

Я. И. СИДОРОВИЧ, Л. Ф. ПАВЛЮК

О ВЛАГООТДАЧЕ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Необходимость изучения взаимодействия горючих сланцев с водой обусловлена прежде всего тем, что большинство промышленных процессов их переработки предусматривает сушку. Особенно важен вопрос о влагосодержании сланцев при их технологическом использовании, например в композициях битум—сланец и смола—сланец.

Установлено, что взаимодействие сланцев с водой определяется главным образом их органическим веществом (ОВ) и существенно отличается от взаимодействия с водой отделенной от него минеральной основы этих сланцев.

Способность сланцев поглощать влагу варьирует в довольно широких пределах. Так, в сланцах Поволжья она достигает 26,7%, а в менилитовых не превышает 5%. По степени убывания водопоглотительной способности исследованные нами сланцы располагаются в следующем порядке: сланцы Поволжья > болтышский сланец > байсунский сланец > прибалтийский сланец-кукерсит > менилитовый сланец. Никакой корреляции между основными свойствами сланцев (минеральный состав, содержание ОВ, выход смолы) и их водопоглотительной способностью не установлено (таблица).

Свойства горючих сланцев

| Сланец | Влажность, % | Плотность, г/см ³ | Содержание ОВ, % | Генетический тип ОВ |
|---|-----------------|---------------------------------|---------------------|------------------------|
| Глинистая минеральная основа | | | | |
| Менилитовый | 4,22 | 2,39 | 14,0 | Гумино-сапропелевый |
| Болтышский | 17,50 | 1,90 | 32,5 | Сапропелево-гуминовый |
| Эстонский диктионемовый (Маардуское месторождение) | 8,77 | 2,35 | 16,8 | То же |
| Карбонатная минеральная основа | | | | |
| Байсунский | 11,50 | 1,80 | 31,0 | То же |
| Оренбургский | 26,70 | 1,97 | 34,5 | То же |
| Эстонский (кукерсит) | 9,60 | 1,71 | 37,0 | То же |

Судя по химическому и минералогическому составу [1] негорючей части глинистых сланцев, их водопоглотительная способность должна быть больше, чем у карбонатных, однако это не так. Более того, у некоторых разновидностей глинистых сланцев, например у менилитовых, она одна из самых слабых [2, 4]. Этот на первый взгляд парадоксальный факт скорее всего объясняется большими, чем у других сланцев, рассеянностью ОВ и взаимодействием его с минеральным веществом, за счет чего эти сланцы приобретают водоотталкивающую способность [3, 4], которая проявляется в образовании вокруг монокристаллов водоотталкивающей пленки [2].

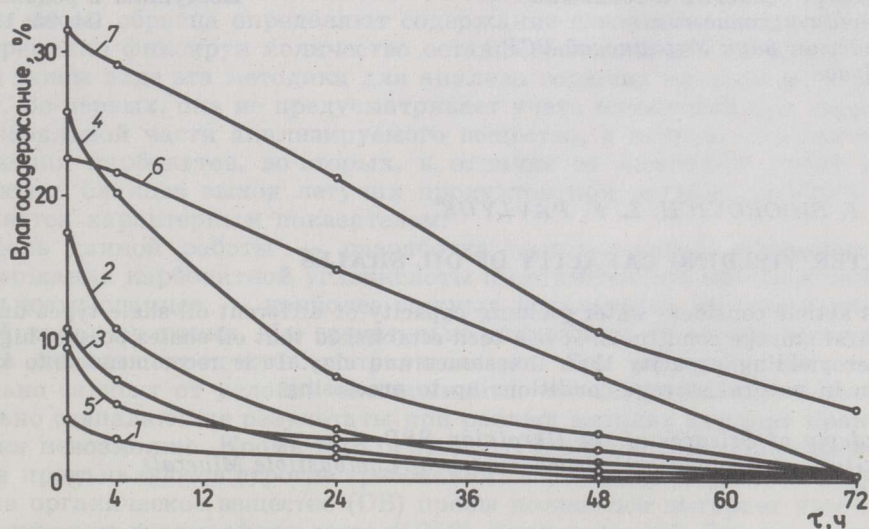
Водопоглощительная способность сланцев, следовательно, позволяет судить об их свойствах: минералогическом и химическом составе минерального вещества, генетическом типе ОВ, степени его рассеянности. Можно, например, предполагать, что сланцы с малой водопоглощительной способностью содержат преимущественно высокорреакционные минералы, а их ОВ равномерно рассеяно по всему объему сланца. Обычно сланцы этого типа плохо поддаются обогащению и весьма термостойки.

Различаются по меньшей мере три основные формы связи воды с твердым капиллярно-пористым минеральным веществом [5]:

- химическая, когда вода входит в кристаллическую структуру;
- физико-химическая, когда вода удерживается главным образом сорбционными силами;
- физико-механическая, когда вода содержится в крупных порах и межзерновом пространстве.

Дифференциально-термическим анализом глинистых веществ установлено, что химически связанная вода выделяется обычно в диапазоне температур 723—973 К, и ее количество пропорционально содержанию Al_2O_3 и его изоморфно замещаемых элементов, находящихся в октаэдрической координации (Fe^{3+} и Mg^{2+}). Для каолинита и хлорита эта величина равна приблизительно 11—12%, для монтмориллонита — 4,5—5,0%. Вода, выделяющаяся при пиролизе менилитовых сланцев, в этом диапазоне температур составляет 5,7% от сухого сланца и образуется за счет дегидратации глинистых минералов и деструкции керогена. При 393—656 К влага обычно выделяется за счет десорбции пленочной воды, а также из микрокапилляров. И наконец, в температурном интервале 293—383 К выделяется вода, заключенная в макропорах и крупных капиллярах.

Кинетика влагоотдачи в рассматриваемых температурных интервалах у сланцев существенно иная, чем у обычных минеральных пород, особенно глин, и это не может не сказаться на затратах тепла при пиролизе сланцев.



Кинетика влагоотдачи сланцев (1 — менилитовый, 2 — болтышский, 3 — байсунский, 4 — оренбургский, 5 — эстонский (курерит)), а также известняка (6) и глины (7) в естественных условиях хранения

Оказалось, что при атмосферных условиях (t 290 К, W 70%) скорость влагоотдачи сланцев существенно выше, чем у известняка и глины или их смеси, и практически не зависит от плотности ОВ и его содержания в сланце, а также от химического состава его горючей части (таблица). Влагоотдача максимальна в первые 4 ч, составляя для болтышского сланца 33,88%, сланцев Поволжья 18,35%, кукерситов 39,58% и менилитовых сланцев 15,66%. За те же 4 ч влагоотдача известняка не превышает 2,29% и глины — 7,13% (рисунок). За сутки влагосодержание менилитовых сланцев уменьшается более чем в 2 раза, болтышских — в 3 раза, оренбургских — в 3,5 раза и байсунских — в 5 раз, тогда как глины всего на 30,0 и известняка на 35,0%. Затем влагоотдача снижается асимптотически и влагосодержание сланцев приближается к уровню гигроскопической влажности, равной примерно 0,5%.

Итак, установлено, что способность горючих сланцев удерживать влагу сравнительно слаба. Вывод очевиден: сланцы перед сушкой целесообразно выдерживать в естественных условиях в течение 4—8 ч.

ЛИТЕРАТУРА

1. Галабутская Е. А. Система глина—вода. — Львов, 1962.
2. Порфир'ев В. Б., Грінберг Й. В., Ладженський М. Р. и др. Менилітові сланці Карпат. — Київ, 1963.
3. Сидорович Я. И. К вопросу о взаимодействии керогена и минерального вещества горючих сланцев. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 2, с. 171—174.
4. Габинет М. П., Сидорович Я. И., Лубенцова В. Н. О связи органического и минерального вещества в битуминозных аргиллитах менилитовой свиты Украинских Карпат. — Минералогия осадочных образований, 1977, № 4, с. 101—104.
5. Лыков А. В. Теория сушки. — М., 1968.

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию
04.05.1985

Институт геологии и геохимии
горючих ископаемых
Академии наук Украинской ССР
г. Львов

Ya. I. SIDOROVICH, L. F. PAVLYUK

WATER YIELDING CAPACITY OF OIL SHALES

This article considers water yielding capacity of different oil shale types under natural storage conditions. It has been established that oil shales possess higher water yielding capacity than limestones and clay. It is recommended to keep them in natural storage conditions up to processing.

Academy of Sciences of the Ukrainian SSR,
Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals
Lvov