

<https://doi.org/10.3176/oil.1993.4.09>

CORRESPONDENCE

A. B. КОЖЕВНИКОВ

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

A. KOZHEVNIKOV

OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF OIL SHALE

Abstract

Oil shales are used as cheap reductants in the non-ferrous metallurgy. However, they are inflammable because of the emission of oil vapours at heating. A preceding dehydrogenation of oil shales has been proposed to decrease their oil producing capacity while reducing qualities, due to carbon in kerogen, are preserved.

Oil shale samples were oxidized at a laboratory-scale plant in different conditions (Table 1) and the mass losses determined are given in Table 2. It was demonstrated that semicoking of oil shale for 4 hours guarantees the completion of oil forming while carbon will remain in the solid residue.

Reducing agent produced in this way can be used as initial substrate for electric melting of carbide carbon.

Известно, что цветная металлургия, которая остро нуждается в относительно дешевом восстановителе, использует в этом качестве горючие сланцы. Однако они не вполне отвечают техническим требованиям, предъявляемым к восстановителю: горючие сланцы выделяют при нагревании пары смолы и, следовательно, при их применении всегда существует опасность взрыва или пожара.

Способность сланцев к смолообразованию обусловлена высоким содержанием водорода в его керогене. Следовательно, дегидрирование должно изменить состав керогена сланца таким образом, чтобы он утратил способность к смолообразованию, но сохранил качества восстановителя благодаря входящему в состав керогена углероду.

Разработке принципов такой технологии и посвящено настоящее сообщение.

В качестве исходного вещества был взят усредненный образец горючего сланца, отобранного в шахте "Ленинградская" (г. Сланцы, Ленинградская область, Россия).

Осуществление лабораторного окисления сопряжено с значительными проблемами, среди которых на первом месте вопрос о гранулометрическом составе исходного сланца. Окисление должно протекать равномерно во всем объеме частицы, а не только в некотором поверхностном слое. По нашему предположению, полное равномерное окисление всего объема частицы сланца возможно в том случае, если используется гранулометрическая фракция 5—7 мм, что подтвердила и практика.

Таблица 1. Условия окисления горючего сланца
Table 1. The Conditions of Oil Shale Oxidation

Опыт	Доля (%) воздуха к полному окислению	Объем воздуха, л	Время, мин	Температура, °С
1	100	143	240	250
2	100	143	240	200
3	100	143	240	180
4	100	143	240	150
5	50	71	120	250
6	50	71	120	200
7	50	71	120	180
8	50	71	120	150
9	25	36	60	250
10	25	36	60	200
11	25	36	60	180
12	25	36	60	150
13	10	14,3	23	250
14	10	14,3	23	200
15	10	14,3	23	180
16	10	14,3	23	150
17	5	7,1	12	250
18	5	7,1	12	200
19	5	7,1	12	180
20	5	7,1	12	150

Таблица 2. Убыль массы керогена при окислении горючего сланца
Table 2. The Kerogen Mass Loss at Oxidation of Oil Shale

Время окисления, мин	Масса, г		Убыль массы	
	до окисления	после	граммы	%
150 °С				
12	49,9276	49,8191	0,1085	0,22
60	50,1066	49,4270	0,6796	1,35
120	48,3744	47,8229	0,5515	1,14
240	50,1780	49,0992	1,0798	2,15
180 °С				
12	50,0866	48,9982	1,0884	2,01
60	50,0060	49,0809	0,9251	1,85
120	50,0704	48,1287	1,9417	3,85
240	50,0269	48,0945	1,9324	3,86
200 °С				
12	50,1134	46,8676	3,2458	6,47
60	50,1380	48,3745	1,7635	3,52
120	50,6827	49,3958	1,2869	2,54
240	51,3136	49,3261	1,9875	3,87

Лабораторная установка для окисления горючих сланцев представляла собой последовательное соединение элементов, последним из которых был водоструйный насос, обеспечивающий просачивание воздуха через систему. За насосом следовали поглотители воды и углекислого газа и далее ротаметр, используемый в качестве газового счетчика для воздуха, поступающего из устройства, в котором нагревался сланец.

На перфорированный поддон этого устройства помещали навеску горючего сланца и затем подаваемый в устройство предварительно нагретый до заданной температуры воздух проходил через поддон с испытуемым сланцем. Продукты окисления проходили через поглотители воды и выходили из системы или собирались в газометре.

Условия окисления охарактеризованы в табл. 1, а в табл. 2 представлены данные об изменении величины массы навесок горючего сланца, полученные при различных температурах, разном времени окисления и скорости подсоса воздуха 36 л/ч.

При всех температурах окисления убыль массы увеличивается симбатно времени окисления. При более высоких температурах абсолютная величина убыли возрастает, а зависимость от времени становится более сложной. Вычисленный процент убыли массы показывает лишь порядок величин, так как кислород воздуха при окислении керогена образует не только летучие вещества — частично он должен входить в массу твердого окисленного остатка, что несколько занижает фактические изменения массы при окислении.

Таблица 3. Материальный баланс полукоксования горючего сланца при 200 °С
Table 3. The Material Balance of Oil Shale Semicoking at 200 °C

Показатель	Время окисления, мин			
	12	60	120	240
Навеска окисленного сланца, г	47,71	46,73	47,52	44,93
Выход, % (масс.):				
смолы	8,09	4,75	2,95	1,66
полукокса	84,45	86,91	88,25	92,87
пирогенной воды	1,83	2,04	2,42	1,83
Газ и потери, % (масс.)	5,63	6,3	6,38	3,64
Выход газа, нм ³ /т	34,13	35,95	39,1	47,19

В табл. 3 представлен материальный баланс процесса полукоксования пробы горючего сланца при 200 °С. Видно, что в конце 4-часового окисления выход смолы минимален, а полукокса — максимален. Происходит избирательное, приоритетное дегидрирование с одновременным окислением водорода и образованием пирогенной воды. Выход смолы уменьшается в 14 раз.

Вода образуется на начальном этапе окисления, в основном в течение первых двух часов, после чего водообразование резко падает, а к концу 4-го часа и вовсе прекращается.

Кислородом воздуха избирательно, приоритетно перед другими компонентами окисляется только водород, при этом образуется вода, что исключает возможность образования водородсодержащих соединений жидкой смолы и водородсодержащих компонентов газа полукоксования.

Следовательно, обработка прибалтийского горючего сланца воздухом при 200 °С в течение 240 мин обеспечивает практически полное прекращение смолообразования при сохранении углерода в твердом остатке. Таким образом, получен твердый углеродсодержащий восстановитель, который может служить исходным веществом для электроплавки карбида кальция. При получении такого восстановителя не возникает каких-либо экологических или технологических проблем.

Испытанные режимы обработки представляют собой один из вариантов новой безотходной технологии переработки карбонатсодержащих прибалтийских горючих сланцев.

Sankt-Petersburg,
Russia

February 1, 1993

Table 2. The Material Balance of Oil Shale Semcokeing at 200 °C

Component	Input (kg)	Output (kg)	Loss (kg)
Oil shale	1000	750	250
Air	1500	1500	0
Water	0	100	0
CO ₂	0	100	0
CO	0	100	0
H ₂	0	100	0
CH ₄	0	100	0
Other gases	0	100	0
Semcoke	0	750	0
Char	0	250	0
Other products	0	100	0
Total	1500	1500	0