

Ю. И. ГОРЬКИЙ, **З. К. ЛУКЬЯНОВА**, **Г. И. МОРЗАК**,
К. Б. МАРТИНОВИЧ, **В. К. ЖУКОВ**

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ВЫХОД И СОСТАВ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ТУРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЕЛОРУССКОЙ ССР

Особенности состава и свойств горючих сланцев Туровского месторождения БССР, прочная связь их органической и минеральной частей [1] препятствуют высокоинтенсивному образованию смолы и газа в процессе термического разложения сланцев. Среди большого числа методов разрушения связей в природных органико-минеральных образованиях эффективным является метод воздействия неорганических соединений (солей, оснований, окислов металлов). Так, предварительная обработка керогена сланца-кукерсита хлоридами олова и цинка, а также галогенидами аммония способствует снижению выхода смолы при термическом разложении сланца [2—4].

Цель данной работы — исследовать влияние хлоридов металлов на изменение выхода и состава продуктов, получаемых в процессе термического разложения белорусских горючих сланцев. В работе использовали образец горючего сланца (ЗТ) Туровского месторождения БССР с характеристикой, %: зольность 78,1, содержание условной органической массы 16,2, углекислота карбонатов 3,7. Сланец пропитывали раствором хлорида металла (1% в расчете на сухой сланец) и подсушивали до воздушно-сухого состояния. Эффективность действия хлоридов металлов на процесс термического разложения сланца проверяли термическим анализом, который проводили на деривато-

Таблица 1

Результаты термического анализа горючих сланцев в присутствии хлоридов металлов

Добавка, 1% на сухой сланец	Потери массы, % на сухой сланец						Скорость разложения ОВ, %/мин, при 350—520 °С	Температура, соответствующая пику на кривой ДТГ, °С
	Температура, °С							
	до 200	200—520	350—520	520—650	650—980	20—980		
NaCl	2,8	11,1	10,0	5,0	6,5	22,6	3,7	450
KCl	2,6	10,9	9,4	4,4	7,2	22,5	3,3	456
MgCl ₂	5,2	12,0	9,6	4,4	5,4	21,8	3,6	430
CaCl ₂	3,5	11,2	9,5	4,4	7,3	22,9	3,4	459
BaCl ₂	3,7	11,0	9,4	4,7	6,0	21,7	3,5	457
AlCl ₃	3,4	11,7	9,8	4,1	6,2	22,0	3,6	450
FeCl ₃	4,7	11,5	9,6	4,2	8,5	24,5	3,5	445
CuCl	4,0	10,8	8,8	4,5	6,2	21,5	3,1	448
CuCl ₂	4,0	10,5	8,5	4,9	6,0	21,4	3,0	450
ZnCl ₂	4,2	11,3	9,4	4,3	5,5	21,1	3,2	438
Без добавки	3,7	10,1	8,7	4,6	7,6	22,2	3,1	457

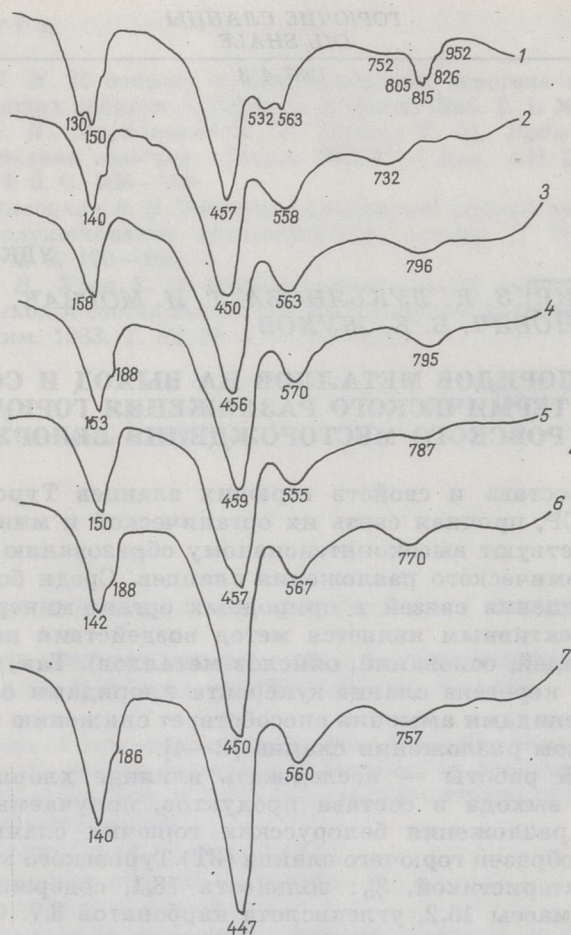


Рис. 1

Кривые ДТГ образцов горючих сланцев без добавки (1) и с добавками хлоридов металлов: 2 — NaCl, 3 — KCl, 4 — CaCl₂, 5 — BaCl₂, 6 — AlCl₃, 7 — FeCl₃

графе марки ОД-103 в платиновом тигле под крышкой, нагревая навеску (400—500 мг) от 20 до 1000 °С со скоростью 10 К/мин. Сланец, измельченный до крупности <1 мм и пропитанный раствором хлорида металла, коксовали до 750 °С в кварцевой реторте, помещенной в трубчатую электропечь. Скорость нагрева составляла 10 К/мин. Продукты разложения удаляли из реакционной зоны потоком гелия (расход гелия 25 мл/мин). Газ, получаемый в процессе термического разложения, анализировали при каждом повышении температуры на 50 К с помощью хроматографов ХЛ-69 (компоненты газа CO₂, CO, CH₄) и Газохром-3101 (H₂). Одновременно фиксировали количество выделяющейся смолы и пирогенетической воды.

Групповой состав смолы определяли методом адсорбционной (колоночной) хроматографии [5]. Термический анализ (рис. 1; табл. 1) показал, что хлориды металлов по-разному влияют на характер термического разложения сланца. Интенсивнее сланец разлагается в присутствии MgCl₂, AlCl₃ и FeCl₃, судя по большей величине потери массы и скорости разложения его органического вещества (ОВ) в интервале температур 200—520 и особенно 350—520 °С, соответствующем наиболее активной стадии разложения. В большинстве случаев величина потерь массы сланца заметно снижается в интервале температур

Результаты коксования горючих сланцев в присутствии хлоридов металлов

Добавка	Выход продуктов, % на сухой сланец					Выход смолы, % на ОВ	Относительное увеличение выхода смолы, %	Температура начала выделения воды/смолы, °С
	Смола	Пирогенетическая вода	Коксовый остаток	Газ	Невязка			
NaCl	6,9	5,3	80,2	7,5	-0,1	42,6	11,2	250/425
KCl	7,7	4,7	78,9	8,3	-0,4	47,5	24,0	350/420
MgCl ₂	6,7	5,7	79,8	7,4	-0,4	41,3	8,1	255/385
CaCl ₂	8,0	4,5	80,2	7,0	-0,3	49,4	29,0	300/440
BaCl ₂	8,9	5,8	77,1	8,4	+0,2	54,9	43,3	350/410
AlCl ₃	7,1	5,4	80,5	7,2	+0,2	43,8	14,5	290/410
FeCl ₃	8,3	2,6	83,2	5,4	-0,5	51,2	33,7	230/450
CuCl	5,0	5,4	81,8	7,9	+0,2	30,9	—	290/420
CuCl ₂	6,1	5,6	81,2	7,5	+0,4	37,7	—	220/390
ZnCl ₂	6,5	4,4	82,7	6,1	-0,3	40,1	4,7	300/405
HCl	5,6	9,0	75,9	10,0	+0,5	34,5	—	225/360
Без добавки	6,2	5,7	81,4	7,1	+0,4	38,3	—	350/450

650—980 °С. Следовательно, использованные хлориды металлов снижают термическую устойчивость сланца, что предполагает изменение выхода продуктов при его коксовании. Графически действие хлоридов металлов выражается в некотором смещении максимума на кривой ДТГ сланца (рис.1) в сторону низких температур, а также смещении пика при 532 °С с основным, что подтверждается увеличением потерь массы сланца в интервале температур 200—520 °С. В интервале температур 750—1000 °С несколько небольших пиков, характеризующих разложение отдельных разновидностей карбонатов, объединяются в один общий сглаженный пик, максимум которого перемещается в область более низких температур.

Таблица 3

Распределение углерода в продуктах коксования горючего сланца, %

Добавка	Жидкие продукты	Газ	Коксовый остаток
KCl	56,4	21,3	22,3
CaCl ₂	59,4	20,4	20,2
AlCl ₃	53,7	24,4	21,9
Без добавки	48,0	21,1	30,9

Коксование сланца с добавками хлоридов металлов подтверждает, что действие добавок увеличивает выход смолы, причем особенно эффективны при этом хлориды Са, Ва и Fe (табл. 2). Относительное увеличение выхода смолы в опытах с ними составляет соответственно 29,0, 43,3 и 33,7 %. В опытах с добавками KCl и BaCl₂ значительно увеличивается и выход газа. В присутствии этих же добавок происходит более полное превращение ОВ сланца в смолу и газ, о чем свидетельствует выход коксового остатка и заметно меньшее содержание в нем органического углерода. Если в коксовом остатке сланца без добавки содержание органического углерода составляет 30,9 % от его исходного количества, то в коксовых остатках сланцев с добав-

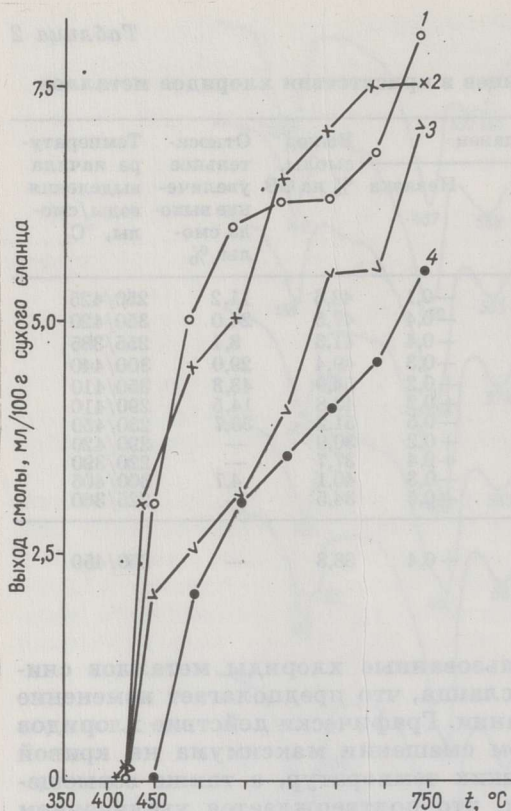


Рис. 2

Кинетика выделения смолы при коксовании пробы ЗТ исходного горючего сланца (4) и с добавками хлоридов металлов: 1 — FeCl₃ 2 — KCl, 3 — CaCl₂

ками хлоридов металлов — 20,0—29,0 % (табл. 3), в то же время значительно больше органического углерода сланца перешло в смолу и газ. Предварительная обработка сланца хлоридами металлов приводит в большинстве случаев к тому, что температура начала выделения пирогенетической воды и смолы при термическом разложении заметно снижается (рис. 2).

На примере KCl и AlCl₃ исследовано также, как количество вводимой соли влияет на термический распад горючего сланца (табл. 4). При дозировке KCl 0,5 и 1,0 % выход смолы составляет соответственно 6,8 и 7,7 %, оставаясь на уровне 7,9 % при добавке 20 % KCl. Выход газа с увеличением количества добавки существенно возрастает.

Таблица 4

Результаты коксования сланца с различным содержанием хлоридов металлов

Добавка, % на сухой сланец	Выход продуктов				Смола	Относительное увеличение выхода смолы	
	Пирогенетическая вода	Коксовый остаток	Газ	Смола			
	% на сухой сланец				% на ОВ		
KCl:	0,5	8,4	77,3	7,5	6,8	42,0	9,6
	1,0	4,7	78,9	8,3	7,7	47,5	24,0
	20	6,8	76,3	9,0	7,9	48,8	27,4
AlCl ₃ :	0,5	3,8	81,9	6,3	7,4	45,7	19,3
	1,0	5,4	80,5	7,2	7,1	35,2	14,5
	1,5	4,4	79,9	8,0	7,6	46,9	22,4
Без добавки	—	5,7	81,4	7,1	6,2	38,3	—

Характеристика смолы, полученной при коксовании сланца с добавками хлоридов металлов

Добавка	Групповой состав смолы, %					Выход групп соединений, % на сухой сланец		
	Углеводороды		Гетеро-атомные соединения	Асфальтены	Нехромотографиремый остаток	Углеводороды		Гетеро-атомные соединения
неарома- тические	арома- тические	неарома- тические				арома- тические		
NaCl	21,7	29,2	45,2	0,4	3,5	1,5	2,0	3,1
KCl	19,8	25,6	41,2	9,4	4,0	1,5	2,0	3,2
MgCl ₂	23,4	34,4	36,7	1,5	4,0	1,6	2,3	2,4
CaCl ₂	21,6	29,7	45,6	—	3,1	1,7	2,4	3,6
AlCl ₃	25,6	29,0	42,4	0,7	2,3	1,8	2,0	3,0
FeCl ₃	21,8	35,8	38,0	—	4,2	1,8	3,0	3,1
CuCl	21,2	34,0	39,4	2,2	3,2	1,1	1,7	2,0
CuCl ₂	19,2	32,2	42,2	0,4	6,0	1,2	2,0	2,6
ZnCl ₂	21,2	30,8	42,0	3,0	3,0	1,4	2,0	2,7
Без добавки	21,6	33,0	42,0	—	3,4	1,3	2,0	2,6

Чтобы определить роль катиона, сланец коксовали с добавкой одного процента HCl. Оказалось, что механизм действия HCl специфичен по сравнению с действием солей: в процессе коксования существенно проявляются ее гидролитические свойства, вследствие чего выход пирогенетической воды увеличивается в 1,5 раза.

В групповом составе смолы (табл. 5) прослеживается тенденция к увеличению содержания гетероатомных соединений с одновременным снижением содержания ароматических углеводородов при использовании практически всех изученных хлоридов металлов, кроме MgCl₂. При расчете на сухой сланец заметно увеличение выхода углеводородной фракции смолы от действия всех изученных хлоридов металлов: в присутствии хлоридов двухвалентных металлов повышается выход неароматических и ароматических углеводородов, а в присутствии хлоридов одновалентных металлов — только неароматических. Все вводимые добавки солей способствуют увеличению выхода гетероатомных соединений.

В составе газа коксования сланца с добавками хлоридов металлов (табл. 6) в 2—2,5 раза увеличивается содержание непредельных углеводородов, в меньшей степени CO₂, снижается содержание CO. В некоторых случаях наблюдается интенсивное образование CH₄ — добавки FeCl₃, ZnCl₂, NaCl — и H₂ — ZnCl₂, FeCl₃ (рис. 3). Выделение CO₂ и CO происходит при температуре на 50 °C меньшей при коксовании сланца с добавками хлоридов металлов (рис. 3), чем при коксовании исходного сланца. И наоборот, основное количество CH₄ (за исключением опыта с KCl) и H₂ выделяется при температуре на 50—100 °C большей, чем при коксовании исходного сланца. Следовательно, большинство хлоридов металлов способствуют в первую очередь деструкции кислородсодержащих фрагментов ОВ при термическом разложении сланцев. Кроме того, в процессе термического разложения сланца в присутствии хлоридов металлов среди прочих превращений интенсивно протекают реакции с разрывом С—С связей в ОВ [6], что в результате приводит к увеличению выхода неароматических углеводородов, являющихся составной частью смолы, и непредельных углеводородов, входящих в состав газа.

Характеристика газа, полученного при коксовании сланца с добавками хлоридов металлов

Добавка	Содержание компонентов, объемная доля, %						Выход компонентов, % на сухой сланец					
	H ₂ S	CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ S	CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄
NaCl	0,7	76,1	5,8	4,9	2,1	10,3	0,05	5,71	0,43	0,37	0,16	0,77
KCl	0,5	76,4	7,9	5,8	1,6	7,8	0,04	6,34	0,66	0,48	0,13	0,65
MgCl ₂	0,6	77,4	6,6	4,6	1,7	9,2	0,04	5,65	0,48	0,33	0,12	0,67
CaCl ₂	0,7	79,7	6,0	3,8	1,5	8,3	0,05	5,58	0,42	0,27	0,11	0,58
BaCl ₂	1,0	78,0	7,0	5,1	1,7	7,1	0,08	6,55	0,59	0,43	0,14	0,60
AlCl ₃	1,0	76,0	8,2	4,7	1,5	8,5	0,09	6,53	0,70	0,40	0,13	0,73
FeCl ₃	1,2	60,3	6,8	11,1	2,8	17,7	0,06	3,25	0,37	0,60	0,15	0,96
CuCl	0,4	77,7	5,4	4,5	2,7	9,3	0,03	6,18	0,43	0,36	0,21	0,74
CuCl ₂	0,5	76,8	5,0	6,0	2,0	9,7	0,04	5,76	0,38	0,45	0,15	0,73
ZnCl ₂	0,7	73,4	5,5	4,5	3,1	12,8	0,04	4,48	0,34	0,27	0,19	0,78
Без добавки	0,6	76,5	2,7	8,8	2,0	9,2	0,04	5,43	0,19	0,62	0,14	0,65

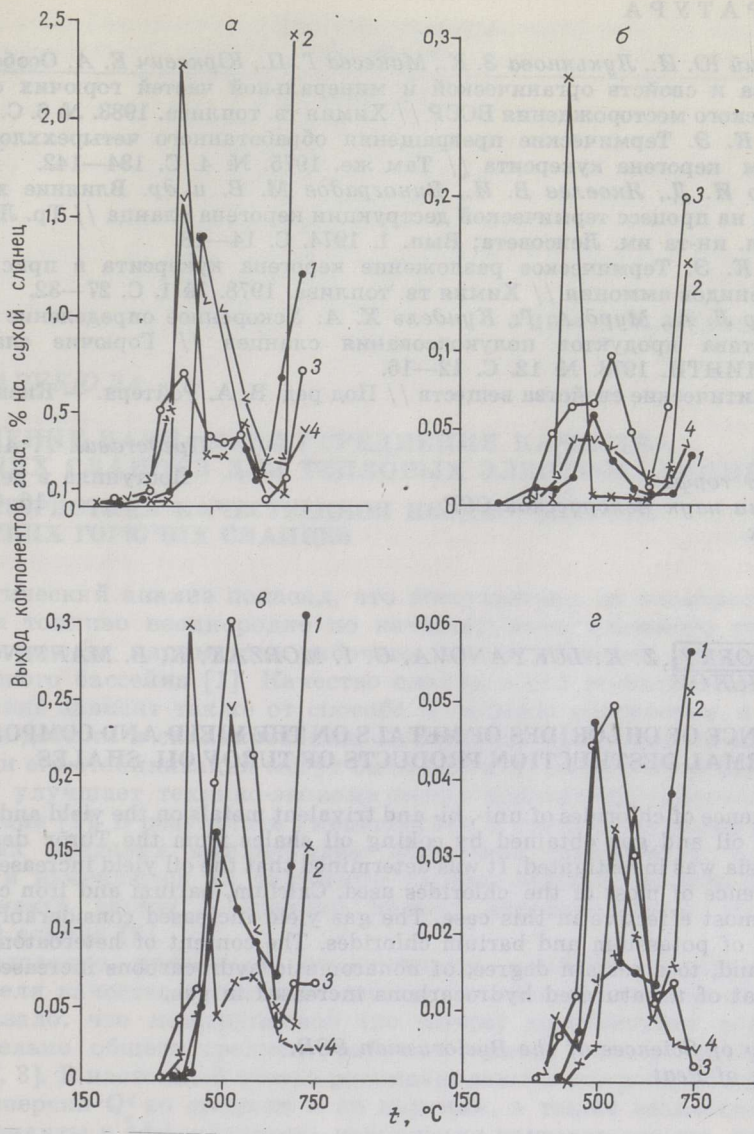


Рис. 3
 Кинетика выделения компонентов CO_2 (а), CO (б), CH_4 (в), H_2 (г) газа, полученного при коксовании пробы 3Т исходного горючего сланца (1) и в присутствии хлоридов металлов KCl (2), FeCl_3 (3), CaCl_2 (4)

Таким образом, увеличение выхода и изменение состава целевых продуктов, получаемых при коксовании низкокалорийных горючих сланцев Туровского месторождения БССР, возможно в присутствии добавок хлоридов одно-, двух- и трехвалентных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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—21.
2. Уров К. Э. Термические превращения обработанного четыреххлористым оловом керогена кукуерсита // Там же. 1975. № 4. С. 134—142.
3. Чешко И. Д., Яковлев В. И., Виноградов М. В. и др. Влияние хлорида цинка на процесс термической деструкции керогена сланца // Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета; Вып. 1. 1974. С. 14—18.
4. Уров К. Э. Термическое разложение керогена кукуерсита в присутствии галогенидов аммония // Химия тв. топлива. 1978. № 1. С. 27—32.
5. Биттер Л. А., Мурд А. Г., Кундель Х. А. Ускоренное определение выхода и состава продуктов полукоксования сланцев // Горючие сланцы / ЭстНИИТИ. 1978. № 12. С. 12—16.
6. Каталитические свойства веществ // Под ред. В. А. Ройтера. — Киев, 1968.

Институт торфа
Академии наук Белорусской ССР
г. Минск

Представил Т. А. Пурре

Поступила в редакцию
16. 01. 1987

YU. I. GORKY, Z. K. LUKYANOVA, G. I. MORZAK, K. B. MARTINOVICH,
V. K. ZHUKOV

INFLUENCE OF CHLORIDES OF METALS ON THE YIELD AND COMPOSITION OF THERMAL DESTRUCTION PRODUCTS OF TUROV OIL SHALES

The influence of chlorides of uni-, bi- and trivalent metals on the yield and composition of oil and gas obtained by coking oil shales from the Turov deposit of Byelorussia was investigated. It was determined that the oil yield increased under the influence of most of the chlorides used. Calcium, barium and iron chlorides are the most effective in this case. The gas yield increased considerably in the presence of potassium and barium chlorides. The content of heteroatomic compounds and, to a certain degree, of nonaromatic hydrocarbons increased in oil, while that of unsaturated hydrocarbons increased in gas.

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