

https://doi.org/10.3176/oil.1992.4.03

УДК 662.742.665.6.03257

Я. И. СИДОРОВИЧ, Е. В. МАРТЫНЕЦ

ЛЕТУЧИЕ ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Ya. SIDOROVICH, Ye. MARTYNETS

VOLATILE SUBSTANCES OF COMBUSTIBLE SHALES

Действующая методика определения летучих веществ распространяется на топлива с зольностью менее 10,0 % [1]. Учитывая важность этого показателя для технологических расчетов, следует, очевидно, усовершенствовать действующую или разработать новую методику определения летучих веществ в расчете на ОВ для любых видов твердых топлив, включая и многозольные.

Под термином «горючие сланцы» понимаются горные породы, содержащие более 8,0 % органического вещества (ОВ) произвольной степени метаморфизма с зольностью более 50,0 % [2, 3].

Существует класс твердых топлив (горючие сланцы), характеризующихся плохой обогатимостью, из которых, за редким исключением, невозможно получить концентраты с малой зольностью.

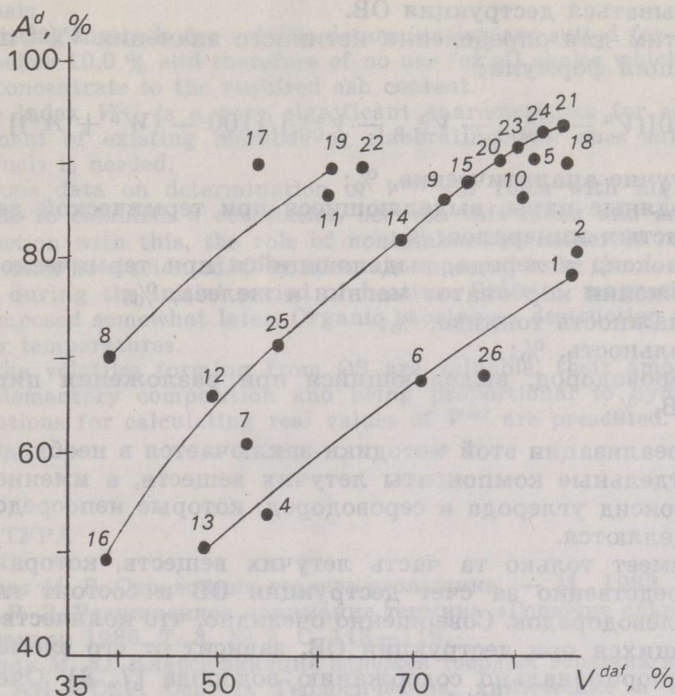
Зависимость образования летучих, в расчете на ОВ, от зольности топлива (данные [4], с 18—77)

Dependence between the formation of volatiles, OS basis, and ash content

Топливо Fuel	A^d , %	V^{daf} , %	Топливо Fuel	A^d , %	V^{daf} , %
1. Диктионемовый сланец	78,89	85,38	14. Углистый сланец ЦОФ: Червоноград Шахта «Великомостовская» № 6:	82,42	67,70
2. Вымьский сланец (Коми АССР)	81,70	85,79	15. Углистый сланец	87,92	75,40
3. Сланец месторождения Белая Глинка (Воронежская обл.)	77,00	100,30	16. Уголь	49,52	37,90
4. Подмосковский уголь	54,59	55,06	17. Донецкий бассейн, шахта им. газеты «Известия»	89,93	53,37
5. Углистый сланец, общая проба (Донецкий бассейн)	91,21	81,20	Углистый сланец шахты:		
Уголь ЦОФ, шахта:			18. «Краснолучская»	90,36	77,58
6. «Киевская»			19. им. 60-летия ВССР	89,42	61,37
7. «Кальмиусская»			20. «Миусинская»	90,36	77,58
Углистый сланец ЦОФ, шахта:			21. «Знамя коммунизма»	93,22	84,12
8. «Пролетарская»	70,13	31,54	22. «Хрустальная»	89,04	64,26
9. «Украина»	87,14	72,20	23. «Краснокутская»	91,43	80,41
10. «Россия»	87,92	80,41	24. «Штеровская»	93,81	83,74
11. «Павлоградская»	86,62	60,93	25. Сланцы Кендерлыкского месторождения (Узбекистан)	71,20	55,90
Уголь шахты:			26. Сланец-кукерсит (Эстония)	68,00	69,50
12. № 4 «Нововолынская»	66,05	48,95			
13. им. Лопатина	50,56	48,61			

Статистические данные [4—6] свидетельствуют о том, что горючие сланцы обычно характеризуются высокими значениями летучих в расчете на ОВ, достигающими 80—90 %, в некоторых случаях имеют абсурдные значения — более 100 %.

Обобщение данных по определению V^{daf} многозольных топлив позволило установить ее корреляцию с зольностью A^d . При этом прослеживается довольно четкая зависимость V^{daf} от величины зольности (рисунок).



Зависимость количества летучих на ОВ от величины зольности топлива

В связи с этим важно выяснить, какие из минералов негорючей части являются основными донорами летучих веществ, другими словами, какие разлагаются ниже температуры 1133 К с образованием газообразных продуктов.

Глинистыми минералами, наиболее часто встречающимися в минеральном веществе, являются: каолинит, гидрослюда и монтмориллонит. Они являются основными источниками водяных паров. Выделение водяных паров происходит в два этапа. На первом этапе, при температуре 383—393 К, выделяется вода, которая содержится в межпакетном пространстве минералов и удерживается адсорбционными силами. Такие минералы, как монтмориллонит, характеризующиеся подвижностью пакетов кристаллической решетки, могут выделять до 25,0 % воды от собственной массы. На втором этапе, при 833 К, выделяется химически связанная вода, которая входит в структуру минералов.

Из карбонатов поставщиками газовой фазы (CO_2) летучих веществ при этих температурах являются лишь сидерит (FeCO_3), разлагающийся при 693—773 К, и магнезит (MgCO_3), разлагающийся при 813—923 К, а также пирит (FeS_2), разлагающийся при 653—773 К с образованием H_2S .

Это подтверждают и данные о составе газов термической декрипации углистых сланцев ПО «Донбассантрацит» при 473 и 843 К, а именно, % (об.): $N_2 + H_2$ 0,265; CO_2 0,935; H_2S 0,29; H_2O 98,5 и $N_2 + H_2$ 0,172; CO_2 29,55; H_2S 0,32; H_2O 73,78; CH_4 1,18.

Таким образом, судя по составу летучих веществ можно утверждать, что при этих двух температурах в основном присутствуют продукты разложения минерального вещества, они в решающей степени влияют на состав летучих веществ и лишь при более высоких температурах начинает сказываться деструкция ОВ.

В связи с этим для определения истинного значения V^{daf} предлагается следующая формула:

$$V^{daf} = 100[(V^a - V_{H_2O}^a - V_{H_2S}^a - V_{CO_2}^a) / [100 - (W^a + A^d)]] \quad (1)$$

где V^a — летучие аналитические, %;

$V_{H_2O}^a$ — водяные пары, выделяющиеся при термической деструкции глинистых минералов, %;

$V_{CO_2}^a$ — диоксид углерода, выделяющийся при термическом разложении карбонатов магния и железа, %;

W^a — влажность топлива, %;

A^d — зольность, %;

$V_{H_2S}^a$ — сероводород, выделяющийся при разложении пирита и ОВ, %.

Трудность реализации этой методики заключается в необходимости определять отдельные компоненты летучих веществ, а именно водяные пары, диоксид углерода и сероводород, которые непосредственно из ОВ не выделяются.

Ценность имеет только та часть летучих веществ, которая образуется непосредственно за счет деструкции ОВ и состоит главным образом из углеводородов. Совершенно очевидно, что количество летучих, образующихся при деструкции ОВ, зависит от его элементного состава и пропорционально содержанию водорода [7, 8]. Очевидно, что при малых значениях H^{daf} (4,0—9,5 %), что характерно для горючих сланцев, нельзя ожидать столь высоких значений V^{daf} .

Как оказалось, существует другой путь определения V^{daf} , базирующийся на элементном составе. Термическая деструкция ОВ приводит к образованию низкомолекулярных углеводородов, среднестатистическая ячейка которых соответствует стехиометрическому соотношению $CH_{1,7}$ с амплитудой колебания $CH_{1,5}$ — $CH_{1,9}$. Это дает возможность определить углеводородный компонент летучих, а также вычислить количество диоксида углерода и сероводорода, получаемых при разложении ОВ, по представленной ниже формуле. При этом предполагается, что водород расходуется главным образом на образование углеводородов и сероводорода, а кислород — на образование диоксида углерода:

$$V^{daf} = (1 - A^d/100)(7,0H^{daf} + 0,37O^{daf} + 1,10S^{daf})$$

где H^{daf} , O^{daf} , S^{daf} — элементный состав ОВ, %.

Таким образом, пользуясь данными об элементном составе, можно вычислить количество летучих, непосредственно образующихся при разложении ОВ.

Ya. SIDOROVICH, Ye. MARTYNETS

VOLATILE SUBSTANCES OF COMBUSTIBLE SHALES

Summary

All varieties of organic-mineral rocks with organic substances (OS) content more than 8.0 % and ash content over 50.0 % are regarded as combustible shales. They are usually characterized by high values of volatiles (V^{daf}) — 80.0—90.0 % on OS basis.

The existing methods for volatile determination are suited for fuels with ash content below 10.0 % and therefore of no use for oil shales which as a rule are hard to concentrate to the required ash content.

As the index V^{daf} is a very significant characteristics for solid fuels, the improvement of existing methods or elaborating new ones suitable for any type of fuels is needed.

Numerous data on determination of V^{daf} for fuels with high ash content allowed us to establish a correlation between this index and ash content A^d . In connection with this, the role of noncombustible minerals in formation of volatiles must be elucidated. Clay minerals appeared to be the donors of gaseous volatiles during the initial period of heating. Siderite, magnesite, and pyrite are decomposed somewhat later. Organic substances destruction will take place at higher temperatures.

Only the volatiles forming from OS are valuable, their amount depending on OS elementary composition and being proportional to hydrogen content. The equations for calculating real values of V^{daf} are presented.

ЛИТЕРАТУРА

1. Миронов М. Г. Справочник геолога-угольщика. — М., 1982.
2. Вески Р. Э. Расширенное понимание термина «Горючие сланцы» // Горючие сланцы. 1986. Т. 3, № 2. С. 113—119.
3. Федущак М. Ю. Классификация залежей твердых горючих ископаемых // Докл. АН УССР. Сер. Б. Геологические, химические и биологические науки. 1984. № 10. С. 26—29.
4. Скляр М. Г., Тютюнников Ю. В. Химия твердых горючих ископаемых. — Киев, 1985.
5. Добрянский А. Ф. Горючие сланцы СССР. — Л., 1947.
6. Зеленин Н. И., Озеров Н. М. Справочник по горючим сланцам. — Л., 1983.
7. Сидорович Я. И. К вопросу о взаимодействии керогена и минерального вещества горючих сланцев // Горючие сланцы. 1984. Т. 1, № 2. С. 171—174.
8. Гринчак М. Б., Кирьянен Н. Р., Уров К. Э., Сумберг А. И. Зависимость выхода смолы полукоксования из горючих сланцев от состава керогена // Там же. 1987. Т. 4, № 3. С. 252—256.

Представил Ю. Тедер

Поступила в редакцию 15. 07. 91

Институт геологии и геохимии
горючих ископаемых
Украинской академии наук
г. Львов, Украина

Ukrainian Academy of Sciences,
Institute of Geology and Geochemistry
of Combustible Fuels
Lvov, Ukraine

Presented by J. Teder
Received 15 July, 1991