

ИССЛЕДОВАНИЕ СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Хасанов Элёржон Эркинжон ўгли

Магистрант 2-го курса факультета нефти и газа Ташкентского Государственного Технического Университета, кафедра «Объекты нефти-газопереработки»

Эшмухамедов Мурад Азимович

Ташкентский Государственный Технический Университет, факультет нефти и газа, доцент кафедры «Объекты нефти-газопереработки»

Аннотация: Статья посвящена изучению фазового состава горючих сланцев Ленинградского месторождения и его изменениям при пиролизе. Рассмотрены выход газовой фазы, материальный баланс процесса пиролиза горючих сланцев в атмосфере азота при температуре 200-1000 °С, изменения пористости горючего сланца в атмосферах азота и воздуха при 25-900 °С.

Ключевые слова: горючий сланец, брикеты, прочностные характеристики, компонентный состав, пиролиз.

На территории Республики Узбекистан имеются огромные запасы горючих сланцев, далее (ГС) - 47,0 миллиардов тонн. Главные месторождения горючих сланцев располагаются в пустыне Кызылкум и в Байсунских горах: Байсунское (Сурхандарьинская область), Сангрунтауское (Навоийская область) и Уртабулакское (Бухарская область). Только в Кызылкумском бассейне находятся месторождения с прогнозными запасами горючих сланцев в количестве 24,6 миллиарда тонн. На месторождениях Байсун, Сангрунтау, Актау, Учкыр-Кульбешкак, Уртабулак запасы горючих сланцев составляют около 1,0 миллиарда тонн. Образование большого количества золы является главной проблемой при решении задач переработки и использования горючих сланцев. Данная проблема получает совершенно иное освещение, если минеральную часть сланцев рассматривать как комплексное органоминеральное сырье, в котором минеральное вещество сланцев является таким же сырьем, как и органическое. С этой целью требуется детальное изучение физико-химических свойств горючих сланцев и поведения органической и минеральной части сланцев при термической обработке. Определено, что основными минералами горючих сланцев являются: кальцит – 28 %, кварц – 25 %, иллит – 17 % и микроклин – 11 %. Установлено, что изменение пористости происходит в четыре этапа: I этап – 25-200 °С; II – 200-400 °С; III – 400-600 °С; IV – 600-900 °С. Составлен материальный баланс процесса пиролиза горючего сланца в

трубчатой печи ПТК-1,2-40 в атмосфере азота при температурах опыта 200, 400, 600, 800 и 1000 °С.

В последнее десятилетие резко возрос интерес к переработке сланцев и их отходам. Горючие сланцы представляют собой комплексное низкосортное сырье, содержащее до 50 % минеральной части. Продукты, получаемые при переработке горючего сланца, – сланцевая смола, генераторный газ, полукокс, кокс, фенольная вода, твердозольный остаток. Сланцевая смола также подвергается термической переработке с получением топочного масла, бензина, печного топлива, масла для пропитки древесины, битумов, электродного кокса и сланцевого мазута. Генераторный газ можно использовать в качестве газообразного топлива.

В составе твердозольного остатка имеются свободные оксиды CaO и MgO, а также гидратирующиеся силикаты, алюминаты и ферриты кальция. Например, зола ленинградских сланцев Прибалтийского бассейна содержит около 36 % CaO, из них до 20 % приходится на долю свободного оксида. Основным компонентом сланцевой золы является шлаковое стекло SiO₂. Сочетание алюминатного шлакового стекла, переменного количества свободной извести и ангидрида железа позволяют рассматривать сланцевую золу как естественное сульфатно-шлаковое вяжущее, которое можно использовать в производстве стройматериалов – цементов, в строительстве дорог и сельском хозяйстве для нейтрализации кислотных почв. Для оценки возможности использования продуктов переработки горючих сланцев необходимо детальное изучение процессов, происходящих с горючим сланцем во время термообработки.

Объектом исследования выбран горючий сланец Прибалтийского бассейна Ленинградского месторождения, предоставленный ОАО «Завод Сланцы». Сланцевую мелочь классифицировали на гранулометрическом классификаторе AS Control. Брикеты изготавливали на лабораторном гидравлическом прессе ПВЛ из сланца фракции 2 мм – 125 мкм и < 125 мкм при давлении 10 и 15 МПа. Воздействие температуры на физико-химические превращения сланцевых брикетов изучали в трубчатых печах ПТ-1,2-40 с неконтролируемой атмосферой и ПТК-1,2-40 с контролируемой (азотной) атмосферой (температура 400, 600, 800 и 1000 °С). Масса образца 3 г, время выдержки при заданных температурах 50 мин. Изменение массы горючего сланца при термической обработке исследовали в комплексной калориметрической лаборатории «Setaram Instrumentation» в интервале температур 25-950 °С при скорости нагрева навески 18 °С/мин. Выход летучих компонентов и мелкой пыли при термической обработке в трубчатой печи ПТК-1,2-40 с контролируемой (азотной) атмосферой (температура 400, 600, 800, 950 °С) осуществляли путем пропускания отходящих

газов через водный раствор. Изменение состава раствора после улавливания компонентов контролировали при помощи стандартного рН-метра.

В ходе исследований изучали фазовый состав горючих сланцев, материальный баланс процесса пиролиза горючих сланцев в трубчатой печи ПТК-1,2-40 в атмосфере азота при температурах 200, 400, 600, 800 и 1000 °С, изменения пористости горючего сланца при пиролизе в атмосферах азота и воздуха (25-900 °С), выход летучих веществ из полупродуктов пиролиза в интервале температур 25-1000 °С. В качестве полупродуктов процесса пиролиза горючих сланцев подразумеваются вещества, полученные при температурах 200, 400, 600, 800 и 1000 °С в атмосфере азота.

Фазовый состав горючих сланцев изучали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6, оснащенный рентгеновской трубкой с кобальтовым анодом и вторичным графитовым монохроматором. Дифрактограммы проб обрабатывали при помощи программного пакета PDWin-4 и международной картотеки JCPDS. Количественное определение фаз проводили методом Ритвельда. Изучение изменения пористости горючих сланцев при пиролизе в атмосфере азота и воздуха (в температурном интервале 25-900 °С) осуществлялось пикнометрическим методом, измельчение элементного и компонентного составов минеральной части горючего сланца – на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре Epsilon-3 PANalitical, полуколичественный анализ проводили с помощью программы Omnia. Химический состав воды определяли на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре Epsilon-3 PANalitical. Влажность образца определяли в сушильном шкафу SNOL 420-300 LFNE по ГОСТ 11014–2001 «Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренные методы определения влаги». Зольность горючих сланцев определяли после термической обработки в печи ПМ-1,0-7 по ГОСТ 11022–95 «Топливо твердое минеральное. Определение зольности». В ходе исследований были изучены физические свойства горючих сланцев (влажность, зольность, действительная и кажущаяся плотность, пористость); компонентный состав минеральной части горючего сланца; установлено изменение массы горючего сланца при термической обработке в интервале температур 50-1000 °С, зависимость пористости горючего сланца от температуры.

Результаты экспериментального определения физических свойств горючих сланцев представлены в табл.1.

Компонентный состав минеральной части горючего сланца Ленинградского месторождения, следующий:

Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %
Al ₂ O ₃	7,691	MnO	0,106
SiO ₂	30,220	Fe ₂ O ₃	10,258
P ₂ O ₅	0,470	Br	0,191
SO ₃	4,499	CaO	36,946
K ₂ O	7,147	TiO ₂	1,318
MgO	0,981		

Таблица 1

Физические свойства горючих сланцев

Свойство	Месторождение	
	Ленинградское	Эстонское
Влажность, %	11,6	10,2
Зольность, %	50,5	47
Кажущаяся плотность, кг/м ³	1243	1476
Действительная плотность, кг/м ³	1643	1908
Пористость, %	24	23

Результаты экспериментальных исследований по определению потери массы сланца при термическом воздействии в интервале температур 50-1000 °С приведены на рис.1. Установлено, что изменение массы сланца происходит в пять этапов. Температурному интервалу 50-370 °С соответствует выделение газообразных веществ, в основном диоксида углерода и сероводорода. При 270-290 °С начинается активное выделение так называемой пирогенной воды. При 370-500 °С появляется смола. Часть сланца, оставшаяся до сих пор твердой, при температуре 350-380 °С переходит в полужидкое состояние. При дальнейшем нагревании (выше 550 °С) выделяется небольшое количество газа, так как запасы водорода и кислорода в полукоксе невелики.

Смола почти не выделяется. На участке III выход газовой фазы незначительный. Далее в температурном интервале 700-800 °С наблюдается активное разложение доломита (CaMg(CO₃)₂), содержание которого в минеральной части сланца может достигать 50 %. Результаты исследования изменения пористости горючего сланца от температуры иллюстрирует рис.2. Видно, что изменение пористости горючего сланца в атмосфере азота и воздуха происходит в четыре этапа. На первом этапе (25-200 °С) пористость увеличивается за счет выделения воды, углекислого газа и сероводорода, на втором этапе (200-400 °С) пористость уменьшается. Это связано с битумизацией горючего сланца. На третьем и четвертом участках (400-600 и 600-900 °С)

происходит увеличение пористости, связанное с реакциями процесса полукоксования и разложением карбонатных минералов. Уменьшение pH объясняется тем, что при нагреве горючих сланцев до 200-300 °С происходит выделение CO, CO₂, H₂S, SO₂. При дальнейшем нагреве сланца до 400-500 °С, когда начинается активное испарение смолы, содержащей до 25 % фенолов, активно выделяются CO, CO₂.

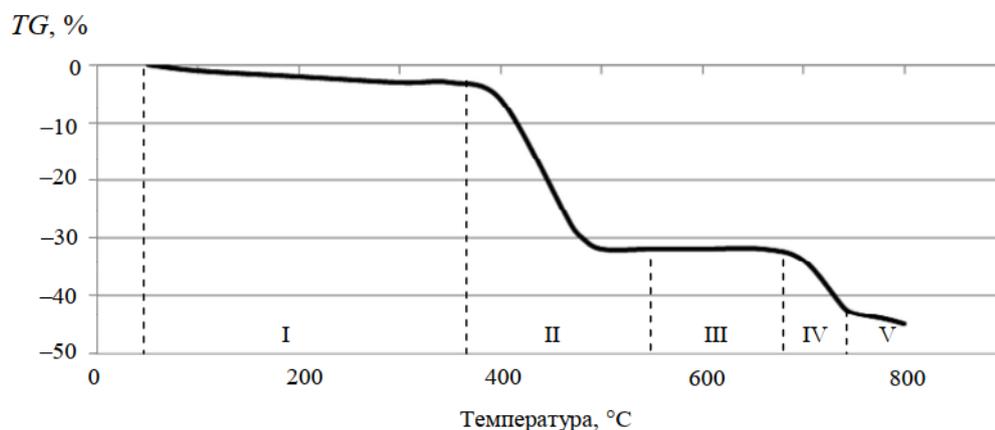


Рис.1. Изменение массы горючего сланца от температуры

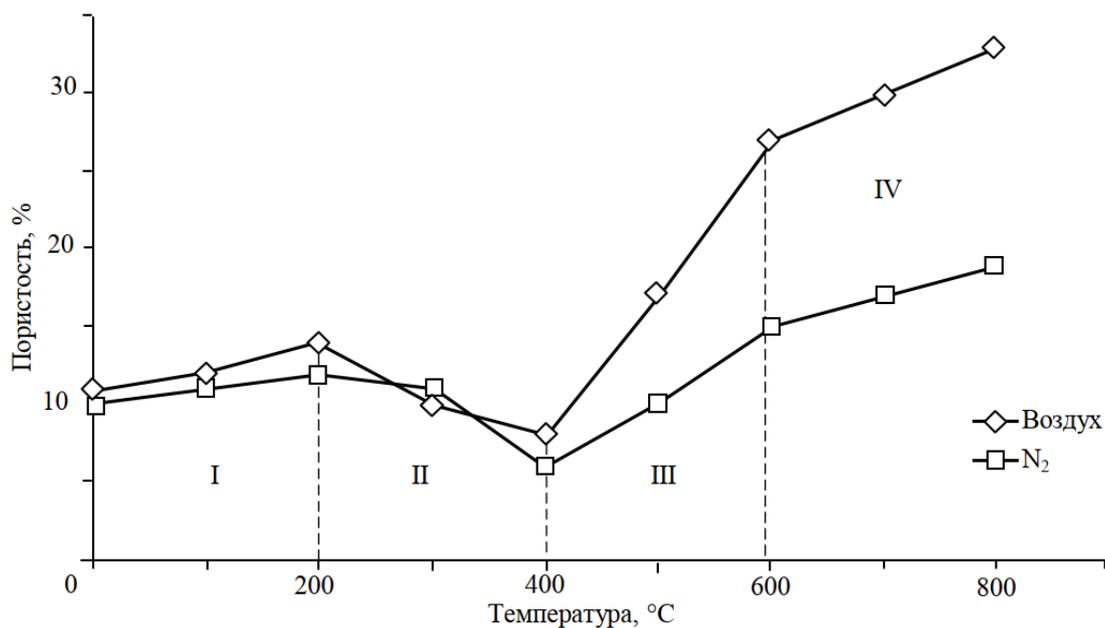


Рис.2. Изменение пористости горючего сланца в атмосфере азота и воздуха

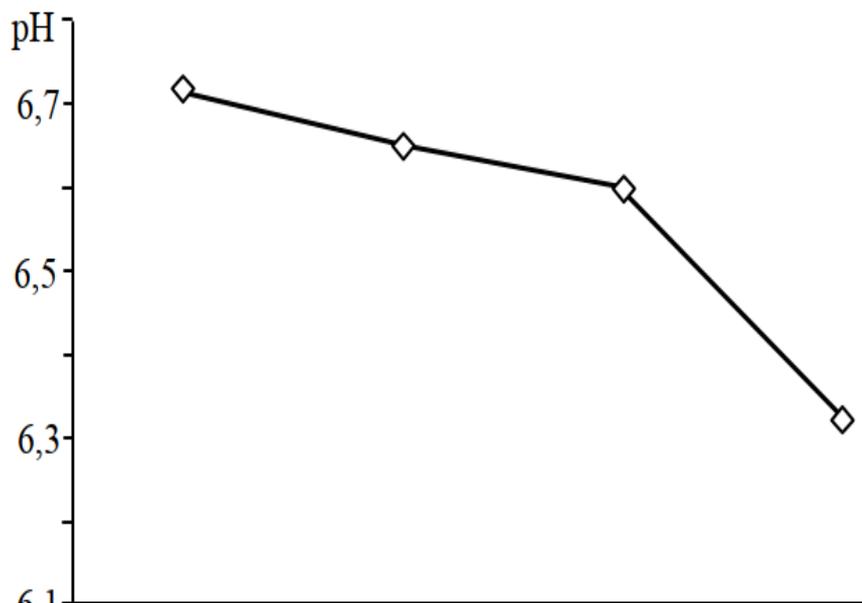


Рис.3. Влияние температуры термической обработки сланца на изменение pH водной среды

При температуре 500-600 °С выделение газа снижается, так как уменьшается содержание водорода и кислорода в образующемся полукоксе. Далее, при температуре выше 700-800 °С, в результате активного разложения карбонатов, содержащихся в минеральной части сланца, начинается выделение диоксида углерода. С увеличением температуры нагрева pH водного раствора снижается с 6,72 до 6,31 (рис.3).

Выполненный анализ полученного водного раствора показал, что в нем присутствуют такие компоненты, как Br, P₂O₅, SO₃ (рис.4), а также в виде взвеси – Al₂O₃, SiO₂, CuO, ZnO, MgO. Анализ pH водного раствора после термической обработки в трубчатой печи показал, что и в ней присутствуют компоненты Br, P₂O₅, SO₃.

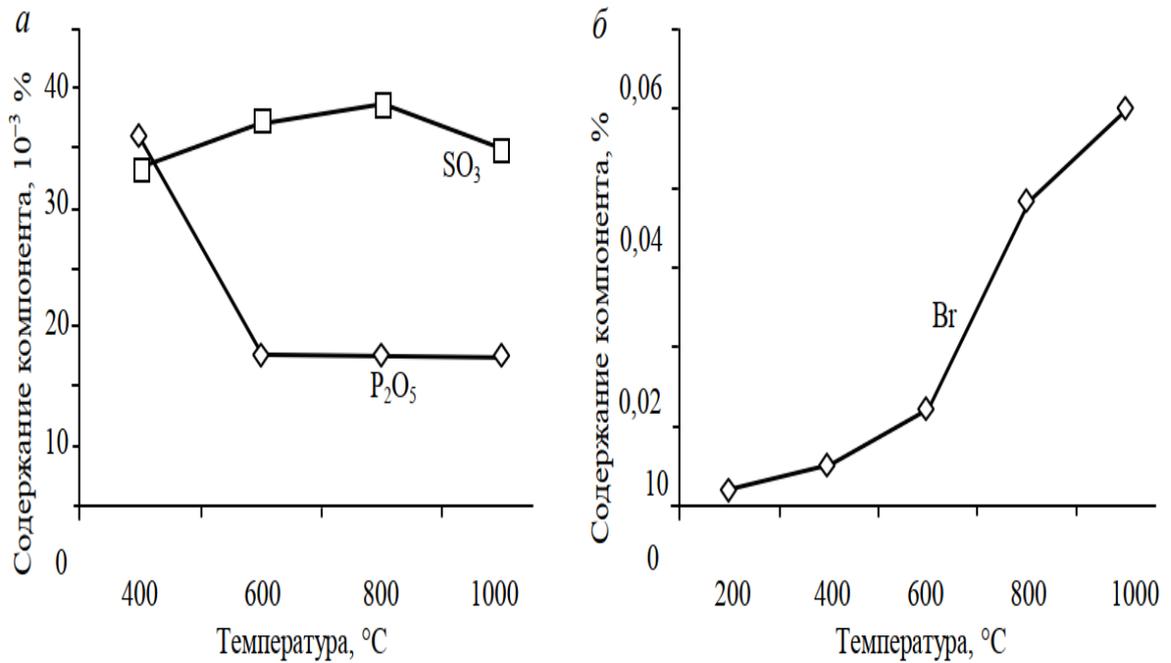
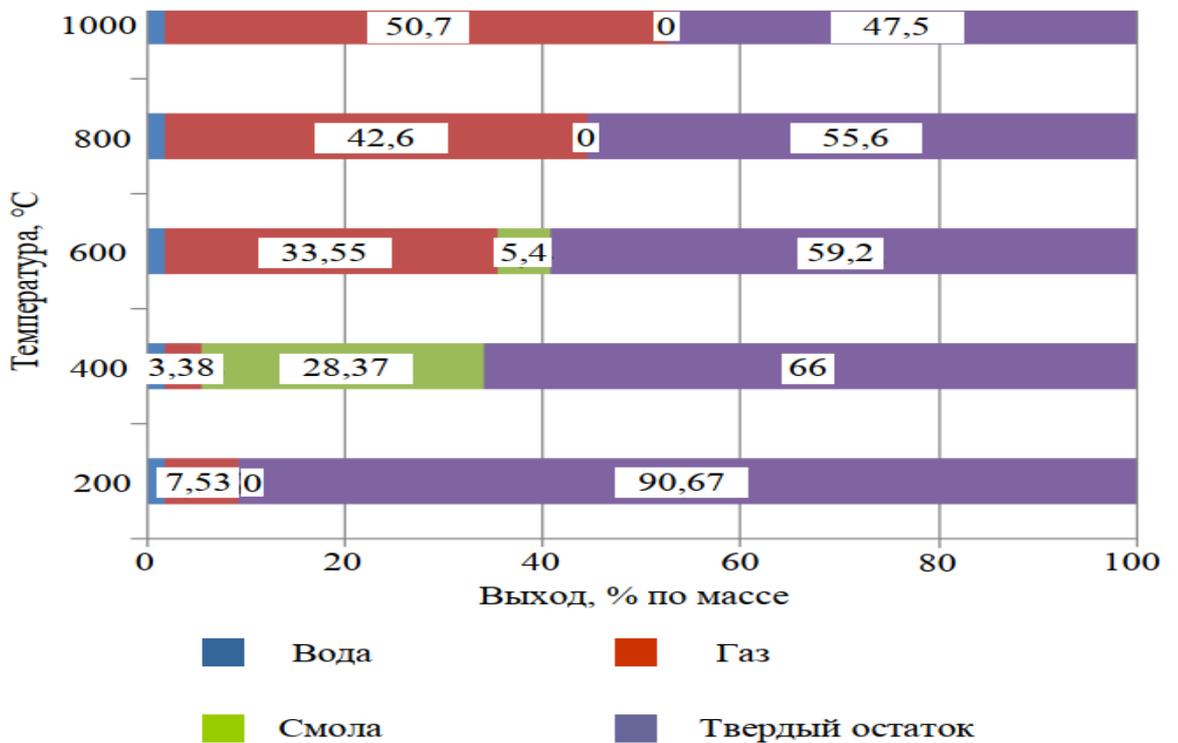


Рис.4. Изменение содержания в анализируемой воде: а – SO₃; б – Br



Результаты определения материального баланса термической деструкции горючего сланца при температурах 200, 400, 600, 800 и 1000 °C (в азотной атмосфере) в трубчатой печи ПТК-1,4-40 приведены на рис.5. На представленной зависимости выхода газовой фазы от температуры видно, что при 400 °C наблюдается уменьшение выхода газовой фазы, это связано с битумизацией сланца, которая проходит в температурном интервале 300-400 °C. В работе

определен фазовый состав горючего сланца до и после термической обработки при температуре 800 °С в атмосфере азота. Результаты экспериментальных исследований по определению фазового состава исходного горючего сланца и после термической обработки в атмосфере азота при температуре 800 °С представлены на рис.6 и 7 и в табл.2 и 3. Исследования проводились с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-6, оснащенного рентгеновской трубкой с кобальтовым анодом и вторичным графитовым монохроматором.

По увеличившемуся количеству пиков на дифрактограмме горючего сланца после термообработки (рис.7) можно судить о расширении минеральных составляющих горючего сланца после его термической переработки при температуре 800 °С. Из табл.2 видно, что в составе горючего сланца преобладают такие минералы, как кальцит (CaCO_3) – 28 %, кварц (SiO_2) – 25 %, иллит ($(\text{K}_{0,75}(\text{H}_3\text{O})_{0,25})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}((\text{H}_2\text{O})_{0,75} \times (\text{OH})_{0,25})_2$) – 17 % и микроклин ($\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_3]$) – 11 %.

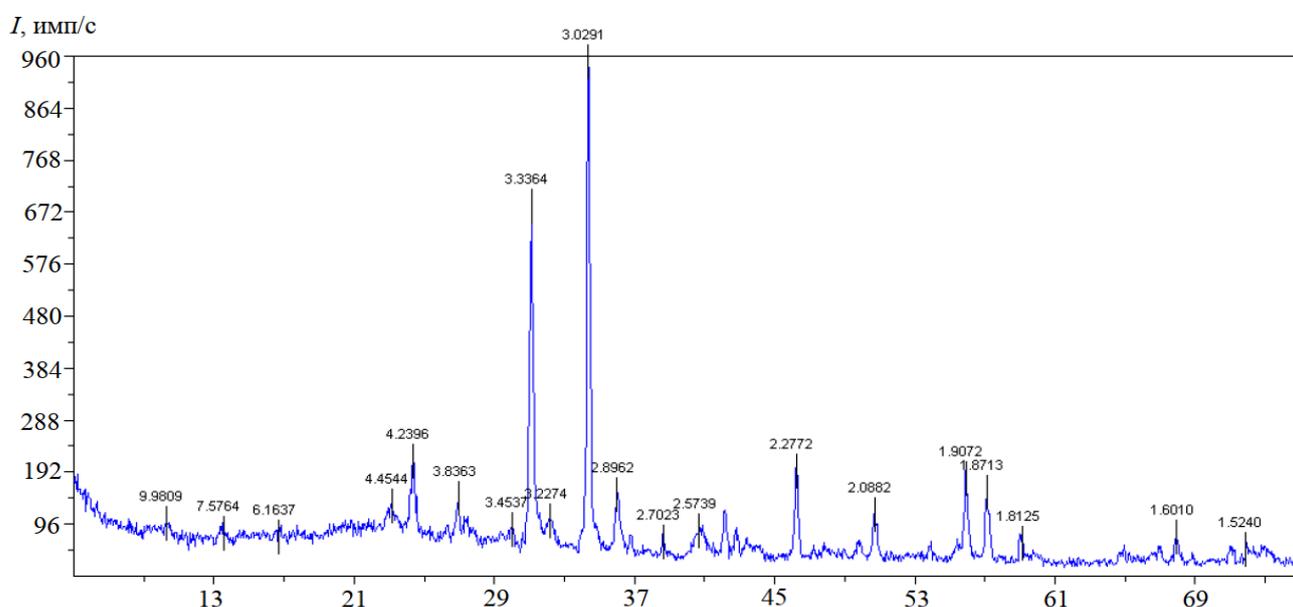


Рис.6. Дифрактограмма исходного сланца

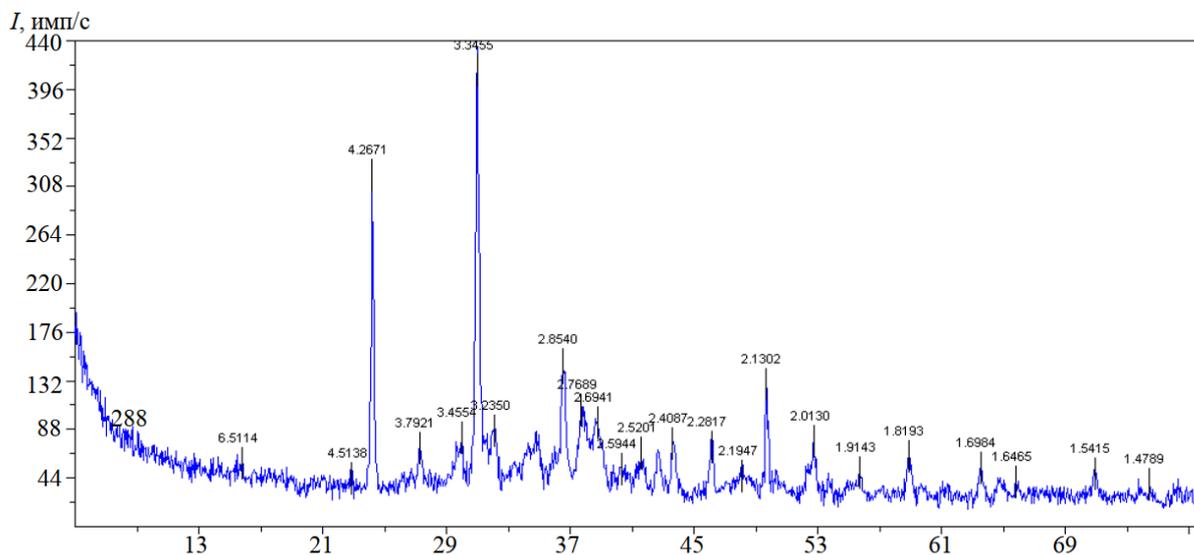


Рис. 7. Дифрактограмма горячего сланца после термообработки при 800 °С в атмосфере азота

Таблица 2

Результаты количественного рентгенофазового анализа горячего сланца Ленинградского месторождения

Фазовый состав		Содержание, % по массе
Минерал	Формула	
Кальцит	CaCO ₃	28±4
Кварц	SiO ₂	25±4
Микроклин	K[AlSi ₃ O ₃]	11±3
Иллит	(K _{0,75} (H ₃ O) _{0,25})Al ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ ((H ₂ O) _{0,75} (OH) _{0,25}) ₂	17±6
Хлорит	(MgFe) ₃ (SiAl) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · (MgFe) ₃ (OH) ₆	2±1
Доломит	(CaMg)(CO ₃) ₂	6±3
Пирит	FeS ₂	2±1
Гетит	FeO(OH)	2±1
Гипс	CaSO ₄ ·2H ₂ O	2±1
Органическое вещество		5±3

Таблица

Результаты количественного рентгенофазового анализа горячего сланца после термической обработки при 800 °С в атмосфере азота

Фазовый состав		Содержание, % по массе
Название	Формула	
Кварц	SiO ₂	23±4
Ранкинит	Ca ₃ Si ₂ O ₇	17±5
Микроклин	K[AlSi ₃ O ₃]	12±4
Ангидрит	CaSO ₃	10±3
Диопсид	CaMg(Si ₂ O ₆)	9±3
Известь	CaO	8±2
Ларнит	Ca ₂ SiO ₄	6±4
Периклаз	MgO	5±3
Магнезит	MgCO ₃	4±2
Гематит	Fe ₂ O ₃	2±1
Органическое вещество		4±1

ВЫВОД: Установлено, что в ходе термообработки происходят превращения в минеральной части горючих сланцев, приводящие к изменению ее химического состава. Образуются новые минералы: ранкинит $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ – 17 %, ангидрит CaSO_3 – 10 %, магнезит MgCO_3 , периклаз MgO и известь CaO . За счет кислородсодержащих соединений, таких как иллит и хлорит, происходит окисление пирита FeS_2 до гематита Fe_2O_3 , а между основными и кислотными оксидами – реакции с образованием новых минералов, таких как ларнит Ca_2SiO_4 и ранкинит $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (табл.3).

Заключение. Проанализированы физико-химические свойства горючих сланцев. Ситовой анализ проводили на гранулометрическом классификаторе. Элементный и компонентный составы минеральной части горючего сланца, водного раствора осуществляли на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре. Определено, что основными минералами, которые содержатся в горючих сланцах, являются: кальцит – 28 %, кварц – 25 %, иллит – 17 % и микроклин – 11 %. Изучено изменение пористости горючего сланца от температуры в атмосферах азота и воздуха в температурном интервале 25-900 °С. Установлено, что изменение пористости происходит в четыре этапа: I этап – 25-200 °С; II – 200- 400 °С; III – 400-600 °С; IV – 600-900 °С. Составлен материальный баланс пиролиза горючего сланца в трубчатой печи ПТК-1,2-40 в атмосфере азота при температурах опыта 200, 400, 600, 800 и 1000 °С. В работе определен фазовый состав горючего сланца до и после термической обработки при температуре 800 °С в атмосфере азота. Установлено, что в исходном горючем сланце преобладают такие минералы, как кальцит (CaCO_3) – 28 %, кварц (SiO_2) – 25 %, иллит ($(\text{K}_{0,75}(\text{H}_3\text{O})_{0,25})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}((\text{H}_2\text{O})_{0,75}(\text{OH})_{0,25})_2$) – 17 % и микроклин ($\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_3]$) – 11 %. В ходе термообработки происходят превращения в минеральной части горючих сланцев, приводящие к изменению ее химического состава. Образуются новые минералы: ранкинит ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$) – 17 %, ангидрит (CaSO_3) – 10 %, магнезит (MgCO_3), периклаз (MgO), известь (CaO). За счет кислородсодержащих соединений, таких как иллит и хлорит, пирит (FeS_2) окисляется до гематита (Fe_2O_3), между основными и кислотными оксидами происходят реакции с образованием новых минералов, таких как ларнит (Ca_2SiO_4) и ранкинит ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$). Преобразование минерального состава горючего сланца при термообработке сопровождается выделением CO , CO_2 , O_2 , H_2O и H_2S . При увеличении температуры выход летучих веществ из полупродуктов термической деструкции горючих сланцев уменьшается. В температурном интервале 800-1000 °С выход летучих веществ незначительный, так как для данных полупродуктов процесс разложения карбонатных минералов частично закончился. Проведенные физико-химические исследования процесса

пиролиза горючего сланца определили степень превращения в минеральной составляющей горючих сланцев, установлена зависимость между соотношением конечных продуктов и температурой процесса. Обнаружено, что дополнительное количество газообразных веществ получается в ходе фазовых превращений в минеральной составляющей сланцев. Превращения, происходящие в горючих сланцах при термическом воздействии, позволяют использовать этот материал не только в энергетической промышленности, но также и в химической, и металлургической промышленности.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Изучение физико-химических свойств горючих сланцев / М.Ю.Назаренко, В.Ю.Бажин, С.Н.Салтыкова, Г.В.Коновалов // Кокс и химия. 2014. № 3. С.44-50.
2. Мирошина В.В. Направления использования твердых горючих углеродсодержащих отходов горного производства // Записки Горного института. 2002. Т.150. Ч.2. С.120-125.
3. Рудина М.Г. Справочник сланцепереработчика / М.Г.Рудина, Н.Д.Серебрянникова. Л.: Химия, 1988. 256 с