УДК 662.8.05

ИССЛЕДОВАНИЕ СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Н.К.КОНДРАШЕВА, *д-р техн. наук*, *профессор*, *natalia_kondrasheva@mail.ru*
С.Н.САЛТЫКОВА, *канд.техн.наук*, *доцент*, *ssn_58@ mail.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия

Запасы горючих сланцев России в эквиваленте сланцевой смолы и газа больше запасов нефти и природного газа. 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.

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. 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.

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

В последнее десятилетие резко возрос интерес к переработке сланцев и их отходам [2]. 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 и электродного кокса и сланцевого мазута [3]. 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 SiO_2. 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 [3, 5].

Методика эксперимента. 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 [1]. 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) [6]. 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 pH-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, оснащенном рентгеновской трубкой с кобальтовым анодом и вторичным графитовым монохроматором [7]. 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 Omnian. 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 исследования. 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_2O_3	7,691	MnO	0,106
SiO_2	30,220	Fe_2O_3	10,258
P_2O_5	0,470	Br	0,191
SO_3	4,499	CaO	36,946
K_2O	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 ($CaMg(CO_3)_2$), 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, CO_2, H_2S, SO_2. При дальнейшем нагреве сланца до 400-500 °С, когда начинается активное испарение смолы, содержащей до 25 % фенолов, активно выделяются CO,

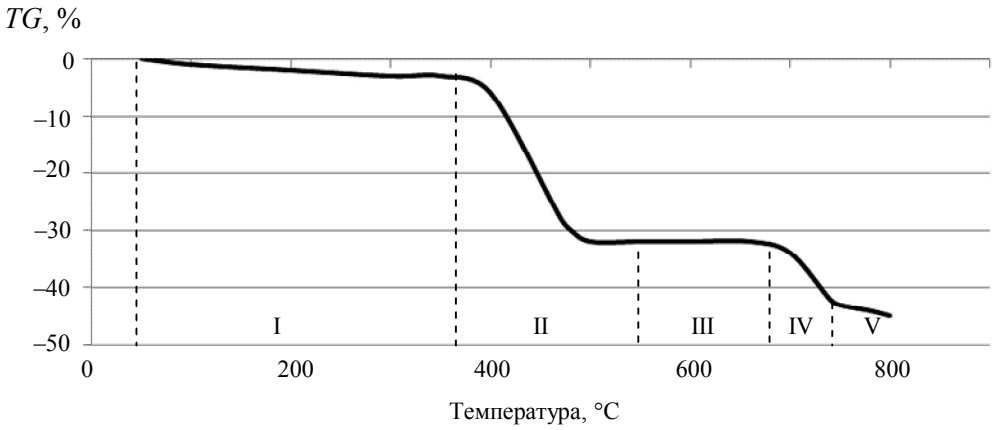


Рис.1. Изменение массы горючего сланца от температуры

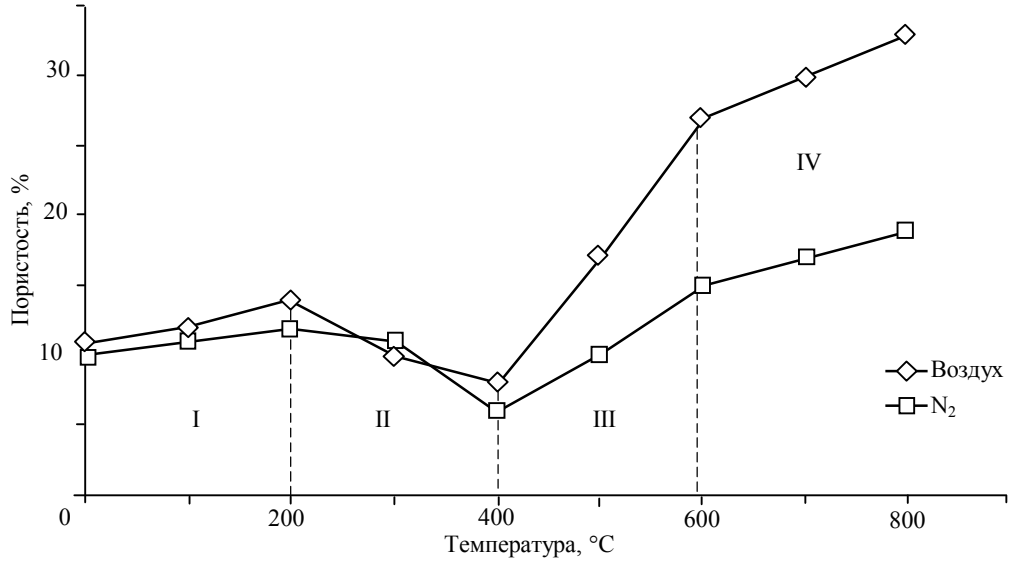


Рис.2. Изменение пористости горючего сланца в атмосфере азота и воздуха

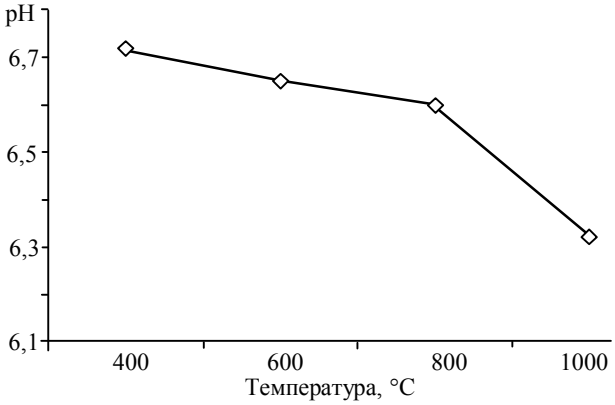


Рис.3. Влияние температуры термической обработки сланца на изменение pH водной среды

CO_2. 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, P_2O_5, SO_3 (рис.4), а также в виде взвеси – Al_2O_3, SiO_2, CuO, ZnO, MgO.

Анализ pH водного раствора после термической обработки в трубчатой печи показал, что и в ней присутствуют компоненты Br, P_2O_5, SO_3.

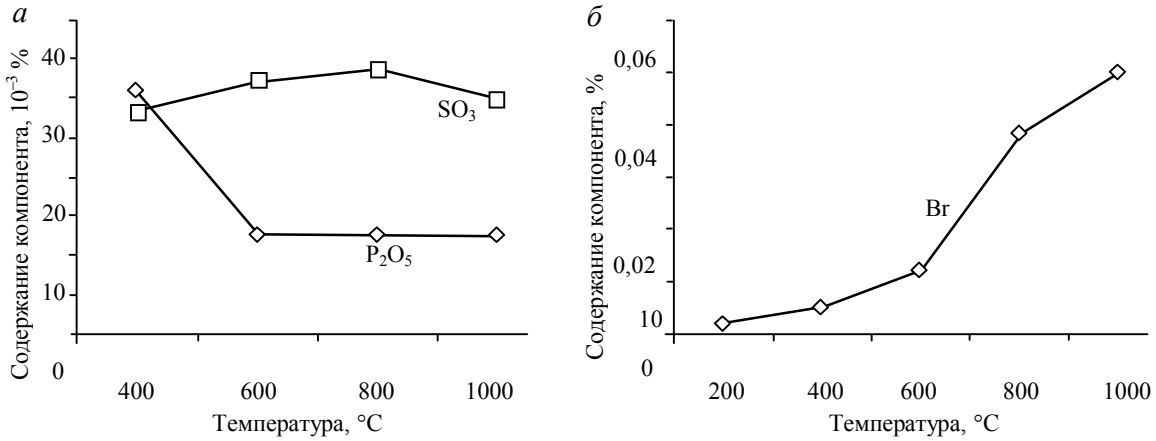


Рис.4. Изменение содержания в анализируемой воде: *а* – SO_3; *б* – Br

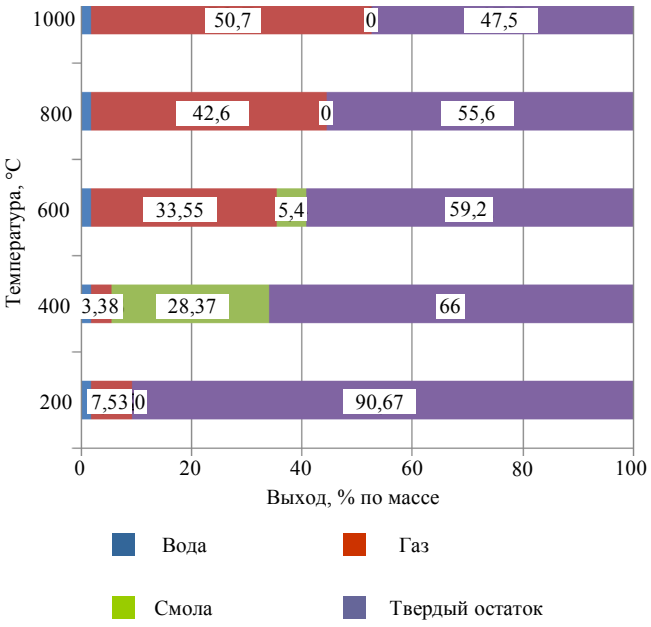


Рис.5. Материальный баланс пиролиза горючих сланцев в трубчатой печи ПТК-1,4-40 (азотная атмосфера)

Результаты определения материального баланса термической деструкции горючего сланца при температурах 200, 400, 600, 800 и 1000 °С (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 °С наблюдается уменьшение выхода газовой фазы, это связано с битумизацией сланца, которая проходит в температурном интервале 300-400 °С. 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 ($(K_{0,75}(H_3O)_{0,25})Al_2(Si_3Al)O_{10}((H_2O)_{0,75}\times\times(OH)_{0,25})_2$) – 17 % и микроклин ($K[AlSi_3O_3]$) – 11 %.

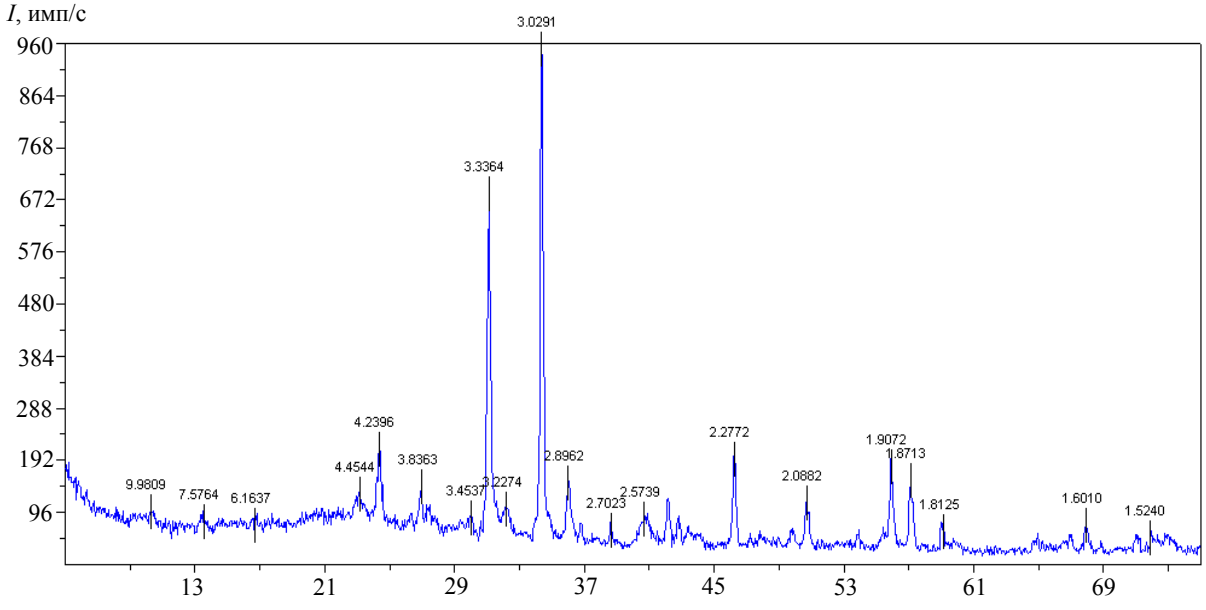


Рис.6. Дифрактограмма исходного сланца

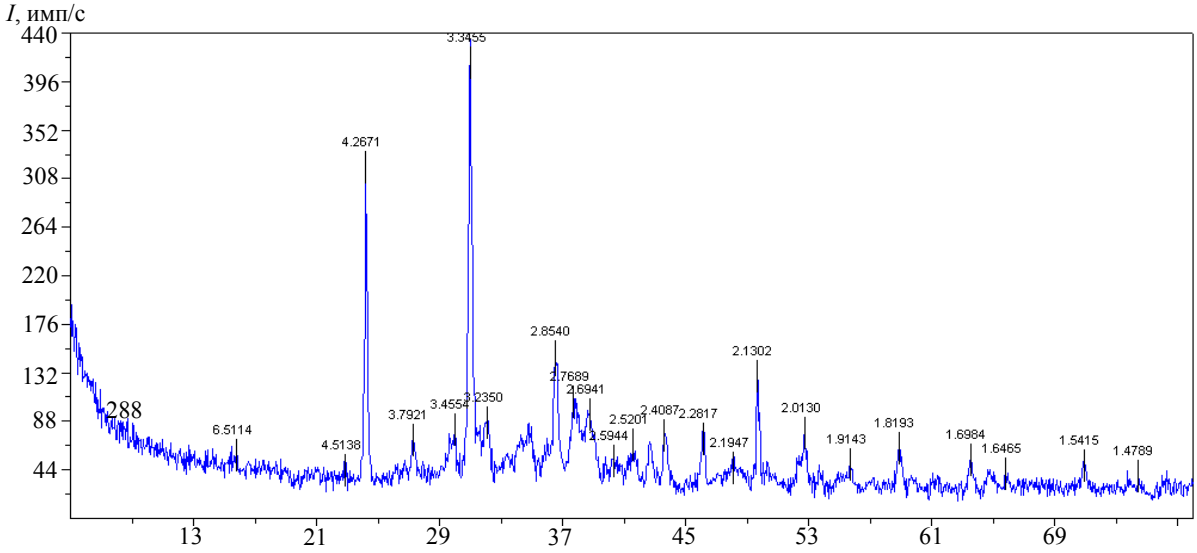


Рис.7. Дифрактограмма горючего сланца после термообработки при 800 °С в атмосфере азота

Таблица 2

Результаты количественного рентгенофазового анализа горючего сланца Ленинградского месторождения

Фазовый состав		Содержание, % по массе
Минерал	Формула	
Кальцит	$CaCO_3$	28±4
Кварц	SiO_2	25±4
Микроклин	$K[AlSi_3O_3]$	11±3
Иллит	$(K_{0,75}(H_3O)_{0,25})Al_2(Si_3Al)O_{10}((H_2O)_{0,75}(OH)_{0,25})_2$	17±6
Хлорит	$(MgFe)_3(SiAl)_4O_{10}(OH)_2 \cdot (MgFe)_3(OH)_6$	2±1
Доломит	$(CaMg)(CO_3)_2$	6±3
Пирит	FeS_2	2±1
Гетит	$FeO(OH)$	2±1
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2±1
Органическое вещество		5±3

Таблица 3

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

Фазовый состав		Содержание, % по массе
Название	Формула	
Кварц	SiO_2	23±4
Ранкинит	$Ca_3Si_2O_7$	17±5
Микроклин	$K[AlSi_3O_3]$	12±4
Ангидрит	$CaSO_3$	10±3
Диопсид	$CaMg(Si_2O_6)$	9±3
Известь	CaO	8±2
Ларнит	Ca_2SiO_4	6±4
Периклаз	MgO	5±3
Магнезит	$MgCO_3$	4±2
Гематит	Fe_2O_3	2±1
Органическое вещество		4±1

Установлено, что в ходе термообработки происходят превращения в минеральной части горючих сланцев, приводящие к изменению ее химического состава. Образуются новые минералы: ранкинит $Ca_3Si_2O_7$ – 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 $Ca_3Si_2O_7$ (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 ($(K_{0,75}(H_3O)_{0,25})Al_2(Si_3Al)O_{10}((H_2O)_{0,75}(OH)_{0,25})_2$) – 17 % и микроклин ($K[AlSi_3O_3]$) – 11 %.

В ходе термообработки происходят превращения в минеральной части горючих сланцев, приводящие к изменению ее химического состава. Образуются новые минералы: ранкинит ($Ca_3Si_2O_7$) – 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 ($Ca_3Si_2O_7$). 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 промышленностях.

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.

4. Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт): [Электронный ресурс]. URL: http://www.gost.ru/wps/portal/pages/ main.

5. *Юдович Я.Э.* Горючие сланцы Республики Коми. Проблемы освоения. Сыктывкар: Геопринт, 2013. 90 с.

6. Change in composition and properties of fuel shales during heat treatment / M.Yu.Nazarenko, V.Yu.Bazhin, S.N.Saltykova, F.Yu.Sharikov // Coke and Chemistry. 2014. Vol.57. N 10. P.129-134.

7. Product of fuel shale pyrolysis / M.Yu.Nazarenko, N.K.Kondrasheva, S.N.Saltykova // Coke and Chemistry. 2015. Vol.58. N 4. P.143-146.

REFERENCES

1. *Nazarenko M.Ju., Bazhin V.Ju., Saltykova S.N., Konovalov G.V.* Izuchenie fiziko-himicheskih svojstv gorjuchih slancev (*Study of physical and chemical properties of combustible shales*). Koks i himija. 2014. N 3, p.44-50.

2. *Miroshina V.V.* Napravlenija ispol'zovanija tverdyh gorjuchih uglerodsoderzhashhih othodov gornogo proizvodstva (T*he uses of solid combustible carbon-containing wastes of the mining operatons*). Zapiski Gornogo instituta. 2002. Vol.150. Part.2, p.120-125.

3. *Rudina M.G., Serebrjannikova N.D.* Spravochnik slancepererabotchika (*Reference book of a shale-processer*). *Leningrad: Himija, 1988, p.256.*

4. Federal'noe agentstvo po tehnicheskomu regulirovaniju i metrologii (Rosstandart) (*Federal Agency on Technical Regulating and Metrology*): [Jelektronnyj resurs]. URL: http://www.gost.ru/wps/portal/pages/ main.

5. *Judovich Ja.Je.* Gorjuchie slancy Respubliki Komi (*Combustible shales of the Komi Republic.*). Problemy osvoenija. Syktyvkar: Geoprint, 2013, p.90.

6. *Nazarenko M.Yu., Bazhin V.Yu., Saltykova S.N., Sharikov F.Yu.* Change in composition and properties of fuel shales during heat treatment. Coke and Chemistry. 2014. Vol.57, N 10, p.129-134.

7. *Nazarenko M.Yu., Kondrasheva N.K., Saltykova S.N.* Product of fuel shale pyrolysis. Coke and Chemistry. 2015. Vol.58. N 4, p.143-146.

EXAMINATION OF THE RAW MATERIALS AND THE PRODUCTS OF THE COMBUSTIBLE SHALES PROCESSING

N.K.KONDRASHEVA, *Dr. of Engineering Sciences*, *Professor*, *natalia_kondrasheva@mail.ru*
S.N.SALTYKOVA, *PhD in Engineering Sciences*, *Associate Professor*, *ssn_58@ mail.ru*
National Mineral Resources University (*Mining University*), *St Petersburg*, *Russia*

The reserves of combustible slates of Russia in shale oil and gas equivalent are more than the reserves of oil and natural gas. The formation of a large volume of ash is a major problem connected to the processing and the usage of the combustible slates. It is possible to look at this problem from a different angle of vision if a mineral part of slates is considered as a complex organo-mineral raw material where a mineral substance of the slates is the same raw material as the organic one. For this purpose, it is required to study in detail the physicochemical characteristics of the combustible slates and the behavior of the organic and the mineral parts of the slates during the heat treatment.

This research focuses on the phase composition of Leningrad fuel shale and its changes on pyrolysis. They were studying the phase composition, the gas phase outlet, pyrolysis mass balance of combustible slates in the nitrogen atmosphere in the temperature range of 200-1000 °C, the porosity changes of combustible slate in the nitrogen atmosphere in the temperature range of 25-900 °C. It is determined that the main minerals of combustible slates are calcite (28 %), quartz (25 %), illite (17 %), and microcline (11 %). The temperature dependence of the shale porosity is studied in a nitrogen atmosphere and in air. The porosity changes in four stages: (I) 25-200 °C; (II) 200-400 °C; (III) 400-600 °C; (IV) 600-900 °C. The mass balance pyrolysis of combustible slates in a PTK_1.2_40 tube furnace is made up, in the nitrogen atmosphere of 200, 400, 600, 800 and 1000 °C.

Key words: combustible slate, bricks, solid characteristics, blend composition, pyrolysis.