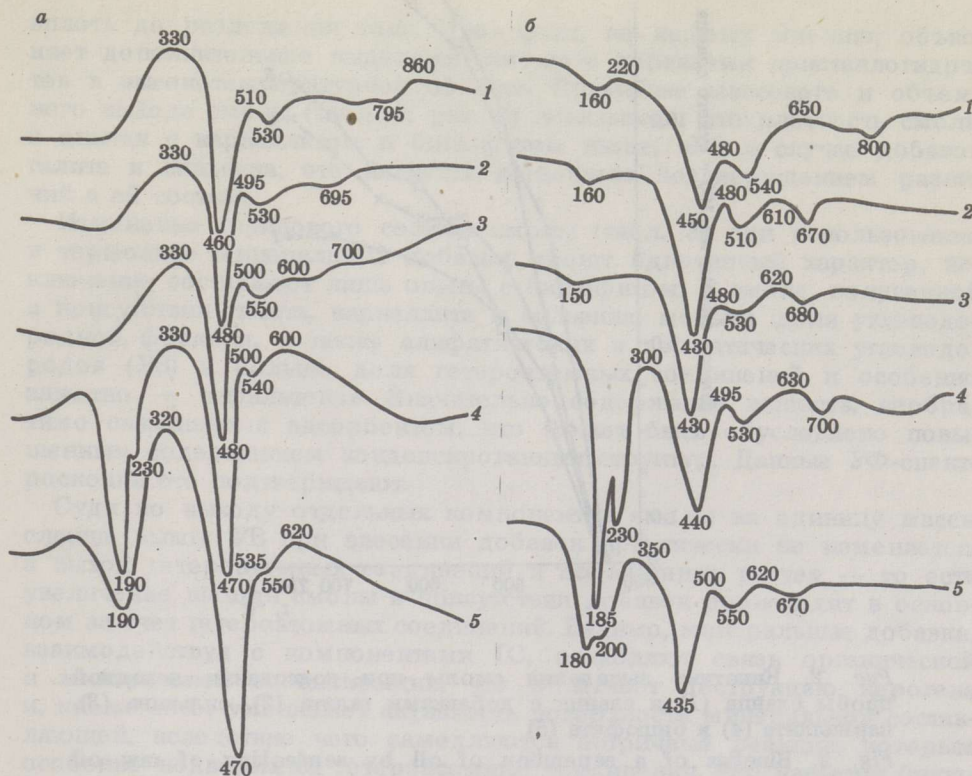


Рис. 1. Кривые ДТА (а) и ДТГ (б) образцов ИС без добавок (1) и с добавками (2—5) природных минералов: 2 — галит, 3 — сильвин, 4 — карналлит, 5 — бишофит

Fig. 1. DTA (a) and DTG (б) curves for oil shale samples without (1) and with (2—3) mineral additives: 2 — halite, 3 — sylvite, 4 — carnallite, 5 — bischofite

наблюдается при добавлении бишофита и карналлита — минералов, содержащих кристаллизационную воду, отщепление которой частично совпадает с температурным интервалом выделения жидких продуктов термического разложения.

Присутствие водяного пара в реакционной зоне в момент наибольшего выделения летучих смягчает условия термораспада ОВ и ослабляет вторичные реакции крекинга, создавая дополнительный эффект увеличения выхода смолы и газа. Дополнительный вклад в увеличение выхода смолы дает, по всей видимости, и процесс гидролитического расщепления водяным паром эфирных групп, входящих в состав ОВ сланцев. Так, внесение бишофита приводит к возрастанию выхода пирогенетической воды до 11,5 % в сравнении с 5,4 % у контрольной пробы без добавок. При этом выход коксового остатка резко снижается, а увеличение выхода смолы достигает 31,9—34,9 % (относительных).

Кинетика выделения смолы (рис. 2) различается в зависимости от добавляемых минералов. В присутствии галита и сильвина выделение смолы заканчивается при температуре 600—650 °С, в то время как с добавками карналлита и бишофита смола выделяется во всем исследуемом температурном интервале. Согласно [12], вода из хлоридов калия и магния при 117—300 °С полностью не удаляется, а продолжает выделяться при дальнейшем повышении температуры

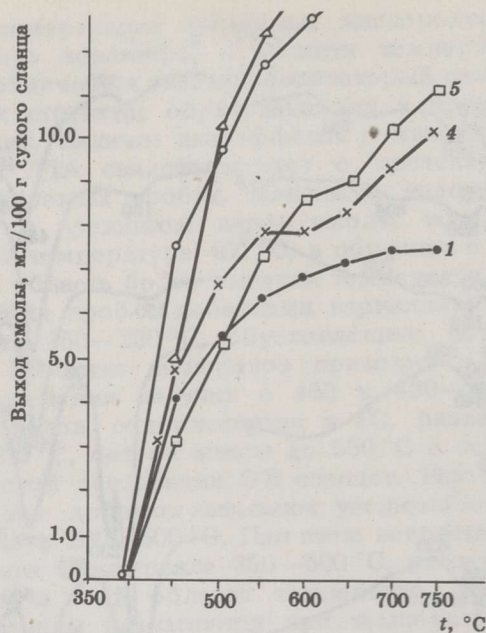


Рис. 2. Кинетика выделения смолы при коксовании исходной пробы сланца (1) и сланца с добавками галита (2), сильвина (3), карналлита (4) и бишофита (5)

Fig. 2. Kinetics of a separation of oil by semicoking of raw oil shale (1) and that with halite (2), sylvite (3), carnallite (4) and bischofite (5)

Таблица 3. Влияние минеральных добавок на состав смолы полукоксования
Table 3. Influence of mineral additives on the yield of semicoking oil

Добавка, %	Групповой состав смолы, %					Выход групп соединений, % на сухой сланец			
	УВ		Гетеро- атомные соеди- нения	Ас- фаль- тены	Нехро- матогра- фиру- емый остаток	УВ			Гетеро- атомные соеди- нения
	али- фа- тиче- ские	аро- ма- тиче- ские				али- фа- тиче- ские	аро- мати- ческие	сум- мар- ные	
Исходный сланец	20,5	35,4	38,0	3,0	3,1	1,3	2,3	3,6	2,5
Галит:									
5	18,6	29,6	38,2	7,6	6,0	1,4	2,2	3,6	2,8
10	16,3	31,9	38,8	9,0	4,0	1,2	2,4	3,6	3,0
Сильвин:									
5	18,0	34,1	39,6	3,2	5,1	1,2	2,4	3,6	2,7
10	15,6	31,4	42,5	6,7	5,8	1,1	2,2	3,3	3,1
Карналлит:									
5	17,1	32,3	37,4	7,7	5,5	1,4	2,6	4,0	3,0
10	11,9	31,7	40,1	12,6	3,7	1,0	2,6	3,6	3,3
Бишофит:									
10	21,3	36,4	30,3	5,7	6,3	1,9	3,2	5,1	2,6
15	21,3	38,5	32,3	3,1	4,8	1,9	3,4	5,3	2,9

вплоть до разложения соли. Этот факт, по нашему мнению, объясняет дополнительное выделение смолы с добавками кристаллогидратов в высокотемпературной области. Сравнение массового и объемного выхода смолы (табл. 2; рис. 2) показывает, что плотность смолы в опытах с карналлитом и бишофитом выше, чем в случае добавок галита и сильвина, это является косвенным подтверждением различий в её составе.

Изменения группового состава смолы (табл. 3) при использовании в термолизе минеральных добавок имеют однотипный характер, исключения составляют лишь опыты с бишофитом. В смоле, полученной в присутствии галита, карналлита и сильвина, меньше доля углеводородной фракции, а также алифатических и ароматических углеводородов (УВ) и больше доля гетероатомных соединений и особенно заметно — асфальтенов. Значительно содержание веществ, необратимо связанных с адсорбентом, что может быть обусловлено повышенным содержанием конденсированных структур. Данные УФ-спектроскопии это подтверждают.

Судя по выходу отдельных компонентов смолы на единицу массы сланца, выход УВ при внесении добавок практически не изменяется, а выход гетероатомных соединений и асфальтенов растет — то есть увеличение выхода смолы в присутствии добавок происходит в основном за счет гетероатомных соединений. Видимо, минеральные добавки, взаимодействуя с компонентами ГС, ослабляют связь органической и минеральной составляющих, что облегчает разрушение керогена и, кроме того, уменьшает активность поверхности минеральной составляющей, вследствие чего замедляются вторичные реакции, которым особенно подвержены гетероатомные соединения. Что касается бишофита, введение его в термолиз приводит к увеличению содержания в смоле углеводородной фракции и уменьшению доли гетероатомных соединений, выход этих групп соединений в расчете на 1 г сланца

Таблица 4. Характеристика газа полукоксования сланца в присутствии минеральных добавок

Table 4. Characteristics of gas of oil shales semicoking in the presence of mineral additives

Компонент	Опыт*											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Состав газа, % (по массе)												
H ₂ S	0,8	0,3	0,6	0,6	0,3	0,4	0,5	0,4	0,7	1,4	—	—
CO ₂	68,8	75,6	73,7	77,0	75,6	76,2	75,6	75,1	77,2	79,0	77,2	75,8
C _n H _m	5,0	4,9	6,3	4,6	5,3	5,6	5,5	5,8	5,8	4,9	5,5	5,9
CO	6,0	4,6	4,9	4,3	4,8	4,7	4,0	4,0	4,8	4,7	4,7	4,9
H ₂	2,2	1,1	1,2	1,1	1,0	1,1	1,0	1,2	1,2	1,1	1,5	1,3
CH ₄	11,4	6,6	6,5	6,8	7,0	7,3	7,6	7,5	7,8	6,9	6,1	5,2
N ₂	5,8	6,9	6,8	5,6	6,0	4,7	5,8	5,3	2,5	2,0	5,1	6,8
Выход компонентов газа, % на сухой сланец												
H ₂ S	0,04	0,02	0,05	0,04	0,02	0,03	0,04	0,03	0,04	0,09	—	—
CO ₂	3,98	5,00	5,60	5,69	5,06	5,64	5,67	5,03	5,45	5,68	4,78	4,81
C _n H _m	0,30	0,38	0,48	0,34	0,36	0,42	0,41	0,39	0,36	0,33	0,34	0,27
CO	0,33	0,31	0,37	0,32	0,25	0,35	0,30	0,27	0,33	0,31	0,29	0,33
H ₂	0,13	0,08	0,08	0,08	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09
CH ₄	0,55	0,47	0,50	0,50	0,47	0,47	0,57	0,50	0,49	0,48	0,38	0,35
N ₂	0,35	0,64	0,52	0,43	0,47	0,41	0,43	0,40	0,25	0,13	0,32	0,95

* См. табл. 1.

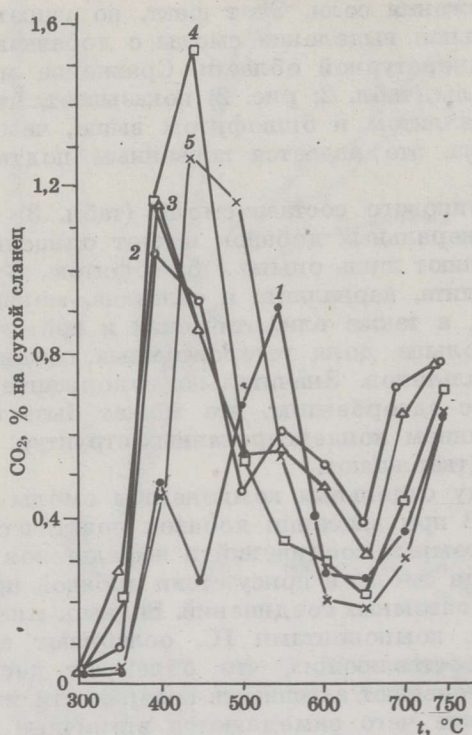


Рис. 3. Кинетика выделения CO_2 при коксовании исходного сланца (1) и сланца с добавками галита (2), сильвина (3), карналлита (4) и бишофита (5)

Fig. 3. Kinetics of evolution of CO_2 by semicoking of raw oil shale (1) and that with halite (2), sylvite (3), camallite (4) and bischofite (5)

растет, причем особенно существенно — выход УВ. В этом случае, кроме перечисленных выше фактов, существенное влияние оказывает и кристаллизационная вода, что подтверждается составом газа термоллиза.

Исследуемые минералы (таблицы 2 и 4) не только увеличивают выход газа, но и значительно изменяют его состав. Содержание диоксида углерода и непредельных соединений возрастает, тогда как содержание оксида углерода, водорода и метана уменьшается. Обращает на себя внимание не только возрастание выхода CO_2 с введением добавляемых минералов, но и различие в кинетике выделения этого компонента газа в процессе нагрева (рис. 3). Максимальное выделение диоксида углерода у исходной пробы фиксируется при температуре 550°C , в то время как в пробах с добавками максимальный выход CO_2 отмечается при более низких температурах ($400\text{--}450^\circ\text{C}$) — в интервале максимальной скорости выделения смолы. Известно [14], что при термическом распаде молодых твердых топлив, содержащих достаточное количество альдоз, в момент выделения пирогенетической воды создаются благоприятные условия для протекания реакции дисмутации Каниццаро с последующим декарбоксилированием образующихся кислот. Наибольший эффект при этом оказывают добавки щелочных и щелочноземельных металлов. При этом не только увеличивается выход смолы, но и падает выход кислородсодержащих соединений последней. Очевидно, в нашем случае введение мине-

ральных добавок, являющихся хлоридами щелочных и щелочно-земельных металлов, к тому же кристаллогидратов, создает благоприятные условия для протекания, наряду с процессами дегидратации и омыления эфирных групп, реакции дисмутации, которая сопровождается декарбоксилированием и обогащением водородом продуктов реакции и увеличением выхода смолы.

SUMMARY

The influence of minerals on the thermal conversion of high-ash oil shales from the Turv deposit in Byelorussia was studied. Chlorides of metals of I and II group (NaCl — halite, KCl — sylvite, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — carnallite and $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — bischofite) were used as additives. The rate of application of minerals made up 5, 10 and 15 % per dry substance of oil shales.

The efficiency of mineral application was estimated by thermal analysis (derivatography) (Table 1; Fig. 1). In the presence of additives the DTA curves reveal 10—20 °C displacement into the higher temperatures region of the endothermal peak connected with resin cracking, while DTG curves in the presence of additives reveal the displacement of peak of maximum release of volatile substance from 450 to 430—440 °C. Besides, mineral additives cause an increase in mass losses within the temperature range of 200—500 °C. In this case, volatile substances are usually formed within the temperature range of 350—500 °C, the rate of substance decomposition also increasing in a given temperature range.

An increase in decomposition rate is due to a catalytic effect of the minerals on the organic and mineral components of oil shales. The mineral additives influence the yield of oil shales thermolysis products (Table 2). In most cases the yield of oil and gas increases, while that of coke residue and pyrogenetic water decreases. Depending on the additive nature an increase in oil yield makes up 5—35 %. The yield of oil and gaseous components increases with increasing amount of the minerals applied. The highest oil yield is obtained in the case of minerals containing crystallization water whose separation partially coincides with the temperature interval of that of liquid thermal decomposition products. The kinetics of oil separation depends on the mineral nature (Fig. 2). In the presence of halite and sylvite, separation of oil ceases at 600—650 °C, but by using carnallite and bischofite the oil is separated within the whole temperature range under investigation.

If bischofite is present in oil, the content of the hydrocarbon fraction is noticeably increased, while the other minerals lead to enrichment of oil in heteroatomic compounds and asphaltenes (Table 3). The content of substances irreversibly bound to adsorbent is high. The density of oil in experiments with carnallite and bischofite is higher than with halite and sylvite additives, which confirms its diverse composition. The content of carbon dioxide and unsaturated compounds in the thermolysis gas is increased with decreasing content of hydrogen, methane and carbon oxide (Table 4). Besides the kinetics of carbon dioxide release in the process of thermolysis is changed (Fig. 3).

Thus, modification of thermolysis of Byelorussian high-ash oil shales by using minerals, such as chlorides of alkali metals and alkali-earth metals, results in a change in the character of thermal destruction and, consequently, the yield and composition of the thermolysis products.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лукьянова З. К., Мартинович К. Б., Волчек Т. М., Рудый Р. М. Термическое разложение горючих сланцев БССР // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1982. № 5. С. 106—109.
2. Высоцкая В. В., Уров К. Э., Горький Ю. И., Лукьянова З. К. Влияние минерального субстрата на выход и состав продуктов полукоксования горючего сланца Туровского месторождения Белорусской ССР // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 4. С. 409—416.

3. Уров К. Э., Высоцкая В. В. Влияние карбонатной породы на выход и состав продуктов полукоксования диктионемового сланца // Там же. № 2. С. 170—180.
4. Горький Ю. И., Лукьянова З. К., Морзак Г. И., Чекмарева Е. Д. Влияние минеральной части горючих сланцев на выход и состав продуктов их термического разложения. Там же. 1987. Т. 4, № 1. С. 36—43.
5. Высоцкая В. В., Уров К. Э. Влияние минеральной части диктионемового сланца на выход и состав продуктов его термического разложения // Изв. АН ЭССР. Хим. 1983. Т. 32, № 4. С. 246—251.
6. Уров К. Э., Высоцкая В. В. Влияние глинистой породы на выход продуктов полукоксования сланца-кукерсита // Горючие сланцы. 1987. Т. 4, № 2. С. 170—175.
7. Уров К. Э. Термические превращения обработанного четыреххлористым оловом керогена кукерсита // Химия тв. топлива. 1975. № 4. С. 134—141.
8. Уров К. Э. Термическое разложение керогена кукерсита в присутствии галогенидов аммония // Там же. 1978. № 1. С. 28—31.
9. Способ и средство, применяемое для извлечения сланцевого масла и керогенов из горючего сланца. Пат. США, кл. С 10 1/04, № 4464246.
10. Горький Ю. И., Уров К. Э., Лукьянова З. К. Метод расчета количества органического вещества горючих сланцев // Химия тв. топлива. 1985. № 2. С. 21—24.
11. Биттер Л. А., Мурд А. Г., Кундель Х. А. Ускоренное определение выхода и состав продуктов полукоксования сланцев // Горючие сланцы / ЭстНИИНИИ. 1978. № 12. С. 12—16.
12. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 1. — М., 1963.
13. Филимонов В. А. Исследование процесса деструкции торфа термографическим методом : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — М., 1961.
14. Термический анализ минералов и горных пород. — Л., 1974.
15. Раковский В. Е. Общая химическая технология торфа. — М.; Л., 1949.

Институт торфа
Академии наук Белорусской ССР
г. Минск

Представил К. Э. Уров
Поступила в редакцию
2.10.89

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

Presented by K. Urov
Received 2.10.89