

<https://doi.org/10.3176/oil.1992.2.09>УДК 665.7.032.57.002.33  
66.092.041.53

В. М. ЕФИМОВ, Р. А. ЛЕЭПЕР, С. К. ДОЙЛОВ, П. Н. ЦЫПЛАКОВ

**ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА СЛАНЦА-КУКЕРСИТА  
НА ДИССОЦИАЦИЮ КАРБОНАТОВ ЕГО МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ  
ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ В ГЕНЕРАТОРАХ**

V. YEFIMOV, P. LÖÖPER, S. DOILOV, P. TSYPLAKOV

**INFLUENCE OF KUKERSITE OIL SHLE QUALITY ON  
DISSOCIATION OF CARBONATES CONTAINED IN MINERAL  
MATTER THEREOF UPON PROCESSING THAT IN GENERATORS**

При переработке сланца в генераторах очень важно уменьшить степень диссоциации карбонатов, поскольку это позволит понизить удельные затраты теплоты, а следовательно и воздуха, на процесс, что, в свою очередь, способствует увеличению выхода смолы [1, 2]. Если о влиянии на диссоциацию карбонатов технологии переработки сланца в генераторах и их конструктивного оформления представление имеется [3], то влияние качества технологического сырья в данном аспекте пока изучено мало. Для промышленной эксплуатации генераторов практический интерес в первую очередь представляет определение того как на глубину разложения карбонатов влияют основные характеристики перерабатываемого сланца — содержание в нем органической массы и крупность кусков.

По общепринятой методике расчета (исходя из зольности сланца, полукокса или зольного остатка, а также содержания в них диоксида углерода) определить степень диссоциации карбонатов в кусках твердого остатка переработки с различной крупностью практически невозможно, поскольку сланец при термической деструкции в генераторах сильно измельчается и в гранулометрическом составе материала происходят существенные изменения. Крупные куски сланца, обладающие сравнительно низкой термомеханической прочностью, превращаются в мелкие, а в виде крупных кусков сохраняется в основном бедный органической массой материал, обладающий более высокой прочностью.

Для оценки степени диссоциации карбонатов минеральной части сланца в таких условиях мы исходили из того, что при его полукоксовании (если это не сопровождается разложением карбонатов) количество (масса) карбонатов и зольной части практически не изменяется. Значит, соотношение  $(\text{CO}_2)_M^d : A^d$  в исходном сланце (это соотношение обозначим коэффициентом  $K_{\text{CO}_2}^{\text{сл}}$ ) и в полученном твердом остатке ( $K_{\text{CO}_2}^{\text{ост}}$ ) должно остаться неизменным. Если же при термической деструкции сланца происходит диссоциация карбонатов, то коэффициент  $K_{\text{CO}_2}^{\text{ост}}$  должен уменьшаться, поскольку в твердом остатке переработки снижается количество диоксида углерода при неизменном содержании золы прокаливания.

Из табл. 1 видно, что для технологического сланца с удельной теплотой сгорания по бомбе 10,0—14,3 МДж/кг указанный коэффициент довольно постоянен и составляет около 0,4. При полукоксовании же этого сланца в алюминиевой реторте (использовали реторту с навеской сланца 20 г [4]), в которой диссоциации карбонатов практически



Таблица 1. Характеристика сланца и полученного при его полукоксовании в алюминиевой реторте полукоккса

Table 1. Characteristics of oil shale and semicoke obtained upon processing that in a Fischer retort

Сланец Oil shale				Полукокск Semicoke					
Q <sub>d</sub> , МДж/кг* <sup>1</sup>	Содержание, % Content, %			K <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>ост</sup>	Q <sub>d</sub> , МДж/кг* <sup>1</sup>	Содержание, % Content, %			K <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>ост</sup>
	(CO <sub>2</sub> ) <sub>M</sub> <sup>d</sup>	A <sup>d</sup>	YOM* <sup>2</sup>			(CO <sub>2</sub> ) <sub>M</sub> <sup>d</sup>	A <sup>d</sup>	горючих* <sup>2</sup>	
2,60	36,2	56,8	7,0	0,64	—	37,0	60,0	3,0	0,62
6,36	27,7	54,6	17,7	0,51	1,17	32,7	65,0	2,3	0,50
9,46	22,0	52,5	25,5	0,42	2,18	28,4	65,3	6,3	0,43
9,80	23,9	49,6	26,5	0,48	2,22	30,6	64,6	4,8	0,47
10,05	21,6	51,5	26,9	0,42	2,30	27,7	65,6	6,7	0,42
10,26	19,4	53,4	27,2	0,36	2,22	24,0	70,6	5,4	0,34
10,76	19,8	51,1	29,1	0,39	2,34	26,6	65,7	7,7	0,40
11,72	18,9	50,3	30,8	0,38	2,68	25,5	66,5	8,0	0,38
12,43	20,8	46,2	33,0	0,45	2,60	29,0	64,5	6,5	0,45
12,69	17,6	48,7	33,7	0,36	3,06	25,2	65,3	9,5	0,39
12,77	19,8	47,1	33,1	0,42	3,18	28,6	63,5	7,9	0,45
13,40	18,7	46,5	34,8	0,40	3,26	27,6	63,8	8,6	0,43
14,03	17,7	45,8	36,5	0,39	3,35	27,2	65,4	7,4	0,42
14,28	18,2	45,1	36,7	0,40	3,73	27,6	63,4	9,0	0,43
14,99	14,9	46,5	38,6	0,32	3,81	23,6	66,8	9,6	0,35
21,18	12,9	31,8	55,3	0,41	6,03	23,6	59,5	16,9	0,40
21,90	9,3	33,2	57,5	0,28	6,28	17,0	65,0	18,0	0,26
25,87	6,5	26,0	67,5	0,25	9,46	14,1	60,4	25,5	0,23
30,90	0,7	17,6	81,7	0,04	15,62	1,2	53,7	45,1	0,02

\*<sup>1</sup> Удельная теплота сгорания. Specific calorific value, MJ/kg.

\*<sup>2</sup> Определено по разности 100 — (CO<sub>2</sub>)<sub>M</sub><sup>d</sup> — A<sup>d</sup>.

Conditional organic matter estimated as a difference 100 — (CO<sub>2</sub>)<sub>M</sub><sup>d</sup> — A<sup>d</sup>.

Combustible estimated as a difference 100 — (CO<sub>2</sub>)<sub>M</sub><sup>d</sup> — A<sup>d</sup>.

не происходит, указанное соотношение для полукоккса также постоянно и составляет, как и в сланце, около 0,4. В случае горной массы, в полукокксе которой содержится повышенное количество диоксида углерода (30—40 %), коэффициент K<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>ост</sup> находится на самом высоком уровне — 0,5—0,6. Для полукоккса из концентратов органического вещества с различной степенью обогащения этот коэффициент небольшой — ниже 0,26.

Как видно из таблиц 2 и 3, при газификации полукоккса карбонаты интенсивно диссоциируют (до 70 %), и коэффициент K<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>ост</sup> снижается до 0,1. В случае замены паровоздушного дутья обратным газом степень диссоциации карбонатов уменьшается и составляет в основном 28—32 % [5], а коэффициент K<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>ост</sup> при этом возрастает до 0,25—0,35.

При полукоксовании сланца в туннельных печах, в которых разложения карбонатов из-за сравнительно низких температур теплоносителя (не выше 480—500 °C) практически не происходило, коэффициент K<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>ост</sup> = 0,39 (характеристика полукоккса, %: (CO<sub>2</sub>)<sub>M</sub><sup>d</sup> 25,5; A<sup>d</sup> 65,3 и C<sup>d</sup> 7,4).

При полукоксовании мелкого сланца в лабораторной реторте периодического действия в псевдооживленном слое [11], в случае применения в качестве газового теплоносителя диоксида углерода



Таблица 2. Характеристика перерабатываемого в генераторах сланца и полученных твердых остатков

Table 2. Characteristics of oil shale to be processed in generators and solid residues obtained thereupon

Предприятие Plant	Цех и конструкция генератора* <sup>1</sup> Generator design* <sup>2</sup>	Сланец, % Oil shale, %		$K_{CO_2}^{\%}$	Твердый остаток, % Solid residue, %		$K_{CO_2}^{\%T}$	$D^{*3}$
		$(CO_2)_M^d$	$A^d$		$(CO_2)_M^d$	$A^d$		
Переработка сланца в генераторах на режиме с газификацией полукокса Oil shale processing in generators with semicoke gasification								
ПО «Сланце-хим» [6—8] “Slantsekhim”	ГГС-5, генератор № 7, ППТ	21,1	47,4	0,44	11,9	80,2	0,15	66,6
	”	19,8	46,7	0,42	12,3	76,2	0,16	62,0
	”	20,8	51,4	0,40	10,5	81,0	0,13	68,0
	ГГС-5, ЦВТ	21,0	45,0	0,46	8,2	84,2	0,10	65,0
СПЗ «Сланцы» [9] “Slantsy”	ГГС, ЦВТ	19,4	50,7	0,38	14,1	76,1	0,18	51,6
СХЗ «Кивиыли» [10] “Kiviõli”	ГГС, ЦВТ	23,0	49,5	0,46	16,2	76,7	0,21	55,0
Переработка сланца в генераторах на режиме без газификации полукокса Oil shale processing in generators without semicoke gasification								
ПО «Сланце-хим» [5] “Slantsekhim”	ГГС-5, генератор № 7, ППТ	19,8	46,6	0,42	20,6	68,0	0,30	28,7
	”	19,5	46,3	0,42	17,6	68,8	0,26	39,3
	”	20,0	46,5	0,43	21,0	66,9	0,31	27,0
	”	20,7	46,7	0,44	16,0	70,9	0,23	49,1
	”	19,6	46,2	0,42	20,7	70,0	0,30	30,3
	”	19,0	46,3	0,41	22,1	70,8	0,31	23,9
	”	21,6	46,0	0,47	24,3	69,1	0,35	25,1
	”	21,0	47,1	0,44	16,9	76,7	0,22	50,6
	”	20,6	46,8	0,44	17,1	75,6	0,23	48,6
					22,7	69,9	0,32	20,0
	ГГС-5, 1000-т генератор 1000 t/day generator VI—IX. 81	19,0	46,8	0,40	22,2	70,5	0,31	22,8
					18,1	71,3	0,25	37,9* <sup>4</sup>
					15,9	66,2	0,24	41,0* <sup>4</sup>

\*<sup>1</sup> ППТ — генераторы с поперечным потоком теплоносителя; ЦВТ — генераторы с центральным вводом теплоносителя.

\*<sup>2</sup> ГГС — gas generator station; ППТ — generators with cross-current of the heat carrier; ЦВТ — generators with central inlet of the heat carrier.

\*<sup>3</sup>  $D$  — степень диссоциации карбонатов, %; the degree of carbonates dissociation, %.

\*<sup>4</sup> Боковые топочные устройства отключены.

$K_{CO_2}^{\%T} = 0,42$  (табл. 4). Это и естественно, так как при температуре теплоносителя 500 °С диссоциации карбонатов происходить не должно. При использовании же в качестве теплоносителя азота указанный коэффициент составил 0,33—0,36. Это говорит о том, что в данном случае происходит либо неглубокая диссоциация карбонатов (что маловероятно из-за низких температур теплоносителя), либо какое-то взаимодействие карбонатов с летучими продуктами. Хисин [12], например, допускал, что значительная часть диоксида углерода при полукоксовании сланца в алюминиевой реторте образуется за счет диссоциации карбоната кальция кислыми смоляными продуктами.

Таблица 3. Характеристика зольного остатка ГГС-5 ПО «Сланцехим», 1989 г.  
 Table 3. Characteristics of ash residue obtained at the GGS-5 Generator Station at the Slantsekhim Production Association, 1989

Показатель Indices	23—26. I	30. I — 2. II	6—9. II	13—16. II	20—23. II	27. II — 2. III	6—9. III	13—16. III	21—23. III	27—30. III	Среднее значение Mean value
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Содержание на сухое вещество, %: Content on dry basis, %:											
диоксида углерода carbon dioxide (CO <sub>2</sub> ) <sup>d</sup> <sub>M</sub>	14,3	6,2	10,0	14,3	8,8	9,5	9,5	7,6	12,7	11,4	10,4
зола прокаливания ash A <sup>d</sup>	79,9	82,9	77,0	77,0	77,9	80,6	84,3	82,7	74,8	76,5	79,4
углерода carbon C <sup>d</sup>	7,4	6,3	9,0	9,3	9,3	6,6	5,4	8,3	10,0	8,8	8,0
серы общей total sulphur S <sup>d</sup>	2,04	2,00	2,11	2,04	2,06	2,12	2,07	1,88	1,94	1,80	1,99
В том числе: Including:											
сульфатной sulphate	1,02	1,13	0,86	0,76	0,85	0,80	1,07	1,00	0,74	0,82	0,90
пиритной pyrite	0,40	0,25	0,31	0,40	0,34	0,27	0,26	0,26	0,30	0,35	0,31
сульфидной общей sulphide, total	0,54	0,51	0,56	0,52	0,63	0,55	0,45	0,45	0,47	0,44	0,51
сульфидной водорастворимой sulphide, water- soluble	0,10	отсут.	0,35	0,17	0,09	0,09	0,06	0,03	0,06	0,04	0,10
органической organic	0,08	0,11	0,38	0,36	0,24	0,50	0,29	0,17	0,43	0,19	0,27



	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Содержание остаточной смолы Content of residue resin $T_{3K}^d$	2,17	1,22	2,25	3,02	1,47	0,66	0,55	0,54	0,21	0,69	1,28
Удельная теплота сгорания $Q_d^d$ , МДж/кг Specific calorific value, MJ/kg	3,35	2,72	4,14	4,60	3,60	2,68	2,01	2,55	4,10	3,64	3,35
Степень диссоциации карбонатов, % Degree of carbonates dissociation, %	53	81	66	52	70	69	70	76	56	61	66
$K_{CO_2}^{CO_2}$	0,18	0,07	0,13	0,19	0,11	0,12	0,11	0,09	0,17	0,15	0,13

Таблица 4. Степень диссоциации карбонатов в зависимости от технологического режима полукоксования сланца класса 0,4—0,8 мм в лабораторной реторте периодического действия с псевдооживленным слоем

Table 4. Degree of thermal decomposition of carbonates as dependent of operating mode of processing oil shale (size fraction of 0.4—0.8 mm) in a laboratory batch-type fluidized bed retort

Показатель Indices	Используемый газообразный теплоноситель Heat carrier		
	Азот Nitrogen		Диоксид углерода Carbon dioxide
Сланец Oil shale			
Влага воздушно-лабораторной пробы, % Moisture, %	2,30	1,80	1,87
Содержание на сухое вещество, %: Content on the dry basis, %			
$(CO_2)_M^d$	18,0	18,7	19,1
$A^d$	48,2	46,8	48,8
УОМ $[100 - (CO_2)_M^d - A^d]$ organic matter $[100 - (CO_2)_M^d - A^d]$	33,8	34,5	32,1
$K_{CO_2}^{ст}$	0,37	0,40	0,39
Технологический режим Operating schedule			
Разовая загрузка реторты, г Charge of the retort, g	495	470	380
Длительность одной перегонки, мин Duration of the processing, min	49	43	33
Удельный расход теплоносителя в реторту, м <sup>3</sup> /кг Specific heat carrier consumption, m <sup>3</sup> /kg	2,58	2,34	2,18
Температура теплоносителя на входе в реторту, °С Heat carrier temperature at the inlet of the retort, °С	510	500	500
Полукок Semicoke			
Содержание на сухое вещество, %: Content on the dry basis, %:			
$(CO_2)_M^d$	23,4	24,9	28,5
$A^d$	70,8	69,2	67,9
$C^d$	5,9	5,0	4,6
$S^d$	1,9	2,1	1,7
Удельная теплота сгорания $Q_{ст}^d$ , МДж/кг Specific calorific value $Q_{ст}^d$ , MJ/kg	1,84	2,13	1,51
Степень диссоциации карбонатов, % Degree of carbonates dissociation, %	11,7	10,2	не проис- ходит
$K_{CO_2}^{ст}$	0,33	0,36	0,42

Таким образом, есть полное основание считать, что при полукоксовании сланца как в лабораторных, так и в промышленных условиях при отсутствии диссоциации карбонатов коэффициент  $K_{CO_2}^{ст} \approx 0,4$ . По мере же углубления этого процесса указанный коэффициент при степени диссоциации карбонатов 60—70 % понижается до 0,1. Исходя из изложенного, представляется возможным по коэффициенту  $K_{CO_2}^{ст}$  оценивать глубину разложения карбонатов минеральной части сланца при его полукоксовании, в том числе и в полукоксах с различными пределами крупности.



Для получения необходимой информации по рассматриваемому вопросу в 1990 г. в ПО «Сланцехим» на ГГС-5 (6 июня) была отобрана проба технологического сланца, а на ГГС-6 — проба полукокса 1000-тонных генераторов. Эти пробы по крупности кусков были разделены на четыре класса и проанализированы. Как видно из табл. 5, по технической характеристике различные классы сланца существенно друг от друга не отличаются. Несколько больше диоксида углерода и меньше органической массы содержится в средних классах (40—25 и 25—13 мм). В полукоксе же генераторов ГГС-6 в самых крупных кусках диоксида углерода содержится 26,0, а в мелких — 13,5 % (табл. 6).

Примерно такая же картина имеет место и в полукоксе генераторов с поперечным потоком теплоносителя ГГЦ на СПЗ «Сланцы» (табл. 7), где в отличие от генераторов других ГГС дутьевые головки полностью демонтированы. Это является одной из основных причин повышенных потерь смолы с полукоксом и повышенной диссоциации карбонатов, достигающей 40—45 %. Такая высокая степень диссоциации карбонатов, несмотря на отсутствие газификации полукокса, объясняется тем, что этот процесс, начавшись в камере полукоксования на ее горячей стороне, по инерции продолжается и в нижней части агрегата, и время пребывания материала в зоне высоких температур получается таким образом довольно большим (6—8 вместо 3 ч в камере полукоксования).

Из таблиц 6 и 7 следует, что при полукоксовании сланца в генераторах наибольшие изменения в гранулометрическом составе происходят в крупных и мелких фракциях: выход крупной фракции примерно в три раза снижается, а мелкой — во столько же раз возрастает. Указанные фракции, как было сказано выше, существенно отличаются друг от друга содержанием диоксида углерода. При этом, судя по величине коэффициента  $K_{CO_2}^{oct}$ , в мелких кусках полукокса диссоциация карбонатов происходит в наибольшей степени. Это подтверждает и самое высокое содержание в мелких кусках полукокса свободного оксида кальция и водорастворимой сульфидной серы.

Исходя из постоянства соотношения в технологическом сланце диоксида углерода и золы прокаливания (судя по приведенным в табл. 1, а также в таблицах 2, 4 и 5 данным, это соотношение составляет в среднем 0,41), степень диссоциации карбонатов при термической деструкции кукерсита ( $\beta$ , %) может быть рассчитана следующим образом:

$$\beta = [(K_{CO_2}^{sl} - K_{CO_2}^{oct}) / K_{CO_2}^{sl}] 100 = [(0,41 - K_{CO_2}^{oct}) / 0,41] 100 = \\ = 100 - 244K_{CO_2}^{oct}$$

Пользуясь этим уравнением, представляется возможным приближенно определить степень диссоциации карбонатов и в полукоксах с различными пределами крупности, %:

	ГГС-6 ПО «Сланцехим»	ГГЦ СПЗ «Сланцы»
> 40	4,8	4,8
40—25	14,6	21,1
25—13	36,6	53,6
< 13	56,1	65,2

Таким образом, изложенный выше материал свидетельствует о том, что при полукоксовании в генераторах в крупных кусках сланца диссоциация карбонатов происходит незначительно. Этот процесс про-



Таблица 5. Характеристика технологического сланца  
 Table 5. Characteristics of oil shale (technical grade)

Показатель Indices	Пределы крупности, мм Particle sizes, mm				Исходная проба Initial sample
	> 40	40—25	25—13	< 13	
Выход фракции (в расчете на рабочий сланец), % Yield of the fraction (calculated on used oil shale)	60	23	5	12	100
Влага рабочая, % Moisture, %	9,6	9,6	10,2	13,2	10,1
Содержание на сухое вещество, %: Content, dry basis, %:					
(CO <sub>2</sub> ) <sub>M</sub>	17,0	19,2	18,6	16,9	18,0
A <sup>d</sup>	44,6	46,8	46,6	46,8	45,2
УОМ Organic matter	38,4	34,0	34,8	36,3	36,8
Удельная теплота сгорания Q <sub>г</sub> <sup>d</sup> , МДж/кг Specific calorific value Q <sub>M</sub> <sup>d</sup> , MJ/kg	14,74	13,31	13,56	14,28	14,28
K <sub>св</sub>	0,38	0,41	0,40	0,36	0,40
Химический состав зольной части, %: Chemical composition of the ash part, %:					
SiO <sub>2</sub>	27,18	26,21	27,85	31,97	28,44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,99	6,67	6,68	8,28	6,74
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,48	4,99	4,99	5,98	5,96
CaO	41,97	40,57	37,09	34,28	40,30
MgO	5,90	6,42	8,48	6,68	6,57
SO <sub>3</sub>	6,21	6,20	5,72	6,21	6,20
Итого Sum	93,73	91,06	90,81	93,40	94,21

текает в основном в мелких фракциях сланца, образующихся при измельчении крупных кусков. Поскольку же крупные куски полукокса представлены бедным органической массой материалом (как видно из таблиц 6 и 7, крупные куски полукокса обладают самым высоким коэффициентом крепости), есть все основания считать, что при переработке в генераторах малообогащенного сланца диссоциация карбонатов происходит в значительно меньшей степени, чем в случае обогащенного. Такая закономерность недавно была подтверждена и в работе [13].

Указанную закономерность подтверждает также большой опыт эксплуатации генераторов на СХЗ «Кивийыли», где долгое время (до 1986 г.) перерабатывался сравнительно бедный органической массой сланец с удельной теплотой сгорания по бомбе 9—10 МДж/кг. Для этих генераторов, работающих на режиме без газификации полукокса, был характерен довольно низкий удельный расход воздуха на процесс. Как видно из табл. 8, он находился на уровне 220—240 вместо 340—380 м<sup>3</sup>/т на генераторах ПО «Сланцехим», работающих также на режиме без газификации полукокса, но перерабатывающих обогащенный сланец с удельной теплотой сгорания по бомбе 13—14 МДж/кг.

Такая значительная разница в удельных расходах воздуха на процесс на генераторах ГГС СХЗ «Кивийыли» и ПО «Сланцехим» была непонятной в труднообъяснимой. Ведь если исходить из расчетов [14], удельные затраты теплоты (а следовательно, и воздуха) на процесс при всех прочих равных условиях, но независимо от качества технологического сырья, должны быть более или менее постоянными. С уче-



Таблица 6. Характеристики полукокса 1000-тонных генераторов  
Table 6. Characteristics of semicoke obtained in 1.000 ton-per-day generators

Показатель Indices	Генератор № 2 / Generator No. 2 21—30. X 87		Генератор № 1 / Generator No. 1 20—29. III 90					
	Пределы крупности, мм / Particle sizes, mm						Исходная проба Initial sample	
	>25	<25	Среднее значение Mean value	>40	40—25	25—13		<13
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Выход фракции (в расчете на сухой полукокс), % Yield of the fraction (calculated on dry semicoke), %	41,8	58,2	100,0	19,3	21,4	16,0	43,3	100,0
Влажность, % Moisture, %	30,3	39,9	35,9	23,3	26,9	34,0	38,8	33,1
Содержание на сухое вещество, %: Content, dry basis, %:								
(CO <sub>2</sub> ) <sub>г</sub>	25,3	16,6	20,2	26,0	24,5	18,9	13,5	18,8
A <sup>d</sup>	70,0	74,9	72,9	66,0	69,6	72,9	75,3	71,6
C <sup>d</sup>	6,2	9,5	8,1	6,6	7,3	9,2	11,6	9,4
S <sup>d</sup>	1,58	2,20	1,94	1,02	1,50	1,86	2,30	1,90
В том числе: Including:								
пиритной pyrite	0,08	0,12	0,10	0,15	0,23	0,28	0,33	0,22
сульфатной sulphate	0,28	0,48	0,40	0,18	0,25	0,36	0,53	0,37
сульфидной общей sulphide, total	0,46	0,67	0,58	0,53	0,56	0,88	1,03	0,82
сульфидной водорастворимой sulphide, water soluble	0,01	0,04	0,03	следы	0,02	0,04	0,12	0,07
органической organic	0,76	0,93	0,86	0,16	0,46	0,34	0,41	0,49
свободного оксида кальция free calcium oxide	—	—	—	0,2	0,5	0,5	0,6	0,5

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Содержание остаточной смолы $T_{sk}^d$ , % Content of residue resin	0,2	следы	следы	0,2	0,2	0,9	1,5	0,7
Удельная теплота сгорания $Q_{ст}^d$ , МДж/кг	2,18	3,52	3,26	1,45	1,84	3,36	4,55	3,19
Specific calorific value $Q_{ст}^d$ , МДж/кг	0,36	0,22	0,28	0,39	0,35	0,26	0,18	0,26
$T_{CO_2}^{ост}$								
Химический состав золы, %: Chemical composition of the ash, %:								
SiO <sub>2</sub>	22,3	30,5	27,1	18,0	18,3	26,2	29,3	24,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,0	7,0	7,0	4,5	5,0	6,0	7,0	5,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,4	7,6	6,7	4,8	4,5	6,5	7,3	6,1
CaO	50,7	37,8	43,2	58,4	55,3	41,3	34,6	44,7
MgO	4,4	4,4	4,4	5,7	6,2	8,7	6,2	6,5
SO <sub>3</sub>	5,6	7,1	6,5	4,3	6,0	6,9	8,4	6,9
Итого Sum	95,4	94,4	94,9	95,7	95,3	95,6	92,8	94,4
Коэффициент крепости $f$ Strength coefficient $f$	—	—	—	1,1	0,6	0,3	—	—
Насыпная масса, кг/м <sup>3</sup> Bulk weight, kg/m <sup>3</sup>	—	—	—	1010	1050	960	950	1090
Степень диссоциации карбонатов, % Degree of carbonates dissociation, %	—	—	28,0	—	—	—	—	31,8



Таблица 7. Характеристики полукокса генераторов СПЗ «Сланцы»  
 Table 7. Characteristics of semicoke obtained in generators at the Slantsy Oil Shale Processing Plant

Показатель Indices	20—21. I 92		10—12. IV 90						Исходная проба Initial sample
	Пределы крупности, мм / Particle sizes, mm								
	>25	<25	Исходная проба Initial sample	>40	40—25	25—13	<13		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Выход фракции (в расчете на сухой полукокс), % Yield of the fraction (calculated on dry semicoke), %	33,0	67,0	100,0	26,3	20,4	7,6	45,7	100,0	
Влажность, % Moisture, %	21,3	40,0	27,5	21,5	26,3	35,1	39,6	32,6	
Содержание на сухое вещество, %: Content, dry basis, %:									
(CO <sub>2</sub> ) <sub>M</sub>	25,1	12,9	16,6	26,1	22,0	13,8	10,7	17,0	
A <sup>d</sup>	65,7	73,6	71,2	66,1	67,9	71,8	75,5	70,9	
C <sup>d</sup>	8,2	11,5	10,5	7,6	8,3	11,0	11,2	9,6	
S <sup>d</sup>	1,03	1,85	1,60	0,97	1,01	1,24	1,61	1,38	
В том числе: Including:									
пиритной pyrite	0,36	0,37	0,37	0,30	0,27	0,34	0,38	0,33	
сульфатной sulphate	0,16	0,31	0,26	0,21	0,27	0,40	0,41	0,35	
сульфидной общей sulphide, total	0,16	0,31	0,27	0,30	0,27	0,28	0,36	0,32	
сульфидной водорастворимой sulphide, water soluble	0,04	0,15	0,08	нет	0,01	0,02	0,08	0,04	
органической organic	0,35	0,86	0,70	0,16	0,20	0,22	0,46	0,38	
свободного оксида кальция free calcium oxide	—	—	—	0,3	0,8	1,5	2,7	1,6	

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$T_{sk}^d$ , %	4,9	5,4	5,2	2,4	2,2	3,6	3,7	3,3
Удельная теплота сгорания $Q_{sk}^d$ , МДж/кг	—	—	—	2,59	2,89	3,98	4,69	3,77
Specific calorific value $Q_{sk}^d$ , МДж/кг	0,38	0,17	0,23	0,39	0,32	0,19	0,14	0,24
$K_{CO_2}$								
Химический состав золы, %: Chemical composition of the ash, %:								
SiO <sub>2</sub>	22,0	31,0	28,0	20,1	20,3	30,0	30,5	25,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,1	5,2	4,8	3,9	5,0	4,5	6,0	5,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,9	7,5	6,9	5,4	5,1	7,9	7,6	6,5
CaO	55,0	40,2	45,1	57,4	53,9	40,6	36,7	46,0
MgO	3,3	2,9	3,0	3,1	3,1	3,1	2,8	3,0
Na <sub>2</sub> O	0,15	0,25	0,2	—	—	—	—	—
K <sub>2</sub> O	2,6	3,5	3,2	—	—	—	—	—
SO <sub>3</sub>	4,0	6,0	5,3	4,1	4,7	5,4	6,1	5,2

Итого	97,05	96,55	96,5	94,0	92,1	91,5	89,7	91,4
Sum								
Коэффициент крепости $f$ Strength coefficient $f$	—	—	—	1,0	0,6	0,3	—	—
Насыпная масса, кг/м <sup>3</sup> Bulk weight, kg/m <sup>3</sup>	—	—	—	990	990	1080	1050	1180
Степень диссоциации карбонатов, % Degree of dissociation of the carbonates, %	—	—	41,0	—	—	—	—	38,8



Таблица 8. Технологический режим переработки сланца в генераторах и характеристика полукокса

Table 8. Operating mode of processing oil shale in generators and characteristics of semicoke obtained thereupon

Показатель Indices	СХЗ «Киви- ыли» "Kiviöli"	ПО «Сланцехим» "Slantsekhim"	
		Генератор № 7 ГГС-5 Generator No. 7, GGS-5	1000-тонные генераторы 1000 t/day generators
Пропускная способность генератора по сланцу, т/сут Throughput capacity of the generator, t/day	180—200	172	900—1100
Температура парогазовой смеси на газосливах, °С Temperature of vapour-gas mixture, at the gas outlet, °С	140—160	228	220—240
Удельный расход воздуха на процесс, м <sup>3</sup> /т Specific air consumption of the process, m <sup>3</sup> /t	220—240	344	340—380
Содержание в полукоксе, %: Content in the semicoke, %:			
(CO <sub>2</sub> ) <sub>M</sub> <sup>d</sup>	23—26	22	18—20
A <sup>d</sup>	68—70	71	70—72
C <sup>d</sup>	4—7	10	8—10
T <sub>sK</sub> <sup>d</sup>	0,5—0,7	0,9	0,5—1,0
Степень диссоциации карбонатов, % Degree of dissociation of the carbonates, %	24—26	28	30—50
K <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>сст</sup>	0,34—0,37	0,31	0,26—0,28

том же пониженных температур парогазовой смеси на газосливах расчетный удельный расход воздуха на процесс в лучшем случае должен быть не менее 270—280 м<sup>3</sup>/т.

Следовательно, сравнительно низкие удельные расходы воздуха на процесс на генераторах СХЗ «Кивиыли» были обусловлены, наряду с пониженной температурой парогазовой смеси на газосливах, и самим качеством технологического сырья — относительно небольшим содержанием органической массы и, как следствие, его высокой термомеханической прочностью. В результате этого степень диссоциации карбонатов по сравнению с генераторами других предприятий была самой низкой — 24—26 против 30—50 % на генераторах ПО «Сланцехим».

Пониженная степень диссоциации карбонатов при переработке в генераторах довольно бедного органической массой сланца, сохраняющего в силу своей высокой термомеханической прочности практически первоначальную крупность кусков, скорее всего объясняется сравнительно низкой удельной поверхностью слоя и небольшой теплопроводностью минеральной части сланца.

Рассматривая особенности полукоксования кусков сланца различной крупности следует также иметь в виду, что время пребывания их в реакционном объеме примерно равное. В этих условиях мелкие фракции материала, естественно, оказываются более перегретыми, чем крупные, что не может не способствовать более интенсивной диссоциации карбонатов в мелких кусках твердого топлива. Крупным кускам сланца следовало бы обеспечить в генераторах более длительное время пребывания в реакционном объеме, чем мелким.



## Выводы

1. Установлено, что при переработке сланца в генераторах при всех прочих равных условиях степень диссоциации карбонатов минеральной части сланца существенно зависит от крупности кусков технологического сырья — в крупных кусках сланца степень диссоциации карбонатов незначительна, а по мере его измельчения этот процесс усиливается. Поскольку в виде крупных кусков сланца сохраняется бедный органической массой материал, а в мелкие фракции из-за низкой термомеханической прочности в результате измельчения переходит сланец с повышенным содержанием органической массы, при переработке в генераторах сравнительно бедного сланца диссоциация карбонатов происходит в значительно меньшей степени, чем в случае обогащенного технологического сырья.

2. Показано, что в технологическом сланце с удельной теплотой сгорания по бомбе 10,0—14,3 МДж/кг, а также в полукоксах при отсутствии диссоциации карбонатов соотношение диоксида углерода и золы прокаливания —  $(\text{CO}_2)_M^d : A^d$  — довольно постоянно и составляет в среднем 0,41 (условное обозначение этого соотношения  $K_{\text{CO}_2}^{\text{ст}}$  и  $K_{\text{CO}_2}^{\text{ост}}$  соответственно).

В зависимости от соотношения указанных составляющих в твердом остатке переработки предложено определять степень диссоциации карбонатов ( $\beta$ , %) при термической деструкции технологического сланца-кукерсита по следующему уравнению:

$$\beta = 100 - 244K_{\text{CO}_2}^{\text{ст}}$$

## SUMMARY

It seems to be extremely important to reduce the degree of the carbonates dissociation upon processing oil shale in generators for it enables to bring down the level of heat consumption and, hence, specific air consumption in the process. To evaluate the degree of dissociation of the carbonates containing in the oil shale mineral matter (especially of those containing in particulate semicoke or in ash residue of varying range of particle sizes) it was assumed that upon oil shale semicoking, if the above process is not accompanied by decomposition of the carbonates, the quantity (mass) of those and that of ash, obtained upon calcinating, will remain practically unchanged.

Therefore, the ratio of  $(\text{CO}_2)_M^d : A^d$  in the oil shale (designated as  $K_{\text{CO}_2}^{\text{st}(\text{shale})}$  factor), as well as the above ratio in the processed oil shale (semicoke), designated as  $K_{\text{CO}_2}^{\text{st}(\text{residue})}$ , is to be constant. If the dissociation of carbonates takes place upon thermal destruction of oil shale, the  $K_{\text{CO}_2}^{\text{st}}$  factor will display a tendency to go down because of decreasing content of carbon dioxide in the processed shale while content of ash of calcination remains unchanged.

As it is obvious from Table 1 the above factor is relatively constant and amounts to about 0.4 for the technical grade oil shale with the specific heat value of 10.0—14.3 MJ/kg as per calorific bomb. The same holds true for semicokes obtained in the Fischer retorts. Upon processing oil shale in generators, which is accompanied by fairly deep decomposition of carbonates (60—70%), the  $K_{\text{CO}_2}^{\text{st}}$  factor runs as low as 0.1 (See Tables 2 and 3). When oil shale is processed in commercial or semi-commercial scale, with practically no dissociation of carbonates occurring, the  $K_{\text{CO}_2}^{\text{st}}$  factor accounts for about 0.4, as the above value is obtained in case of the Fischer retort (See Table 4).

Investigation of operating generators at the Slantsekhim Production Association and Slantsy Oil Shale Processing Plant (See Tables 5, 6 and 7) disclosed the dissociation of carbonates to take place basically in small-sized fractions of semicoke, with this process running to a negligible extent in large-sized ones. So far as large particles of shale are represented mainly as a stock with a low content of organic matter characterized by high mechanical and thermomechanical strength, whereas oil shale rich in kerogen occurs as small-sized fraction, dissociation of carbonates upon processing shales lean in organic matter



in generators proceeds at appreciably lower extent than that in case of beneficiated shale. The above results in lower specific heat consumption and, consequently, in markedly lower specific air consumption for processing lean shales in generators compared to processing beneficiated ones (See Table 8).

It was stated, that it is possible to determine roughly the degree of carbonates dissociation taking place upon thermal destruction of the technical grade kukersite oil shale ( $\beta$ , %), assuming that  $K\beta_2 = 0.41$ , as

$$\beta = 100 - 244K\beta_2^2.$$

## ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Ефимов В. М., Кундель Х. А., Дойлов С. К. Влияние вторичных пиролитических процессов на выход и свойства продуктов термической деструкции горючего сланца // Горючие сланцы. 1990. Т. 7, № 3—4. С. 275—285.
3. Водорастворимая сульфидная сера в полукоске переработки кукерсита в 1000-тонном генераторе / В. М. Ефимов, Р. А. Лёзпер, Х. А. Кундель, Ю. П. Жураковский // Там же. 1989. Т. 6, № 4. С. 391—402.
4. Исследование физико-химических свойств продуктов полукоскования кукерсита в лабораторной реторте / В. М. Ефимов, С. К. Дойлов, Х. А. Кундель, Н. А. Пурре // Химия тв. топлива. 1979. № 2. С. 150—160.
5. К исследованию особенностей полукоскования сланца в газогенераторах с поперечным потоком теплоносителя / В. М. Ефимов, И. Х. Роокс, Э. Э. Пийк и др. // Процессы переработки и продукты термического разложения горючих сланцев : Тр. / НИИсланцев. 1975. Вып. 20. С. 40—58.
6. Освоение и внедрение в производство газогенераторов с поперечным потоком теплоносителя / В. М. Ефимов, Т. М. Волков, Э. Э. Пийк, И. Х. Роокс // Добыча и переработка горючих сланцев : Тр. / НИИсланцев. 1966. Вып. 15. С. 144—151.
7. Ефимов В. М., Роокс И. Х. Характеристика и выход продуктов термической переработки сланца в газогенераторах с центральным вводом теплоносителя // Там же. С. 136—143.
8. Ефимов В. М., Дойлов С. К. Сланцеперегонные генераторы с поперечным потоком теплоносителя // Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки : Тр. / НИИсланцев. 1962. Вып. 10. С. 120—134.
9. О влиянии эффективности работы конденсационной системы ГТС на групповой состав легких фракций смолы / В. Ефимов, Э. Пийк, Э. Рикк, А. Павлов // Горючие сланцы / ЭстНИИТИ. 1973. № 2. С. 18—24.
10. Результаты балансового испытания реконструированных газогенераторов Сланцехимического комбината Кивийыли / В. М. Лившиц, В. М. Ефимов, Э. Р. Сууркиви, С. К. Дойлов // Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки / Тр. / НИИсланцев. 1962. Вып. 11. С. 126—142.
11. О влиянии различных теплоносителей на выход и свойства продуктов полукоскования сланца кукерсита / В. М. Ефимов, С. К. Дойлов, Х. А. Кундель, Л. И. Петая // Химия тв. топлива. 1984. № 2. С. 107—113.
12. Хисин Я. И. Термическое разложение горючих сланцев. — М.; Л., 1948. С. 131.
13. Иогансон А. К., Фрайман Л. С. Коксозольный продукт горной массы — компонент порландцементной сырьевой смеси // Сланцевая пром. / ЭстНИИТИ. — 1991. — № 2. — С. 5—8.
14. Ефимов В., Пийк Э. О выходе смолы и химическом к. п. д. процесса в зависимости от качества перерабатываемого в газогенераторах сланца // Горючие сланцы / ЭстНИИТИ. 1972. № 4. С. 14—23.

Поступила в редакцию  
11.09.91

НИИсланцев  
г. Кохтла-Ярве,  
Эстонская Республика

Oil Shale Research Institute  
Kohhtla-Järve,  
Republic of Estonia

Received  
11 September 1991