

<https://doi.org/10.3176/oil.1992.4.05>

УДК 553.983 : 66.040.2

К. Э. УРОВ, А. И. СУМБЕРГ

ВЛИЯНИЕ ДОЛОМИТА НА ВЫХОД И СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПОЛУКОКСОВАНИЯ КУКЕРСИТА

K. UROV, A. SUMBERG

THE EFFECT OF DOLOMITE ON THE YIELD AND COMPOSITION OF KUKERSITE SEMICOKING PRODUCTS

В продолжение серии работ о влиянии минеральных компонентов горючих сланцев на термическую деструкцию их органического вещества (ОВ), в частности о воздействии состоящей преимущественно из кальцита карбонатной породы на выход и состав продуктов полукоксования кукерсита [1] и диктионемового сланца Эстонии [2], в настоящей статье приводятся результаты серии опытов, в которых в качестве минеральной добавки к керогену кукерсита использовали доломит.

Известно, что если термическая диссоциация кальцита в атмосфере углекислого газа при нормальном давлении имеет место при 890 °С, то доломита — при 620 °С [3]. В условиях полукоксования сланцев правомерно ожидать снижения температуры разложения карбонатов вследствие более низкого парциального давления двуокиси углерода в системе. При этом температурный интервал диссоциации доломита может сдвинуться в область полукоксования (ниже 520 °С) и не исключается, что характер воздействия доломита, по сравнению с кальцитом, на термическую деструкцию керогена будет иным.

В опытах исходили из флотационного концентрата кукерсита; его характеристика (%): W^a 1,6; A^d 9,3; $(CO_2)_M^d$ 0,6. В качестве минеральной добавки использовали доломит, образец которого был отобран в районе р. Нижняя Тунгуска (бассейн р. Енисей), размолотый до прохождения через сито со стороной отверстия 0,3 мм и содержащий (%): CaO 29,2; MgO 22,2; CO₂ 44,5. Его минералогический состав, по данным рентгенодифрактометрического анализа*, следующий (%): доломит 96,5; кварц 2,5; полевой шпат 1,0.

Полукоксование проводили в лабораторной алюминиевой реторте с электрообогревом при режиме нагрева по ГОСТ 3168-66. Полученные смолы обесфеноливали 10 %-ным водным раствором гидроокиси натрия, обесфеноленную смолу разделяли на групповые химические компоненты методом препаративной тонкослойной хроматографии на силикагеле; элюент — *n*-гексан. Тонкослойные фракции смол и газообразные продукты полукоксования анализировали газохроматографически.

Из приведенных в табл. 1 данных о составе исходных смесей и выходе из них продуктов полукоксования (в расчете на кероген — рис. 1) следует, что доломит, подобно кальциту [1] и в отличие от глинистых минералов, относительно слабо влияет на распределение ОВ сланца между продуктами термодеструкции, хотя и здесь при возрастании содержания минеральной добавки выход смолы на кероген снижается (в интервале 20—90 % керогена в исходной смеси —

* Анализ проведен К. Р. Утсалом.

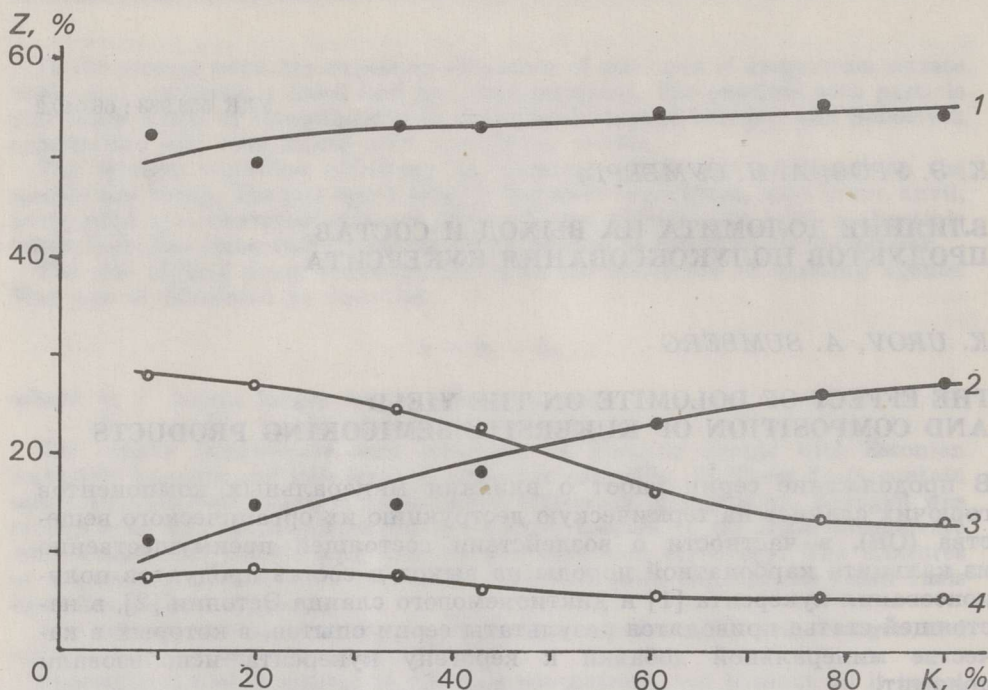


Рис. 1. Зависимость выхода (Z) продуктов полукоксования в расчете на кероген от его содержания (K) в исходной смеси для полукоксования: 1 — смола; 2 — газообразные продукты; 3 — полукокк; 4 — пирогенетическая вода

Fig. 1. Dependence of the semicoking products yield (Z), kerogen basis, on its content (K) in the initial mixture for semicoking: 1 — shale oil; 2 — gaseous products; 3 — semicoke; 4 — pyrogenetic water

Таблица 1. Характеристика исходных модельных смесей концентрата кукуерсита с доломитом и выход из них продуктов полукоксования, %
 Table 1. Characterization of the initial model mixtures of kukersite concentrate and dolomite and data on the semicoking products yield, on dry mixture, %

Показатель Indices	Номер образца Sample number						
	1	2	3	4	5	6	7
Характеристика исходной смеси:							
W^a	0,6	0,7	0,9	1,0	1,3	1,5	1,6
A^d	50,2	45,5	38,0	33,7	24,4	15,7	9,3
$(CO_2)_M^d$	40,8	34,5	27,6	23,5	14,8	6,5	0,6
Условная органическая масса [$100 - A^d - (CO_2)_M^d$]	9,0	20,0	34,4	42,8	60,8	77,8	90,1
Выход продуктов полукоксования на сухой сланец:							
Смола	4,8	9,7	18,6	22,9	33,4	42,9	49,0
Вода разложения	0,6	1,7	2,4	2,5	3,6	4,5	4,9
Полукокк	91,2	83,0	69,9	65,4	43,7	30,2	21,2
Газ и потери (по разности)	3,4	5,6	9,1	9,2	19,3	22,4	24,9

на 12 % (отн.), в присутствии кальцита — на 21 % (отн.) [1]), беззольного вещества полукоккса — возрастает. Однако, если кальцит незначительно влияет на выход газообразных продуктов, то доломит заметно подавляет газообразование.

Кроме того, продукты термодеструкции керогена явно способствуют разложению доломита. Так, содержание углекислоты карбонатов в полукоксе составляло для опытов 1—6 соответственно (%): 42,0; 38,5; 33,3; 33,1; 22,0 и 13,9. Следовательно, по мере обогащения исходной смеси керогеном степень разложения карбонатов возрастает с 6,1 % в опыте 1 до 35,4 % в опыте 6. Отсюда можно сделать вывод, что при полукоксовании горючих сланцев температура деградации содержащихся в них карбонатов существенно отличается от характерной для чистых минералов. Это немаловажно учитывать при технологическом оформлении процессов переработки сланцев, а также при интерпретации экспериментальных данных (например, термогравиметрического анализа). Что касается механизма этого процесса, то наиболее правдоподобными представляются реакции кислых компонентов смолы (фенолы, карбоновые кислоты) и газа (сероводород) с карбонатами. Действительно, установлено, что при гидропироллизе угля выделяющаяся сера поглощается содержащимися в нем кальцитом и доломитом [4] и что сероводород реагирует с карбонатами с образованием сульфидов кальция и магния [5]. Некоторые приводимые ниже данные свидетельствуют в пользу реального протекания подобных процессов.

По мере возрастания содержания доломита в исходной смеси для полукоксования плотность получаемой смолы имеет тенденцию к сни-

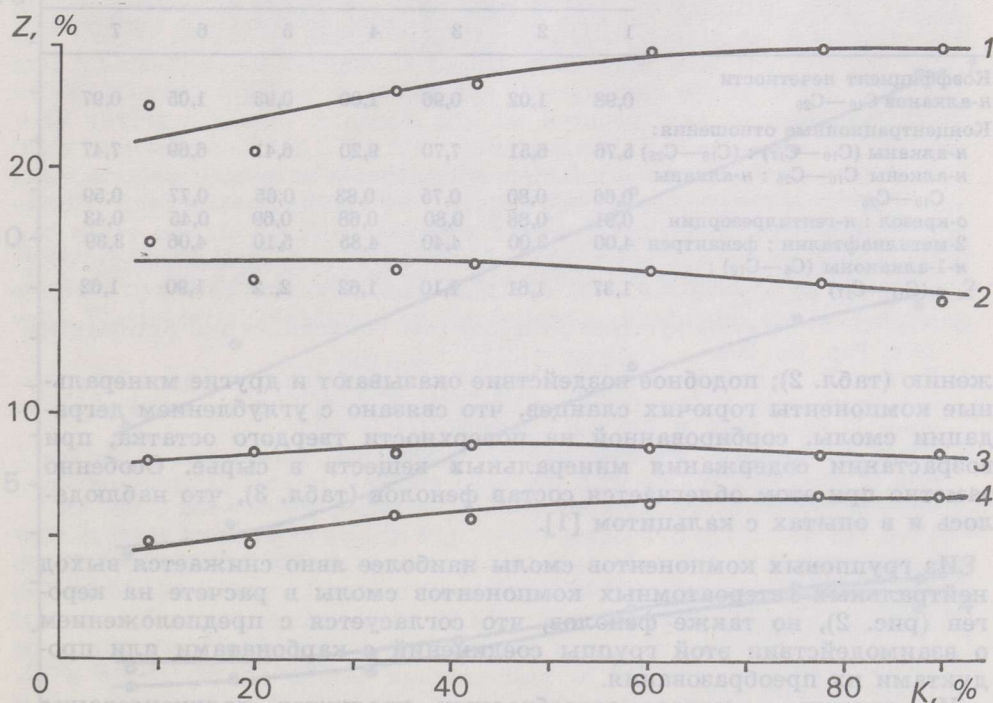


Рис. 2. Зависимость выхода (Z) групповых компонентов смолы в расчете на кероген от его содержания (K) в исходной смеси для полукоксования: 1 — нейтральные гетероатомные соединения; 2 — ароматические углеводороды; 3 — неароматические углеводороды; 4 — фенолы

Fig. 2. Dependence of the oil chemical group compounds yield (Z), kerogen basis, on its content (K) in the initial mixture for semicoking: 1 — neutral heteroatomic compounds; 2 — aromatic hydrocarbons; 3 — nonaromatic hydrocarbons; 4 — phenols

Таблица 2. Характеристика смол полукоксования
 Table 2. Characterization of semicoking oils

Показатель Indices	Номер образца по табл. 1 Sample number acc. to Table 1						
	1	2	3	4	5	6	7
Плотность ρ_4^{20}	0,952	0,958	0,957	0,960	0,959	0,964	0,966
Групповой химический состав, %:							
Углеводороды:							
неароматические	14,8	17,9	14,8	16,5	15,2	14,5	15,8
ароматические	32,8	30,8	29,1	30,0	28,4	28,3	26,5
Гетероатомные соединения:							
нейтральные	43,4	41,7	43,2	43,2	45,2	45,0	45,4
кислотные	9,0	9,6	12,9	10,3	11,2	12,2	12,3

Таблица 3. Характеристика некоторых содержащихся в смолах полукоксования групп соединений

Table 3. Characterization of some groups of compounds contained in semicoking oils

Показатель Indices	Номер образца по табл. 1 Sample number acc. to Table 1						
	1	2	3	4	5	6	7
Коэффициент нечетности <i>n</i> -алканов C ₁₀ —C ₂₅	0,98	1,02	0,96	1,00	0,93	1,05	0,97
Концентрационные отношения:							
<i>n</i> -алканы (C ₁₀ —C ₁₇) : (C ₁₈ —C ₂₅)	5,76	6,51	7,70	9,20	6,41	6,69	7,47
<i>n</i> -алкены C ₁₀ —C ₂₅ : <i>n</i> -алканы C ₁₀ —C ₂₅	0,66	0,80	0,75	0,83	0,65	0,77	0,59
<i>o</i> -крезол : <i>n</i> -гептилрезорцин	0,91	0,88	0,80	0,68	0,69	0,45	0,43
2-метилнафталин : фенантрен	4,00	3,00	4,40	4,85	5,10	4,06	3,39
<i>n</i> -1-алканоны (C ₆ —C ₁₀) : : (C ₁₁ —C ₁₇)	1,37	1,61	1,10	1,62	2,2	1,90	1,62

жению (табл. 2); подобное воздействие оказывают и другие минеральные компоненты горючих сланцев, что связано с углублением деградации смолы, сорбированной на поверхности твердого остатка, при возрастании содержания минеральных веществ в сырье. Особенно заметно при этом облегчается состав фенолов (табл. 3), что наблюдалось и в опытах с кальцитом [1].

Из групповых компонентов смолы наиболее явно снижается выход нейтральных гетероатомных компонентов смолы в расчете на кероген (рис. 2), но также фенолов, что согласуется с предположением о взаимодействии этой группы соединений с карбонатами или продуктами их преобразования.

Из данных о составе газообразных продуктов полукоксования (табл. 4) и выходе отдельных компонентов газа на кероген (рис. 3), несмотря на малую точность определения выхода газа (по разности), вытекает, что по мере обогащения исходной смеси доломитом снижается выход на кероген не только газообразных углеводородов и окислов углерода, но и сероводорода, что свидетельствует в пользу реального протекания реакции между карбонатами и сероводородом.

Таким образом, установлено, что воздействие доломита на выход и состав продуктов полукоксования кукерсита в основных чертах подобно наблюдавшемуся для кальцита [1], показана активная роль

продуктов термолитза керогена в процессе деструкции доломита, приводящая к разложению этого карбоната при более низкой температуре, чем это имеет место в случае чистого минерала.

Таблица 4. Состав газообразных продуктов полукоксования, % (об.)*

Table 4. Composition of the semicoking gases, vol.-%

Компонент Compounds	Номер образца по табл. 1 Sample number acc. to Table 1							
1	2	3	4	5	6	7	8	
CO ₂	38,4	42,2	38,4	41,7	36,7	34,4	39,3	
CO	9,9	8,6	9,9	11,0	11,3	13,8	10,6	
H ₂ S	9,6	11,2	9,4	9,9	10,4	10,7	12,2	
H ₂	6,0	3,2	2,5	2,3	2,9	2,5	1,5	
CH ₄	16,7	15,1	19,2	16,0	18,3	17,8	14,2	
C ₂ H ₆	6,7	7,3	7,8	7,3	7,6	8,4	9,6	
C ₃ H ₈	3,5	3,3	3,4	3,5	3,6	3,9	4,6	
C ₄ H ₁₀	1,7	1,8	1,7	1,4	1,8	1,7	1,2	
C ₂ H ₄	2,4	2,0	2,2	2,0	1,9	2,1	1,9	
C ₃ H ₆	3,9	3,9	4,2	3,6	4,1	3,4	3,6	
C ₄ H ₈	1,2	1,4	1,3	1,3	1,4	1,3	1,3	

* В пересчете на безвоздушный газ.

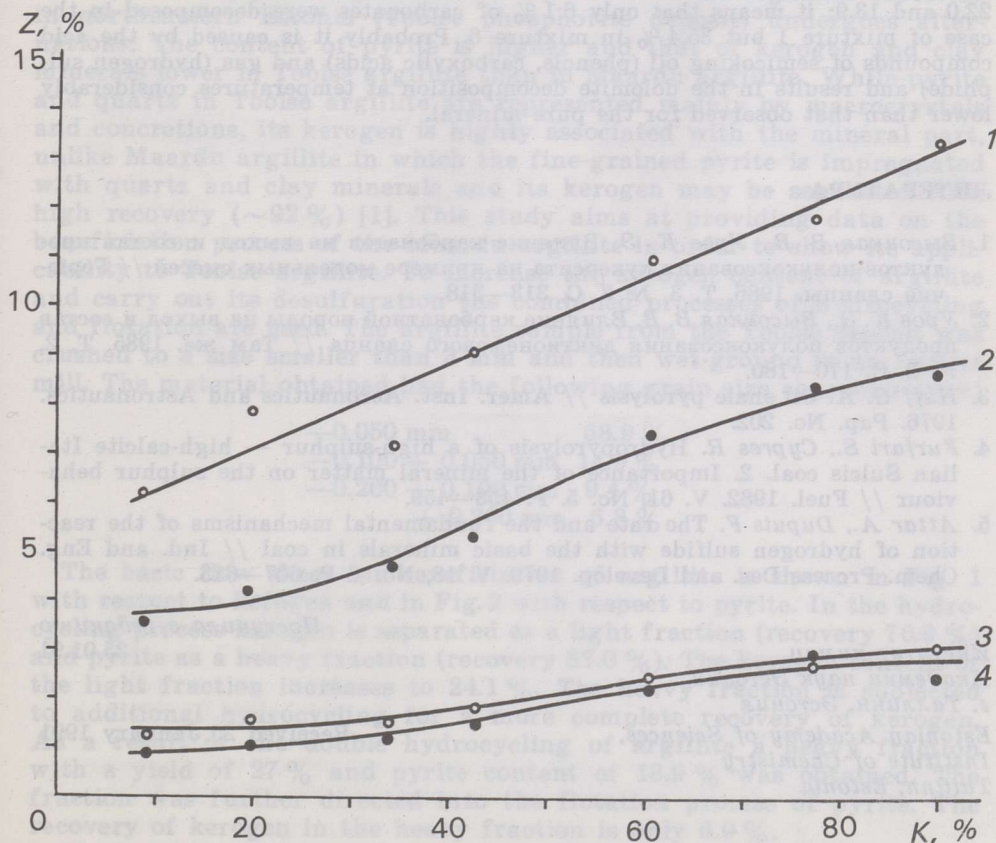


Рис. 3. Зависимость весового выхода (Z) компонентов газа полукоксования в расчете на кероген от его содержания (K) в исходной смеси для полукоксования: 1 — CO₂; 2 — углеводороды; 3 — H₂S; 4 — CO

Fig. 3. Dependence of the semicoking gas compounds yield (Z), kerogen basis (wt.-%), on its content (K) in the initial mixture for semicoking: 1 — CO₂; 2 — hydrocarbons; 3 — H₂S; 4 — CO

K. UROV, A. SUMBERG

THE EFFECT OF DOLOMITE ON THE YIELD AND COMPOSITION OF KUKERSITE SEMICOKING PRODUCTS

Summary

By semicoking of the mixtures of organic matter concentrate of kukersite oil shale (Estonia) and dolomite (Table 1) it has been established that the carbonate additive causes a certain decrease in oil and gaseous products yield per organic matter, but also leads to an increase in the semicoke yield (Fig. 1). On the basis of data about the chemical group composition of the oils obtained (Table 2) it is evident that the oil yield decreases first of all on account of heteroatomic compounds, including phenols. With increasing dolomite content in the initial mixture for semicoking density of the oil obtained diminishes (Table 2) that is also expressed in the composition of the phenols contained in oils (Table 3). At the same time the yield of the semicoking gas principal compounds on kerogen decreases (Table 4; Fig. 3), and in this respect the effect of dolomite differs from that of calcite [1].

It has also become evident that the kerogen thermal destruction products influence the dolomite decomposition. Thus, the mineral CO₂ content in solid residues from experiments 1—6 was respectively (%): 42.0; 38.5; 33.3; 33.1; 22.0 and 13.9; it means that only 6.1 % of carbonates were decomposed in the case of mixture 1 but 35.4 % in mixture 6. Probably it is caused by the acid compounds of semicoking oil (phenols, carboxylic acids) and gas (hydrogen sulphide) and results in the dolomite decomposition at temperatures considerably lower than that observed for the pure mineral.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Высоцкая В. В., Уров К. Э.* Влияние карбонатов на выход и состав продуктов полукоксования кукерсита на примере модельных смесей // Горючие сланцы. 1986. Т. 3, № 3. С. 313—318.
2. *Уров К. Э., Высоцкая В. В.* Влияние карбонатной породы на выход и состав продуктов полукоксования диктионемового сланца // Там же. 1985. Т. 2, № 2. С. 170—180.
3. *Huff G. A.* Oil shale pyrolysis // Amer. Inst. Aeronautics and Astronautics. 1976. Pap. No. 202.
4. *Furfari S., Cypres R.* Hydropyrolysis of a high-sulphur — high-calcite Italian Sulcis coal. 2. Importance of the mineral matter on the sulphur behaviour // Fuel. 1982. V. 61, No. 5. P. 453—459.
5. *Attar A., Dupuis F.* The rate and the fundamental mechanisms of the reaction of hydrogen sulfide with the basic minerals in coal // Ind. and Eng. Chem. Process Des. and Develop. 1979. V. 18, No. 4. P. 607—618.

Поступила в редакцию
25.01.91

Институт химии
Академии наук Эстонии
г. Таллинн, Эстония
Estonian Academy of Sciences,
Institute of Chemistry
Tallinn, Estonia

Received 25 January 1991