

Ю. И. ГОРЬКИЙ, К. Б. МАРТИНОВИЧ, Г. И. МОРЗАК

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ПРИ ГИДРОТЕРМОБАРИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Процессы переработки горючих сланцев постоянно совершенствуются в направлении увеличения выхода целевых продуктов и улучшения их качественного состава. Основную трудность при этом представляет решение задачи разрушения весьма прочной связи органического вещества с минеральной составляющей, особенно характерной для горючих сланцев силикатного типа. В этом плане заслуживает внимания предварительное воздействие на исходный сланец различными химическими и физико-химическими методами, такими, как тонкое диспергирование, ультразвуковая обработка, действие центробежным полем и радиационным излучением, давшими положительный эффект при использовании их применительно к органогенным системам [1—3]. Помимо решения чисто прикладных задач, указанные методы разрушения органо-минеральных комплексов и изменения физико-химических свойств горючих сланцев дают ценную информацию о их природе [4].

Влияние предварительного термобарического воздействия в атмосфере водяного пара на физико-химические свойства, термическое разложение, выход и состав образующихся продуктов изучалось на горючих сланцах Туровского месторождения Припятского бассейна. Их органическое вещество (ОВ) образует с минеральной составляющей прочные органо-минеральные комплексы [5, 6]. В работе использовали образец описанной в [7] технологической пробы туровского горючего сланца, подготовленный по ГОСТу 16479-70. Его характеристика, % на сухое вещество: углекислоты карбонатов 3,7, золы прокаливания 78,1, условной органической массы 18,2 при влажности 4,5%. Термобарическую обработку проводили в течение 72 ч при температуре 200°C и давлении $3 \cdot 10^7$ Па, которое создавалось перегретым водяным паром. Термический анализ образцов осуществляли на дериватографе ОД-103 в интервале температур 20—980°C со скоростью 10°C/мин, навеска 500 мг (подробные результаты приведены в работе [7]). Термолиз проводили в стеклянной реторте, нагревая образец до 720°C; продукты анализировали по методике, изложенной в [8].

После термобарической обработки содержание условной органической массы в сланце снизилось до 16,65%, выход золы прокаливания возрос до 79,6%, содержание углекислоты карбонатов осталось прежним — 3,75%. Масса образца уменьшилась на 1,8%, причем 0,3% ее перешли в раствор, из них 0,1% было образовано извлекаемым из воды диэтиловым эфиром органическим веществом и 0,2% — золой прокаливания. Остальные потери обусловлены газообразованием, которое имеет место в условиях термобарической обработки. Сравнение ИК-спектров исходного и обработанного образцов свидетельствует об относительном уменьшении интенсивностей полос поглощения, характерных для карбонильных и ОН-групп глин, при значительном

увеличении интенсивности полосы поглощения, характерной для водородосвязанных гидроксильных групп (3400 см^{-1}).

Термический анализ исходного и обработанного образцов также дал различные результаты. Так, на отрезке кривой ДТГ (рис. 1), характеризующем предварительный (до 240°C) нагрев обработанного образца, где удаляется влага [9], максимум сместился в более низкотемпературную область (со 140 до 130°C), и на этой кривой нет выступа, характерного для 160°C . В интервале температур 250 — 620°C разложение ОВ обработанного сланца происходит равномернее: интенсивный процесс заканчивается при температуре около 500°C , и лишь самые термостабильные органические фрагменты разлагаются при более высокой температуре с максимумом при 565°C . Более равномерно разлагается и минеральная часть. На кривой ДТГ в этом интервале появляется один максимум при температуре 827°C , обусловленный разложением карбонатов, тогда как необработанный образец дает несколько максимумов, причем основной смещен до 810°C .

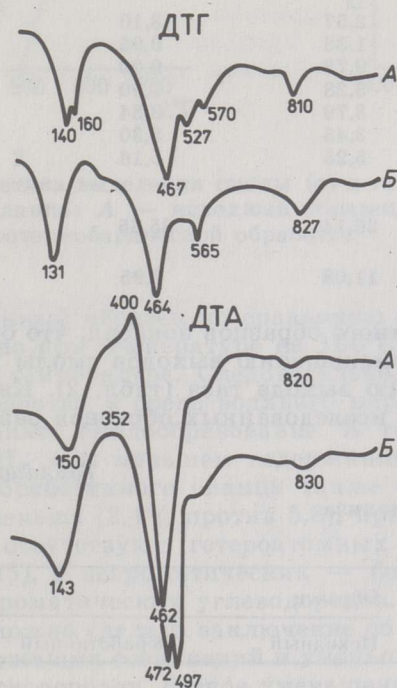


Рис. 1
Кривые ДТГ и ДТА: А — исходный горючий сланец, В — образец сланца, подвергнутой гидротермобарической обработке

На кривых ДТА обработанного образца (рис. 1) экзотермический пик с 400°C сместился до 352°C , т. е. в область более низких температур, при которых происходят такие физико-химические превращения, как перестройка структурных элементов керогена, конформационные изменения макромолекул, разрыв углерод-углеродных связей с образованием новых, газообразование. Предварительная термобарическая обработка в водной среде облегчает протекание этих процессов. Наблюдаемое для обработанного образца расщепление эндопика при 350 — 570°C , т. е. на участке кривой, характеризующей главным образом смолообразование, обусловлено, видимо, вторичными реакциями, и в частности, возможно, коксообразованием. Интересно отметить, что подобное расщепление эндопика наблюдалось и на кривых ДТА для образцов горючих сланцев с более высоким содержанием карбонатов.

Обусловленная деструкцией ОВ потеря массы в интервале температур 250—520°C у обработанного сланца меньше, равно как и общая потеря массы (табл. 1). Кажущееся повышение термической устойчивости при термобарической обработке связано с потерей наиболее подвижных фрагментов макромолекул керогена и минеральной составляющей уже в процессе обработки сланца, о чем свидетельствует повышение зольности обработанного образца, а возможно, и с коксообразованием.

Таблица 1

Результаты термического анализа образцов горючего сланца, % на сухой сланец

| Показатель | Образец | |
|---|----------|--------------|
| | Исходный | Обработанный |
| Потеря массы в температурном интервале, °С: | | |
| до 150 | 2,57 | 3,10 |
| 150—250 | 1,36 | 0,95 |
| 250—520 | 9,72 | 9,00 |
| в том числе 370—520 | 8,28 | 7,90 |
| 520—620 | 3,79 | 3,84 |
| 620—780 | 3,45 | 3,30 |
| 780—980 | 5,25 | 5,16 |
| Общая потеря массы (20—980°C) | 26,14 | 25,35 |
| Количество ОВ, разложившегося при нагревании до 520°C | 11,08 | 9,95 |

Термолиз исходного и обработанного образцов показал, что обработка горючего сланца приводит к уменьшению выходов смолы и воды разложения, а также к увеличению выхода газа (табл. 2). Кинетика газо- и смолообразования (рис. 2) исследованных образцов различна:

Таблица 2

Характеристика продуктов термолиза образцов горючего сланца

| Показатель | Образец | |
|-------------------------------|----------|--------------|
| | Исходный | Обработанный |
| Выход, % на сухой сланец: | | |
| Смола | 4,7 | 3,4 |
| Газ | 7,2 | 8,1 |
| Вода разложения | 6,2 | 5,2 |
| Полукок | 81,9 | 83,3 |
| Групповой состав смолы, %: | | |
| Углеводороды: | | |
| неароматические | 21,6 | 24,6 |
| ароматические | 33,0 | 32,8 |
| Гетероатомные соединения, | 45,0 | 41,7 |
| в том числе фенолы | 5,8 | 2,4 |
| Состав газа, %: | | |
| CO ₂ | 72,86 | 68,44 |
| H ₂ S | 1,08 | 0,98 |
| C _n H _m | 7,11 | 8,42 |
| CO | 4,57 | 9,75 |
| H ₂ | 2,15 | 2,90 |
| CH ₄ | 12,23 | 9,55 |
| d газа, г/л | 1,150 | 1,065 |

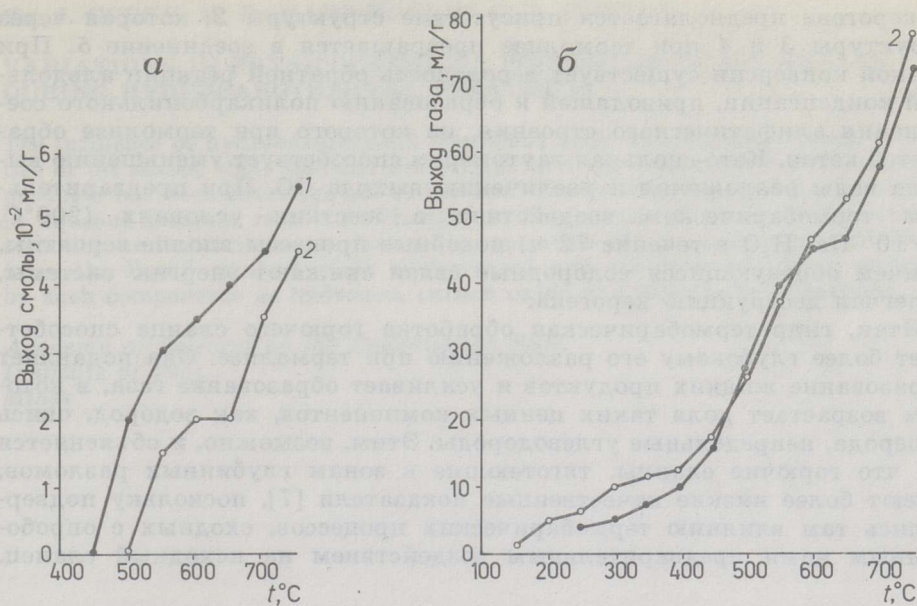
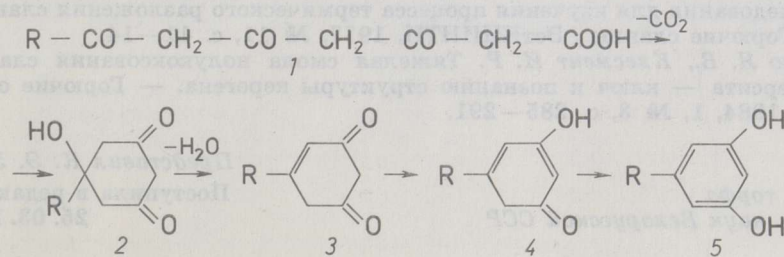


Рис. 2

Кинетика выделения смолы (а) и газа (б) при коксовании горючего сланца: А — исходный образец, В — образец, подвергнутый гидротермобарической обработке

обработанный образец по сравнению с необработанным начинает выделять газ при температуре на 100°C ниже, зато смолу — при более высокой температуре. Следовательно, предварительная термобарическая обработка в среде водяного пара способствует газообразованию и затрудняет смолообразование. К тому же газ более обогащен СО, Н₂ и С_nН_m при меньшем содержании СН₄ и СО₂. Групповой состав смолы обработанного сланца также отличен: фенолов в ней значительно меньше (2,4% против 5,8), причем двухатомные фенолы практически отсутствуют, гетероатомных соединений тоже меньше (42% против 45), а неароматических — больше. Не меняется лишь содержание ароматических углеводородов. По данным ИК- и УФ-спектроскопии можно сделать заключение об увеличении в смоле доли карбонилсодержащих соединений и уменьшении доли фенолов и непредельных углеводородов. Резкое уменьшение содержания в смоле горючего сланца, подвергнутого термобарическому воздействию, суммарных, и особенно двухатомных, фенолов скорее всего обусловлено процессами, аналогичными тем, что имеют место при водной конверсии горючих сланцев и описываются, по мнению И. Р. Клесмента, схемой, представленной в работе [10]:



В керогене предполагается присутствие структуры 2, которая через структуры 3 и 4 при термоллизе превращается в соединение 5. При водной конверсии существует вероятность обратной реакции альдольной конденсации, приводящей к образованию поликарбонильного соединения алифатического строения, из которого при термоллизе образуется кетон. Кето-енольная таутомерия способствует уменьшению выхода воды разложения и увеличению выхода CO. При предварительном термобарическом воздействии в жестких условиях (200°C, $3 \cdot 10^7$ Па, H₂O в течение 72 ч) подобные процессы вполне вероятны, причем образующиеся водородные связи снижают энергию системы, облегчая деструкцию керогена.

Итак, гидротермобарическая обработка горючего сланца способствует более глубокому его разложению при термоллизе. Она подавляет образование жидких продуктов и усиливает образование газа, в котором возрастает доля таких ценных компонентов, как водород, окись углерода, непредельные углеводороды. Этим, возможно, и объясняется то, что горючие сланцы, тяготеющие к зонам глубинных разломов, имеют более низкие качественные показатели [7], поскольку подвергались там влиянию термобарических процессов, сходных с опробованным нами предварительным воздействием на исходный сланец.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mraz T., Du Bow J., Rajeshwar K. Acoustic wave gation in oil shale. — Fuel, 1983, 62, N 10, p. 1215—1221.
2. Елусеев В. С., Чайка В. П. Влияние ультразвуковой обработки на нефтяные асфальтены. — Докл. АН ТаджССР, 1983, 26, с. 367—369.
3. Radiation pretreatment of cellulose for energy production / Dela Rosa A. M., Dela Mines A. S., Banzon R. — Radiat. Phys. and Chem., 1983, 22, N 3—5; Radiat. Process. Trans. 4th Intern. Meet., Dubrovnik, 4—8 Oct., 1982, p. 861—867. — РЖХим. ЗП1, 1984.
4. Дубовик В. И., Носов Г. И., Четверикова О. П. Преобразование органического вещества пород при экспериментальном термобарическом воздействии. — Химия тв. топлива, 1976, № 5, с. 94—101.
5. Горький Ю. И., Лукьянова З. К., Макеева Г. П., Юркевич Е. А. Особенности состава и свойств органической и минеральной частей горючих сланцев Туровского месторождения БССР. — Химия тв. топлива, 1983, № 6, с. 17—22.
6. Горький Ю. И., Лукьянова З. К., Юркевич Е. А. и др. О взаимосвязи органического и минерального вещества горючих сланцев Белоруссии. — Химия тв. топлива, 1984, № 6, с. 132—137.
7. Горький Ю. И., Лукьянова З. К., Стельмах Г. П., Яременко И. А. Проблемы комплексного использования горючих сланцев Белорусской ССР. — Минск, 1983.
8. Маргинович К. В., Юркевич Е. А., Лукьянова З. К. и др. Состав и свойства смолы термического разложения горючих сланцев БССР. — Весці АН БССР, сер. хім. навук, 1983, № 1, с. 3—6.
9. Кундель Х. А., Айтсен Э. Э. Применение дериватографического метода исследования для изучения процесса термического разложения сланцев. — Горючие сланцы / ЭстНИИТИ, 1977, № 11, с. 11—14.
10. Арро Я. В., Клесмент И. Р. Тяжелая смола полукоксования сланца-кукерсита — ключ к познанию структуры керогена. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 3, с. 285—291.

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию
25. 03. 1985

Институт торфа
Академии наук Белорусской ССР
г. Минск

VARIATIONS IN PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF OIL SHALES DURING HYDROBAROTHERMAL TREATMENT

The influence of hydrobarothermal treatment upon the physicochemical properties of oil shales, their thermal destruction and the composition of thermolysis products has been investigated. It has been shown that barothermal treatment in aqueous medium results in changes in the nature of oil shale thermal destruction and contributes to faster decomposition of the organic matter. Moreover, the liquid product yield is decreased and the isolated gas is enriched by such components as hydrogen, carbon oxide and infinite hydrocarbons.

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