

<https://doi.org/10.3176/oil.1993.1.06>

УДК 665.7.032.57.046 :: 662.742.001.53
542.943

*Х. А. КУНДЕЛЬ, В. М. ЕФИМОВ, Р. А. ЛЕЭПЕР,
С. К. ДОЙЛОВ*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ОКИСЛЕННОГО СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

H. KUNDEL, V. YEFIMOV, R. LÖÖPER, S. DOILOV

PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF PRODUCTS OBTAINED ON SEMICOKING OXIDIZED OIL SHALE

Как известно, при полукоксовании сланца на выход смолы решающим образом влияет кислород, попадающий в реакционный объем агрегата. Так, при переработке кускового сланца в генераторах и вертикальных ретортах кислород поступает в шахту полукоксования в составе газообразного теплоносителя. При этом чем меньше поступление кислорода, тем выше выход смолы [1, 2].

Принято считать, что отрицательное влияние кислорода на выход смолы при полукоксовании кукурсита обусловлено в основном окислением сланца до начала активной термической деструкции [3—5]. Чтобы уточнить особенности этого процесса, необходимо установить наиболее характерные для него признаки, по которым можно было бы безошибочно судить о степени окисленности сланца при его термической деструкции в промышленных условиях. Несомненно, что в данном случае наиболее надежной информацией являются данные о выходе и физико-химических свойствах продуктов полукоксования. В связи с этим мы исследовали образцы сланца, окисленные как в природных (выветрелый сланец), так и в лабораторных условиях.

В лабораторных условиях сланец (200-граммовая навеска) окисляли в алюминиевой реторте, снабженной газораспределительным устройством для подвода воздуха, который подавался со скоростью 100 мл/мин; продолжительность опыта 6 ч, температура $(195 \pm 3)^\circ\text{C}$. В ходе опыта на 1 г сухого сланца поглотилось 27,4 мл кислорода и выделилось 38,3 мл летучих продуктов окисления следующего состава, % (по объему): водяные пары — 75, диоксид углерода — 12, оксид углерода — 8, сероводород — 5. По балансу продуктов окисления количество органической массы в сланце осталось неизменным, однако ее элементный состав изменился: содержание кислорода увеличилось на 1,9 %, а содержание углерода, водорода и серы уменьшилось на 1,2, 0,8 и 0,9 %. По окончании окисления в этой же реторте полукоксовали окисленный сланец.

Наряду с образцами, окисленными в лабораторных условиях, был изучен образец сланца из шахты «Эстония», который был отобран во время пожара в шахте в январе 1989 г. Логично полагать, что он представляет собой случай максимально возможной степени окисления сланца при нагревании.

Как известно [6], одним из первых признаков выветривания сланца является уменьшение содержания (или отсутствие) в нем карбоната кальция: свободная угольная кислота в грунтовых водах разлагает карбонат до водорастворимого бикарбоната, который затем вымывается грунтовыми водами. В результате этого процесса содержание

органической массы в выветрелом сланце оказывается повышенным, более высокой становится и удельная теплота сгорания полукокса. Это подтверждается и результатами наших исследований (табл. 1). Для большей наглядности в статье приведена для сравнения характеристика образцов неокисленного сланца с той же удельной теплотой сгорания, что и у выветрелых образцов.

Таблица 1. Характеристика процесса полукоксования проб сланца в стандартной реторте

Table 1. Operating characteristics for semicoking oil shale samples in a standard retort

Показатель	Сланец				
	неокисленный	выветрелый в природных условиях			
		верхняя часть пачки Е, шахта «Эстония»		пачки F, карьер «Сиргала»	
С л а н е ц					
Содержание на сухое вещество, %:					
диоксида углерода $(CO_2)_M^d$	27,3	17,7	21,9	10,1	9,1
золе прокаливания A^d	51,0	45,8	52,4	51,1	52,2
условной органической массы					
100 — $(CO_2)_M^d - A^d$	21,7	36,5	25,7	38,8	38,7
серы общей S_t^d	1,1	1,9	0,5	1,7	0,7
Удельная теплота сгорания Q_8^d , МДж/кг:					
сланца	8,04	14,03	8,04	14,03	14,03
керогена (расчетная)	37,05	38,43	31,28	36,15	36,26
Выход продуктов полукоксования, %:					
Смола	14,2	24,8	13,1	22,5	22,3
Вода пирогенетическая	1,0	1,6	2,0	2,9	2,3
Полукок	81,0	67,6	80,2	68,3	69,3
Газ и потери	3,8	6,0	4,7	6,3	6,1
Выход смолы на органическую массу, %	65,4	67,9	51,0	58,0	57,6
П о л у к о к с					
Содержание на сухое вещество, %:					
диоксида углерода $(CO_2)_M^d$	32,3	27,2	27,7	—	—
золе прокаливания A^d	61,9	65,4	65,5	—	—
углерода C^d	5,1	8,1	6,6	—	—
серы общей S_t^d	0,8	1,8	0,28	—	—
Удельная теплота сгорания Q_8^d , МДж/кг	1,93	3,35	1,97	4,10	4,10
Переход химической теплоты сланца в продукты полукоксования, %:					
в смолу	70,0	70,5	64,4	63,5	62,9
в газ (см. табл. 2)	9,6	9,2	12,5	11,0	12,8
в полукок	19,4	16,1	19,6	20,0	20,3
в газовый бензин и потери (по разности)	1,0	4,2	3,5	5,5	4,0

Удельный выход газа при полукоксовании выветрелого сланца возрастает по сравнению с выходом для обычного сланца, а содержание в газе водорода (и удельный выход этого компонента на органическую массу) уменьшается (табл. 2). При этом в смолу переходит меньше химической теплоты сланца, а в газ и полукок — больше.

Как видно из таблиц 3 и 4, при полукоксовании окисленных образцов сланца наблюдаются те же закономерности, что и в случае выветрелого сланца, только здесь они выражены наиболее сильно. Осо-

Таблица 2. Выход и характеристика газа, полученного при полукоксовании сланца в стандартной реторте

Table 2. Yield and characteristics of gas obtained on semicoking oil shale in a standard retort

Показатель	Сланец				
	неокисленный		выветрелый в природных условиях		
			верхняя часть карьер «Сиргала»	пачка Е, шахта «Эстония»	
Удельный выход газа, м ³ /т	21,0	37,1	28,7	37,6	39,5
Объемное содержание компонентов в газе, %:					
CO ₂	27,0	26,8	30,4	21,6	23,1
H ₂ S	10,3	12,6	7,4	14,4	6,7
H ₂	9,4	7,0	4,5	3,6	3,0
CO	8,5	8,1	14,9	6,6	8,7
CH ₄	14,5	18,8	14,1	16,9	17,3
C ₂ H ₆	11,0	11,3	9,7	11,8	13,1
C ₃ H ₈	4,8	3,3	4,4	5,1	5,8
C ₄ H ₁₀ <i>n</i> -бутан	1,9	1,9	2,0	2,4	2,6
<i>изо</i> -бутан	—	—	0,1	} 2,3	} 2,7
C ₅ H ₁₂ <i>n</i> -пентан	0,9	1,0	1,2		
C ₆ H ₁₄ <i>n</i> -гексан	0,1	0,1	0,3		
Итого предельных углеводородов	33,2	36,4	31,8	38,5	41,5
C ₂ H ₄	3,4	2,0	2,6	3,9	4,6
C ₃ H ₆	4,2	3,4	4,1	5,5	5,9
C ₄ H ₈ бутен-1	1,8	1,7	1,9	2,5	2,7
<i>транс</i> -бутен-2	0,5	0,4	0,5	} 3,4	} 3,8
<i>цис</i> -бутен-2	0,7	0,4	0,3		
C ₅ H ₁₀ пентен-1	0,7	0,7	0,8		
<i>цис</i> -пентен-2	0,2	0,4	0,1		
C ₆ H ₁₂ гексен-1	0,1	0,1	0,2		
Итого непредельных углеводородов	11,6	9,1	10,5	15,3	17,0
Неидентифицированные углеводороды	—	—	0,5	—	—
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Удельная теплота сгорания расчетная, МДж/м ³ :					
высшая	36,63	34,83	35,00	41,20	45,47
низшая	33,75	32,00	32,44	38,14	41,12
Плотность, кг/м ³	1,313	1,281	1,441	1,240	1,370
Удельный выход водорода, м ³ /т:					
на сланец	1,97	2,60	1,29	1,35	1,18
на УОМ	9,08	7,12	5,02	3,48	3,05

бенно это относится к образцу сланца, отобранному на шахте «Эстония». Сопоставление состава газов полукоксования окисленного в промышленных условиях и неокисленного сланцев совершенно четко выявляет следующие закономерности. В результате окисления существенно возрастает доля оксидов углерода (с 28,0 до 80,8 %) и снижается концентрация всех остальных компонентов, одновременно заметно уменьшается удельная теплота сгорания газа. Интересно отметить, что отношение CO/CO₂ остается практически постоянным и при этом оксид углерода составляет примерно одну треть от содержания диоксида углерода.

В углеводородной части газа уменьшается доля углеводородов с длинной алифатической цепью. В углеводородной части газа полу-

коксования неокисленного сланца метан составляет 31 %, а в результате окисления его содержание увеличивается до 50 %.

Поскольку в результате окисления выход газа на 1 т сухого сланца возрастает в 2 раза, изменения в составе газа полукоксования становятся особенно заметными при сравнении удельных выходов газов в расчете на исходный сланец. Оказывается, количество оксидов углерода увеличивается в 6 раз, количество метана остается примерно таким же, доля остальных углеводородов и водорода уменьшается в 2—2,5 раза, а сероводорода — в 4 раза.

В составе смолы полукоксования значительно снижается содержание углеводородов, особенно соединений с длинной алифатической цепью (алифатических углеводородов) и увеличивается доля кислородных соединений; при этом для кислородных соединений наблюдается тенденция к увеличению доли соединений кислотного характера (табл. 5). Следует отметить, что в пересчете на сланец уменьшаются выходы всех групповых компонентов: кислородных соединений в 2,7 раза, в том числе 5-алкилрезорцинов почти в 8 раз, а углеводородов в 5,3 раза, в том числе алифатических в 7,2 раза.

Дополнительный анализ групповых компонентов смолы окислен-

Таблица 3. Характеристика процесса полукоксования окисленного сланца
Table 3. Operating characteristics for semicoking oxidized oil shale

Показатель	Обычный сланец		Окисленный сланец из шахты «Эстония»
	до окисления	после окисления в лабораторных условиях	
С л а н е ц			
Содержание в сланце на сухое вещество, %:			
диоксида углерода (CO ₂) _M ^d	19,3	—	12,8
зола прокаливания A ^d	47,0	—	39,4
УОМ	33,7	—	47,8
Удельная теплота сгорания Q ₈ ^d , МДж/кг:			
сланца	12,56	—	12,56
керогена (расчетная)	37,26	—	26,28
Выход продуктов полукоксования в стандартной реторте, %:			
Смола	22,1	—	5,2
Вода пирогенетическая	2,0	—	4,5
Полукоккс	70,8	—	79,6
Газ и потери (по разности)	5,1	—	10,7
Выход смолы на УОМ, %	65,6	—	10,9
Выход и характеристика продуктов полукоксования в реторте с навеской сланца, г	200	200	50
Выход смолы, %:			
на сухой сланец	21,2	13,3	5,2
на УОМ	62,9	39,5	10,9
от лабораторного	95,9	60,2	100,0
Выход полукоккса на сухой сланец, %	70,1	75,7	79,6
Содержание в полукокксе на сухое вещество, %:			
диоксида углерода (CO ₂) _M ^d	26,0	23,6	13,3
зола прокаливания A ^d	66,4	61,8	49,6
углерода C ^d	8,1	13,1	27,7
серы общей S _t ^d	1,2	1,3	0,9
Удельная теплота сгорания полукоккса Q ₈ ^d , МДж/кг	2,76	5,03	11,43
Переход химической теплоты сланца в продукты полукоксования, %:			
в смолу	67,13	41,90	16,37
в газ (см. табл. 4)	12,00	—	7,00
в полукоккс	15,43	30,27	72,43
в газовый бензин и потери (по разности)	5,44	—	4,20

Таблица 4. Выход и характеристика газа полукоксования окисленного сланца
Table 4. Yield and characteristics of gas obtained on semicoking oxidized oil shale

Показатель	Обычный сланец		Окисленный сланец из шахты «Эстония»
	до окис- ления	после окис- ления в ла- бораторных условиях	
Полукоксование навески сланца, г, в алюминиевой реторте	200	200	50
Удельный выход газа, м ³ /т	33,2	—	67,0
Объемное содержание компонентов в газе, %:			
CO ₂	20,8	39,4	61,6
H ₂ S	14,9	4,5	2,0
H ₂	4,6	2,9	1,1
CO	7,2	14,8	19,2
CH ₄	16,1	13,0	8,1
C ₂ H ₆	12,2	9,8	2,6
C ₃ H ₈	5,3	4,2	0,9
C ₄ H ₁₀ <i>n</i> -бутан	2,1	1,6	0,4
C ₅ H ₁₂ <i>n</i> -пентан	1,0	0,8	0,3
C ₆ H ₁₄ <i>n</i> -гексан	0,1	0,1	0,1
Итого предельных углеводородов	36,8	29,5	12,4
C ₂ H ₄	4,5	2,6	1,1
C ₃ H ₆	5,9	3,2	1,4
C ₄ H ₈ бутен-1	2,4	1,4	0,6
<i>транс</i> -бутен-2	0,6	0,4	0,1
<i>цис</i> -бутен-2	1,0	0,5	0,1
C ₅ H ₁₀ пентен-1	0,9	0,5	0,2
<i>цис</i> -пентен-2	0,3	0,2	0,1
C ₆ H ₁₂ гексен-1	0,1	0,1	0,1
Итого непредельных углеводородов	15,7	8,9	3,7
Всего	100,0	100,0	100,0
Удельная теплота сгорания расчетная, МДж/м ³ :			
высшая	45,38	28,38	13,10
низшая	42,00	26,33	12,24
Плотность, кг/м ³	1,412	1,483	1,588
Удельный выход водорода, м ³ /т:			
на сланец	1,53	—	0,74
на УОМ	4,54	—	1,55

ного сланца хроматографическими и спектральными методами показал, что основная часть кислых соединений, извлекаемых водными растворами щелочи, состоит из высокомолекулярных соединений, молекулы которых содержат как гидроксильные, так и карбонильные и карбоксильные функциональные группы. Содержание же типичных фенольных соединений, особенно 5-алкилрезорцинов, низкое. Изменяется и распределение 5-алкилрезорцинов по длине боковой цепи: доля гомологов с длинной боковой цепью заметно снижается.

Среди нейтральных кислородных соединений резко уменьшается содержание алифатических кетонов с длинной алифатической цепью, а преобладающими становятся циклические и ароматические кетоны.

В целом смола полукоксования окисленного сланца содержит незначительное количество соединений с длинной алифатической цепью, характерных для смолы неокисленного сланца.

Таким образом, для полукоксования окисленного сланца характерны следующие моменты:

Таблица 5. Химический групповой состав смолы полукоксования исходного и окисленного сланца в 200-граммовой реторте

Table 5. Chemical group composition of oil obtained on semicoking raw and oxidized oil shale in a retort of 200 g capacity

Показатель	Сланец		
	исходный	окисленный	
Выход смолы на сухой сланец, %	23,9	15,4	8,7
Углеводороды:			
алифатические	6,9	5,5	2,6
ароматические	36,1	32,4	25,7
Нейтральные кислородные соединения	38,8	41,3	46,3
Фенолы и карбоновые кислоты	18,2	20,8	25,4
В том числе 5-алкилрезорцины	2,51	1,28	0,88

- уменьшается выход смолы на органическую массу и увеличивается выход газа;
- уменьшается концентрация водорода в газе полукоксования и его удельный выход на органическую массу;
- в газе полукоксования увеличивается концентрация диоксида и оксида углерода и уменьшается концентрация углеводородов и сероводорода;
- в смоле полукоксования уменьшается содержание ароматических углеводородов и увеличивается содержание кислородных соединений;
- возрастают содержание в полукоксе углерода и доля химической теплоты сланца, перешедшей в полукоккс.

H. KUNDEL, V. YEFIMOV, R. LÖÖPER, S. DOILOV

PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF PRODUCTS OBTAINED ON SEMICOKING OXIDIZED OIL SHALE

Summary

Oxygen ingressing into a reaction zone of any retorting unit is known to be of essential importance for semicoking oil shale. It is considered to result in oxidizing oil shale before its intensive thermal destruction takes place. The less the oxygen content in a gaseous heat-carrier, the more the shale oil yield.

It seems to be of practical importance to fix the most characteristic features of this process which enable to identify the effect of oxidizing oil shale on its thermal destruction in commercial-scale units.

For this purpose there were investigated samples of oil shale oxidized under natural (weathered oil shale) and laboratory conditions as well as a specimen taken from the Estonia Mine after the fire in January 1989. The latter may be considered as an example of the utmost possible degree of oxidation that can be reached on heating oil shale.

The semicoking of weathered oil shale characterized by the reduced content of carbonates as compared to that in non-oxidized oil shale proceeds with a decrease in the shale oil yield, oil shale organic matter content basis, and with an increase in the gas yield, whereas the hydrogen content in gas (and the specific yield of this component, organic matter content basis) decreases (see Tables 1 and 2). The above results in lesser amounts of oil shale chemical heat being transferred to shale oil and in larger amounts being transferred to gas and semicoke.

The semicoking of the oxidized oil shale samples (see Tables 3 and 4) follows the same patterns as in the case of weathered oil shale, these patterns being

even more clearly pronounced for the latter. This holds particularly true for the samples from the Estonia Mine. The oxidation process results in considerable increasing amounts of carbon oxides (from 28.0 to 80.8 %) and in reducing the concentration of other components as well as in simultaneous reducing the specific heat value of gas.

It is worth noting that the CO : CO₂ ratio remains practically constant with the carbon oxide content running to approximately one third of that value for carbon dioxide.

The content of hydrocarbons in oil obtained on semicoking oil shale is essentially reduced, in particular that of compounds with long aliphatic chains, while the amount of oxygen compounds increases (see Table 5).

The majority of acidic compounds extractable with aqueous alkaline solutions is represented by high-molecular compounds whose molecules contain both hydroxyl functional groups, and carbonyl and carboxylic ones. At the same time the content of specific phenolic compounds, especially that of 5-alkyl-resorcinols, was found to be low.

Among neutral oxygen compounds present in oils obtained on retorting oxidized oil shale the content of long-chain aliphatic ketones was distinctly low, with the pronounced prevalence of cyclic and aromatic ketones.

In general, shale oil obtained on semicoking oxidized oil shale contains insignificant quantities of long-chain aliphatic compounds being characteristic of oils obtained from non-oxidized oil shale.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Smith J. W., Johnson D. R.* Mechanisms helping to heat oil-shale blocks // Symp. on oil shale, tar sands, and related materials production and utilization of synfuels. Aug. 29—Sept. 3. San Francisco, 1976. P. 25—33.
2. *Ефимов В. М., Кундель Х. А., Дойлов С. К.* Влияние вторичных пиролизических процессов на выход и свойства продуктов термической деструкции горючего сланца // Горючие сланцы. 1990. Т. 7, № 3—4. С. 275—285.
3. *Аарна А. Я.* О влиянии кислорода воздуха при термическом разложении горючих сланцев // Сб. ст. по химии и химической технологии горючего сланца : Тр. / Таллинн. политехн. ин-т. 1958. № 5. С. 3—9.
4. *Митюрев А. К.* Кинетика окисления сланца Прибалтийского месторождения // Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки : Тр. / ВНИИПС. Л., 1956. Вып. 5. С. 79—87.
5. Влияние окислительной газовой среды при полукоксовании горючих сланцев на выход и качество получаемой смолы / Х. А. Кундель, Э. Э.-В. Айтсен, Н. М. Передкова // Проблемы эффективности и качества в сланце-перерабатывающей промышленности : Тр. / НИИсланцев. 1984. Вып. 23. С. 25—38.
6. *Luts K.* Der estländische Brennsehiefer — Kukersit, seine Chemie, Technologie und Analyse. Tartu, 1934.

Научно-исследовательский институт сланцев
г. Кохтла-Ярве, Эстония

Oil Shale Research Institute
Kohhtla-Järve, Estonia

Поступила в редакцию
18.12.91

Received December 18, 1991