

Ю. И. ГОРЬКИЙ, **З. К. ЛУКЬЯНОВА**, **Г. И. МОРЗАК**,
Е. Д. ЧЕКМАРЕВА

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ТУРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЕЛОРУССКОЙ ССР НА ВЫХОД И СОСТАВ ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Горючие сланцы Туровского месторождения Белорусской ССР относятся к высокозольному твердому топливу. Их минеральная часть имеет глинисто-карбонатный состав, при этом более значительна доля глинистой составляющей [1]. По своей природе минеральная матрица сланцев не является инертным веществом [2—5]. В [6] показано влияние минеральной части горючих сланцев на выход и состав продуктов полукоксования на примере 5 пластово-дифференциальных проб, отобранных по керну скважины, пробуренной в западной части Туровского месторождения. В настоящей работе, продолжающей исследования [1—6], прослежено влияние минеральной составляющей на выход и состав продуктов термического разложения горючих сланцев, пробы которых были отобраны из скважин в различных частях Туровского месторождения.

Коксование сланцев, измельченных до крупности $< 0,25$ мм, проводили в кварцевой реторте, помещенной в трубчатую электропечь. Скорость нагрева составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, продукты разложения удаляли из реакционной зоны потоком гелия (расход гелия — 25 мл/мин). Газ, получавшийся в процессе термического разложения сланцев, анализировали по каждому повышению температуры на 50°C с помощью хроматографов ХЛ-69 (компоненты газа CO_2 , CO и CH_4) и Газохром-3101 (H_2), определяя тем самым кинетику образования отдельных компонентов газа в течение опыта. Одновременно фиксировали количество выделявшейся смолы и пирогенетической воды. Коксование сланцев ограничивали температурой 750°C , до которой происходит разложение основного количества органического вещества (ОВ).

Групповой состав смолы определяли методом двумерной тонкослойной хроматографии на пластинах 9×12 см с закрепленным слоем адсорбента-силикагеля L. Элюенты — гексан и смесь гексан—бензол 1 : 1.

Характеристика исследованных проб горючих сланцев (табл. 1) показывает, что пробы неоднородны и различаются зольностью, содержанием карбонатов (по CO_2 карбонатному), условного ОВ, а в нем — углерода и кислорода. Содержание карбонатов в пробах западной части месторождения (пробы 1—3) невелико, к центральной части месторождения оно увеличивается, снова несколько снижаясь в восточном направлении. Для проб, отобранных в западной части

Характеристика горючих сланцев Гуровского месторождения, %

Проба	Скважина	А'	(CO ₂)' карбо- натов	Условное органи- ческое вещество (ОВ)*	Элементный состав						
					на сухой сланец		на ОВ				
					С	Н	О+Н	С	Н	О+S+N	
1	4ди	77,6	0,4	19,9	11,2	2,0	1,7	7,5	55,8	8,9	35,3
2	1к-9к	78,1	3,7	16,2	12,0	1,8	2,7	5,4	67,9	9,7	22,4
3	4ди	76,8	5,1	16,3	11,3	1,6	2,8	7,5	61,3	8,5	30,2
4	171, 172, 187	70,1	8,8	19,9	14,5	2,5	2,6	10,3	60,8	8,6	30,6
5	186	70,1	11,7	17,3	14,8	2,0	2,3	10,8	67,0	10,9	22,1
6	177, 180	65,1	21,5	13,4	14,4	1,7	2,0	16,9	63,4	11,9	24,7
7	181, 185, 189, 192	68,6	14,5	16,4	14,3	1,7	2,7	12,7	63,4	10,0	26,6
8	182	65,9	19,6	14,5	15,8	1,6	2,5	14,2	72,4	11,0	17,0
9	169	67,6	9,7	21,9	16,7	2,2	1,5	12,0	64,4	9,5	26,1
10	189	66,8	12,3	20,3	16,2	2,0	3,2	11,8	63,0	9,3	27,7
11	168, 175, 176	66,7	15,6	17,4	15,8	1,9	2,3	13,3	66,6	10,6	22,8
12	190, 191	69,1	11,3	18,4	16,7	2,3	1,8	10,1	73,3	11,7	15,0
13	439	63,7	15,7	20,5	21,1	2,6	1,9	10,7	74,9	12,5	12,6

* В расчет ОВ внесена поправка на содержание в пробе конституционной воды глинистых минералов.

месторождения, характерно пониженное содержание углерода и повышенное — кислорода в их ОВ.

Судя по показателям выхода продуктов коксования исследованных проб горючих сланцев (табл. 2), выходы смолы, газа и пирогенетической воды не пропорциональны содержанию условного ОВ в сланцах. По выходу смолы пробы западной (1—3) и центральной (4, 6, 7) частей месторождения отличаются от проб восточной части (12, 13). В случае последних выход смолы значительно больше, что обусловлено, по-видимому, повышенным содержанием углерода в ОВ и менее прочной связью ОВ с минеральной составляющей сланцев. Причина меньшего выхода смолы при коксовании малокарбонатных проб горючих сланцев западной части месторождения заключается, вероятно, не столько в отличии состава ОВ, сколько в более прочной связи его с глинистыми минералами [7]. Среди проб горючих сланцев с близким содержанием ОВ (1, 4, 9, 10, 12, 13) выход смолы больше в пробах 10, 12 и 13, где содержание карбонатов составляет соответственно 12,3, 11,8 и 15,7 %. По-видимому, определенное соотношение карбонатной и глинистой составляющих в горючих сланцах Туровского месторождения, сложившееся еще на стадии диагенеза, благоприятствует их термическому разложению.

Таблица 2

**Выход продуктов коксования горючих сланцев
Туровского месторождения**

Проба	Смола	Пирогенети-Газ		Коксовый остаток	Невязка	Выход смолы
		ческая	вода			
% на сухой сланец						% на ОВ
1	5,8	2,4	5,0	85,6	1,2	29,1
2	6,3	5,0	6,5	82,2	—	38,9
3	7,5	3,1	5,4	83,2	0,8	46,0
4	7,6	2,4	6,4	84,2	-0,6	38,2
5	8,7	2,8	6,6	81,2	1,6	50,3
6	5,6	0,5	5,7	86,8	1,4	41,8
7	6,5	2,3	6,2	84,7	0,3	39,6
8	8,1	1,0	6,2	82,8	1,9	55,8
9	9,5	4,8	5,1	80,2	0,4	43,4
10	9,2	0,8	6,2	82,7	1,1	45,3
11	8,8	1,6	6,5	83,9	-0,8	50,6
12	12,4	0,4	7,5	79,7	—	67,4
13	11,4	1,8	6,2	80,5	0,1	55,6

При обработке цифровых экспериментальных данных на ЭВМ «Наири-К» найдена зависимость (рис. 1) между выходом смолы T , %, и содержанием карбонатов (по CO_2) карбонатному). Эта зависимость выражается следующим уравнением:

$$T = 36,37 + 2,33g - 0,153g^2 + 0,002g^3 \quad (r=0,76),$$

где g — содержание CO_2 карбонатного, %, r — коэффициент корреляции достоверности формулы.

Оптимум выхода смолы приходится на пробы с содержанием карбонатов 9—12 % (см. рис. 1). При меньшем содержании карбонатов ОВ более прочно связано с глинистыми минералами, в результате чего при коксовании выход смолы уменьшается. При увеличении содержания карбонатов (свыше 15 %) уменьшается обычно содержание ОВ в сланце, это приводит к более интенсивному протеканию вторичных реакций в процессе коксования, в итоге выход смолы снижается.

Следует отметить, что несмотря на колебания в выходе смолы при коксовании горючих сланцев, выход ее составляет в среднем 45 %

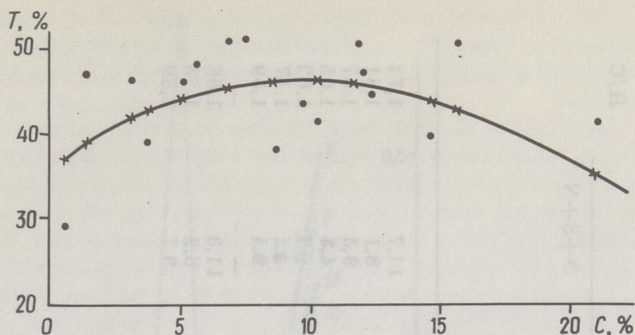


Рис. 1
Зависимость выхода смолы T от содержания в сланцах карбонатов C (по (CO_2) карбонатному)

в расчете на ОВ. Это свойство белорусских сланцев выгодно отличает их от горючих сланцев других месторождений [8].

По рис. 2 видно, что потенциальные возможности ОВ белорусских сланцев в отношении выделения смолы при их термическом разложении не проявляются полностью до температуры $520^\circ C$, определяемой ГОСТ 3168-66, который используется для технологической оценки сланцев. После $520^\circ C$ происходит образование дополнительного и для ряда проб весьма существенного количества смолы, что свойственно горючим сланцам со смешанной (глинисто-карбонатной) минеральной составляющей и должно учитываться при изыскании оптимальных способов термической переработки таких сланцев.

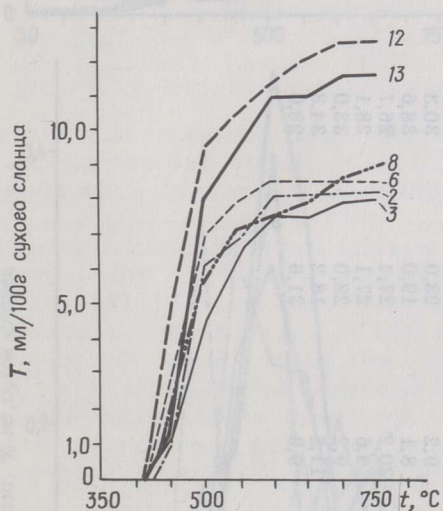


Рис. 2
Кинетика выделения смолы T при коксовании горючих сланцев Туровского месторождения. Здесь и на рис. 3 цифровые обозначения линий соответствуют номерам проб

В табл. 3 приведен групповой состав смолы, полученной при коксовании горючих сланцев Туровского месторождения. Определенной зависимости состава смолы (в пределах отдельных групп соединений) от изменения состава минеральной составляющей сланцев не наблюдается. В состав смолы входят неароматические и ароматические углеводороды и гетероатомные соединения. Среди ароматических углеводородов преобладают высококипящие соединения. В сумме неароматические и ароматические углеводороды составляют примерно 50%, а содержание гетероатомных соединений колеблется — около 30%. Часть компонентов смолы удерживается силикагелем на старте. В

Групповой и элементный составы смолы, полученной при коксовании горючих сланцев Гуровского месторождения

Проба	Групповой состав, %				Элементный состав, %				H/C
	Неароматиче-ские угле-водороды	Ароматические углеводороды		Гетероатомные соединения	Нехромото-графуемый остаток	C	H	O+S+N	
		одно-ядерные	конденси-рованные						
1	10,6	10,6	23,3	31,4	24,1	77,1	11,2	11,7	1,74
2	24,2	15,6	13,6	28,3	18,3	79,8	12,1	8,1	1,81
1	6,1	9,3	31,5	27,7	25,4	80,2	10,5	9,3	1,57
5	8,5	7,6	25,7	34,6	21,6	84,1	11,6	4,3	1,65
6	14,0	9,2	23,0	30,3	23,5	80,0	10,8	9,2	1,62
7	11,8	8,1	19,0	38,6	22,5	81,9	10,0	3,1	1,47
8	9,7	20,2	27,4	26,7	20,0	80,0	10,6	9,4	1,59
10	10,2	9,6	27,1	28,1	25,0	—	—	—	—
11	10,5	9,2	28,0	33,0	19,3	78,0	10,7	11,3	1,66
12	12,8	11,5	18,2	34,3	23,2	80,8	11,0	8,2	1,63
13	6,1	9,0	31,6	28,0	25,3	80,0	10,3	9,7	1,59

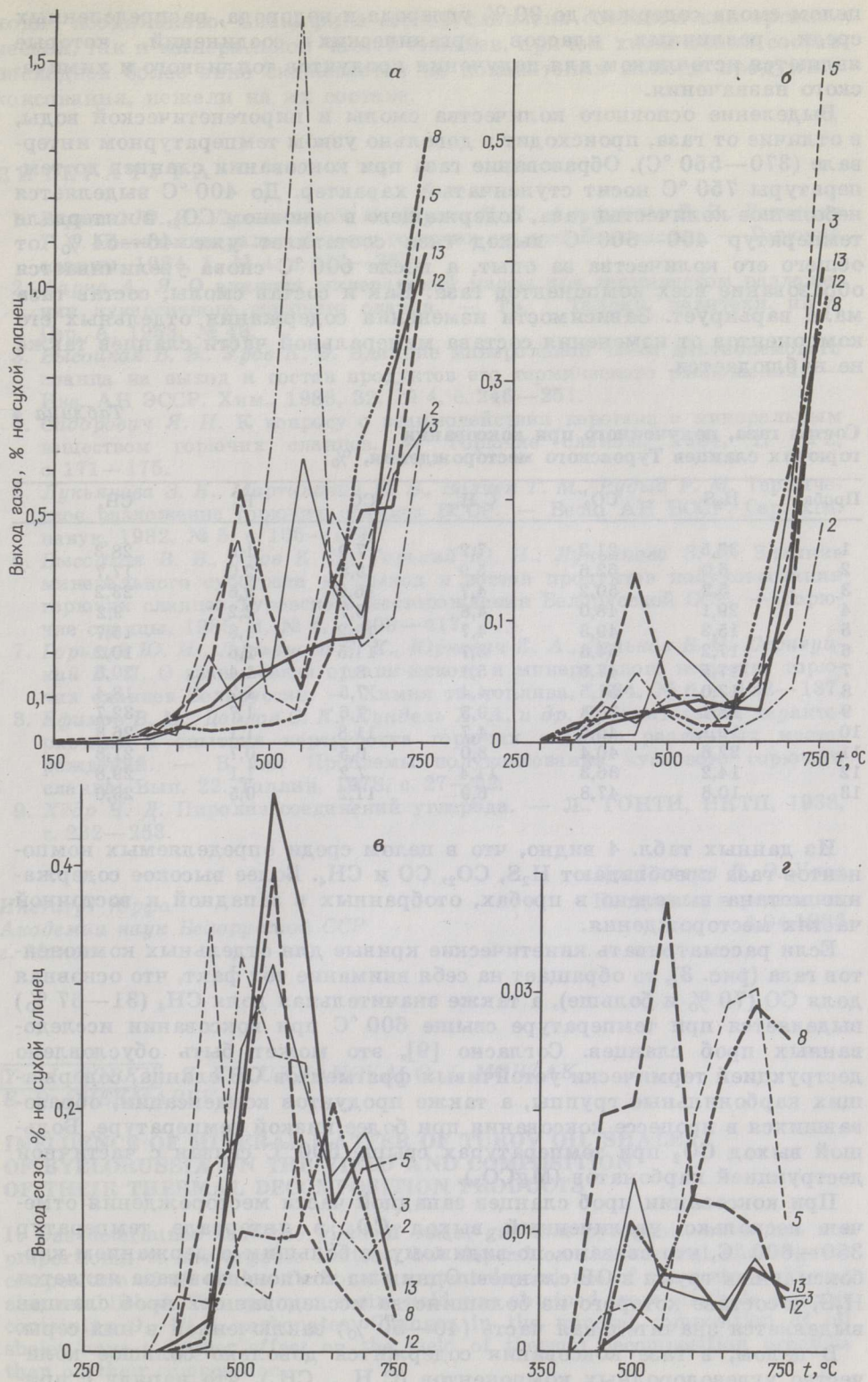


Рис. 3

Кинетика выделения CO_2 (*а*), CO (*б*), CH_4 (*в*), H_2 (*г*) при коксовании горючих сланцев Туровского месторождения

целом смола содержит до 90 % углерода и водорода, распределенных среди различных классов органических соединений, которые являются источником для получения продуктов топливного и химического назначения.

Выделение основного количества смолы и пирогенетической воды, в отличие от газа, происходит в довольно узком температурном интервале (370—550 °C). Образование газа при коксовании сланцев до температуры 750 °C носит ступенчатый характер. До 400 °C выделяется небольшое количество газа, содержащего в основном CO₂, в интервале температур 450—600 °C выход газа составляет уже 46—54 % от общего его количества за опыт, а после 600 °C снова увеличивается образование всех компонентов газа. Как и состав смолы, состав газа мало варьирует. Зависимости изменения содержания отдельных его компонентов от изменения состава минеральной части сланцев также не наблюдается.

Таблица 4

Состав газа, полученного при коксовании горючих сланцев Туровского месторождения, %

Проба	H ₂ S	CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄
1	33,5	21,2	7,2	7,9	1,9	28,3
2	6,0	62,6	5,9	5,8	2,0	17,7
3	5,2	50,2	4,7	16,0	0,6	23,2
4	29,1	48,0	4,8	6,7	2,2	9,2
5	15,3	49,3	4,7	13,2	1,8	15,7
6	17,2	54,8	3,7	11,5	2,6	10,2
7	17,5	47,3	5,1	8,1	1,4	20,6
8	17,0	51,5	4,4	7,5	1,2	18,4
9	18,1	30,4	9,5	7,6	1,7	32,7
10	10,1	45,5	4,7	11,8	1,1	26,8
11	22,6	40,4	8,0	6,5	0,7	21,8
12	14,2	36,3	11,4	7,2	1,1	29,8
13	10,6	47,8	6,9	11,2	0,5	23,0

Из данных табл. 4 видно, что в целом среди определяемых компонентов газа преобладают H₂S, CO₂, CO и CH₄. Более высокое содержание метана выявлено в пробах, отобранных в западной и восточной частях месторождения.

Если рассматривать кинетические кривые для отдельных компонентов газа (рис. 3), то обращает на себя внимание тот факт, что основная доля CO (70 % и больше), а также значительная доля CH₄ (31—67 %) выделяется при температуре свыше 600 °C при коксовании исследованных проб сланцев. Согласно [9], это может быть обусловлено деструкцией термически устойчивых фрагментов ОВ сланца, содержащих карбонильные группы, а также продуктов конденсации, образовавшихся в процессе коксования при более низкой температуре. Большой выход CO₂ при температурах свыше 600 °C связан с частичной деструкцией карбонатов (MgCO₃).

При коксовании проб сланцев западной части месторождения отмечен несколько увеличенный выход CO₂ в интервале температур 350—600 °C, что связано, по-видимому, с большим содержанием карбоксильных групп в ОВ сланцев. Одним из компонентов газа является H₂S, в составе которого из большинства исследованных проб сланцев выделяется значительная часть (40—50 %) заключенной в них серы.

В целом, в газе коксования содержится довольно большое количество углеводородных компонентов (C_nH_m, CH₄), что наряду с присутствием водорода свидетельствует о его технологической ценности.

Таким образом, показано, что процесс термического разложения исследованных проб горючих сланцев Туровского месторождения про-

ходит неодинаково. Специфика его обусловлена составом как органической, так и минеральной частей сланцев, причем химический состав последней более явно сказывается на показателях выхода продуктов коксования, нежели на их составе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горький Ю. И., Лукьянова З. К., Жуков В. К., Ануфриева Е. В., Левченко Т. С. Состав минеральной части горючих сланцев Белоруссии. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 4, с. 355—362.
2. Аарна А. Я. О влиянии минеральной массы при термическом разложении кукурситного горючего сланца. — Тр. / Таллин. политехн. ин-т; Сер. А. 1953, № 48.
3. Высоцкая В. В., Уров К. Э. Влияние минеральной части диэтиленового сланца на выход и состав продуктов его термического разложения. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 4, с. 246—251.
4. Сидорович Я. И. К вопросу о взаимодействии керогена с минеральным веществом горючих сланцев. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 2, с. 171—175.
5. Лукьянова З. К., Маргинович К. Б., Волчек Т. М., Рудый Р. М. Термическое разложение горючих сланцев БССР. — Весці АН БССР. Сер. хім. навук, 1982, № 5, с. 106—109.
6. Высоцкая В. В., Уров К. Э., Горький Ю. И., Лукьянова З. К. Влияние минерального субстрата на выход и состав продуктов полукоксования горючих сланцев Туровского месторождения Белорусской ССР. — Горючие сланцы, 1985, 2, № 4, с. 409—417.
7. Горький Ю. И., Лукьянова З. К., Юркевич Е. А., Зеньков В. С., Стригуцкий В. П. О взаимосвязи органического и минерального вещества горючих сланцев Белоруссии. — Химия тв. топлива, 1984, № 6, с. 132—137.
8. Ефимов В. М., Дойлов С. К., Кундель Х. А. и др. Сравнительная характеристика и опытная переработка горючих сланцев различных месторождений. — В кн.: Проблемы полукоксования кускового горючего сланца; Вып. 22. Таллин, 1978, с. 27—52.
9. Хёдр Ч. Д. Пиролиз соединений углерода. — Л., ГОНТИ, НКТП, 1938, с. 232—253.

Институт торфа
Академии наук Белорусской ССР
г. Минск

Представил К. Э. Уров
Поступила в редакцию
4.04.1986

Yu. I. GORKY, Z. K. LUKYANOVA, G. I. MORZAK,
E. D. CHEKMAREVA

INFLUENCE OF MINERAL MATTER OF TUROV OIL SHALES OF BYELORUSSIA ON THE YIELD AND COMPOSITION OF THEIR THERMAL DECOMPOSITION PRODUCTS

It was determined that the yield of resin, gas and pyrogenic water are not proportional to the organic content, but depend on the mineral and organic composition of oil shales. Carbonate content dependence of the resin yield was also established. The optimum resin yield was obtained from oil shale samples containing 9—12% carbonates. Changes in the mineral composition of oil shales have a higher effect on the yield of thermal decomposition products than on their composition.

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