

И. И. КЛЕЙМЕНОВА, Л. В. СОБОЛЕВА, В. Н. СУХОВА

**ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ
ЧАГАНСКОГО, ПЕРЕЛЮБСКОГО
И КОЦЕБИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОВОЛЖЬЯ**

В 1981—1985 гг. в Поволжье были предварительно разведаны перспективные месторождения горючих сланцев: Чаганское в Оренбургской области, Перелюбское и Коцебинское в Саратовской и Куйбышевской областях. Во Всесоюзном теплотехническом институте им. Ф. Э. Дзержинского (ВТИ) в 1983—1985 гг. были исследованы 30 керновых проб сланца Чаганского месторождения (участок Рубежин-

Таблица 1

Состав и свойства горючих сланцев изученных месторождений

Показатель	Месторождения					
	Коцебинское и Перелюбское		Чаганское			Каш- пир- ское
	Пласты					
I	IV—VI	II, III, VII, VIII	Д-1-1	Д 1 2		
Влага общая (рабочая), %	35,0	30,0	25,0	40,0	30,0	14,0
На сухое топливо, %						
Зола	50,0	60,0	70,0	41,0	60,0	68,5
Двуокись углерода	13,0	8,5	8,5	8,5	13,0	9,7
Сера:						
общая	5,0	3,9	2,8	6,8	3,5	3,6
сульфатная	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	—
органическая	3,5	2,0	1,0	4,0	1,7	1,3
бисульфидная (пиритная)	1,2	1,7	1,6	2,6	1,6	1,3
На сухое беззолное топливо, %						
Сера						
органическая	7,0	5,0	3,3	8,0	6,2	6,2
бисульфидная	2,4	4,3	5,3	5,1	6,0	6,2
Углерод	64,9	65,9	65,2	65,8	65,9	58,0
Водород	7,9	7,6	7,5	7,3	7,4	7,5
Азот	0,9	1,2	1,2	1,5	2,2	1,5
Кислород (по разности)	16,9	16,0	17,5	12,3	12,3	20,6
Летучие вещества горючие	87,8	71,5	55,8	72,8	76,2	80,0
Теплота сгорания, МДж/кг:						
низшая	29,71	27,07	25,31	30,73	29,00	26,37
низшая рабочего топлива	6,3	5,24	3,35	8,33	4,74	4,6
Размолоспособность, определенная по методу ВТИ, Кло	1,0	0,7	—	0,8	0,8	0,8

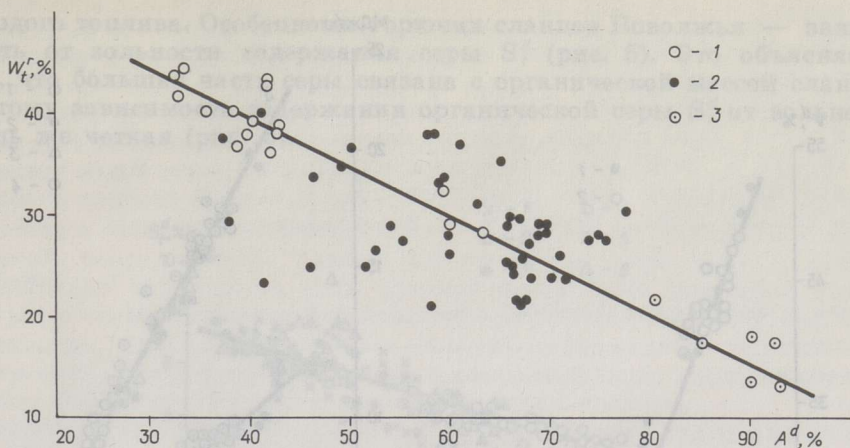


Рис. 1
Зависимость содержания общей влаги W_t^d от зольности A^d :
1 — парафинированные образцы сланца Чаганского месторождения (данные Нежинской ГРЭ), 2 — парафинированные образцы сланца Перелюбского и Коцебинского месторождений (данные Саратовской ГРЭ), 3 — образцы породы кровли и почвы пластов Перелюбского месторождения

ский) и 20 проб сланца Перелюбского и Коцебинского месторождений. Цель — определение возможности их сжигания на электростанциях большой мощности и прогноз качественных характеристик товарного сланца.

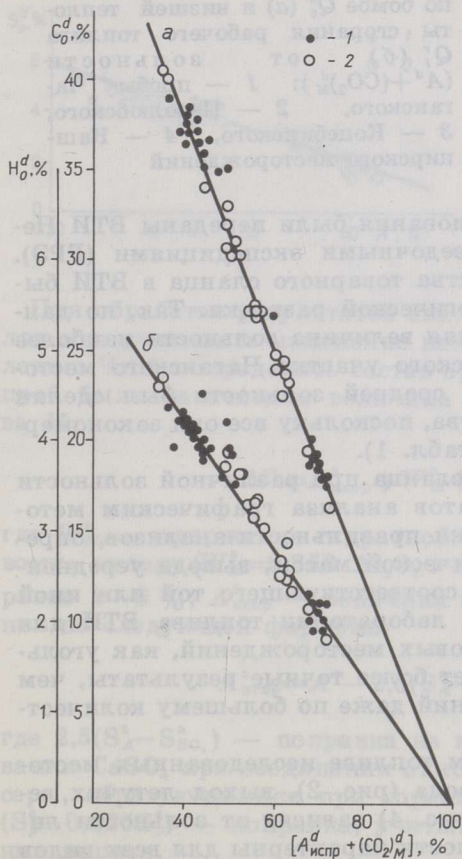


Рис. 2
Зависимость содержания углерода C_o^d (а) и водорода H_o^d (б) от зольности $(A^d_{испр} + (CO_2)_M^d)$:
1 — пробы Коцебинского и Перелюбского, 2 — Чаганского месторождений

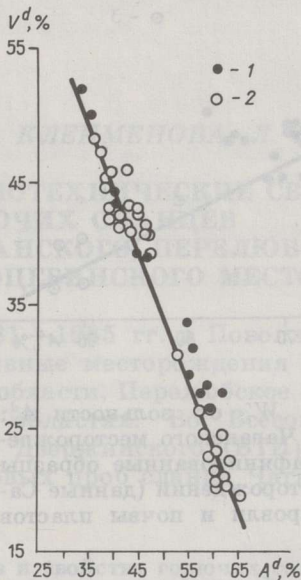


Рис. 3
Зависимость выхода летучих веществ V^d от зольности A^d : 1 — пробы Коцебинского и Перелюбского, 2 — Чаганского месторождений

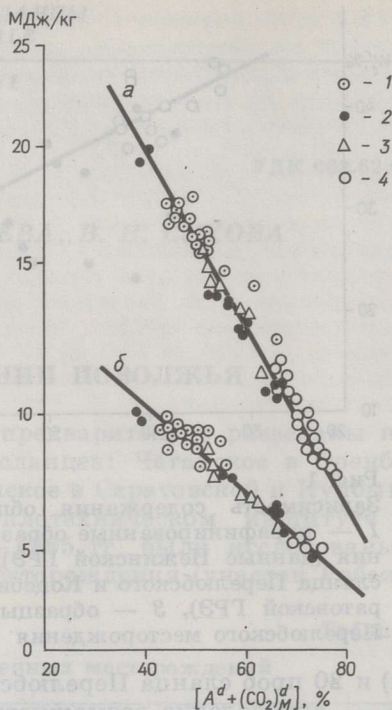


Рис. 4
Зависимость теплоты сгорания по бомбе Q_b^d (а) и нижней теплоты сгорания рабочего топлива Q_i^r (б) от зольности ($A^d + (CO_2)^d_M$): 1 — пробы Чаганского, 2 — Перелюбского, 3 — Коцебинского, 4 — Кашпирского месторождений

Керновые пробы сланца для исследования были переданы ВТИ Нежинской и Саратовской геологоразведочными экспедициями (ГРЭ). При прогнозировании среднего качества товарного сланца в ВТИ были использованы материалы геологической разведки. Так, по данным геологов была определена средняя величина зольности наиболее перспективного пласта Д-1 Рубежинского участка Чаганского месторождения. На основании данных о средней зольности был сделан прогноз основных показателей качества, поскольку все они закономерно изменяются с ростом зольности (табл. 1).

Усредненные показатели качества сланца при различной зольности были получены обработкой результатов анализа графическим методом, который очень удобен для оценки правильности анализов, определения степени однородности органической массы, вывода усредненного значения показателя качества, соответствующего той или иной зольности, и широко применяется в лаборатории топлива ВТИ для прогнозирования качества топлива новых месторождений, как угольных, так и сланцевых, поскольку дает более точные результаты, чем подсчет среднеарифметических значений даже по большему количеству проб.

Содержание общей влаги в рабочем топливе исследованных месторождений (рис. 1), углерода и водорода (рис. 2), выход летучих веществ (рис. 3) и теплота сгорания (рис. 4) зависят от зольности линейно. Такие прямолинейные зависимости характерны для всех видов

твердого топлива. Особенность горючих сланцев Поволжья — зависимость от зольности содержания серы S_t^d (рис. 5). Это объясняется тем, что большая часть серы связана с органической массой сланцев, поэтому зависимость содержания органической серы S_o^d от зольности столь же четкая (рис. 6).

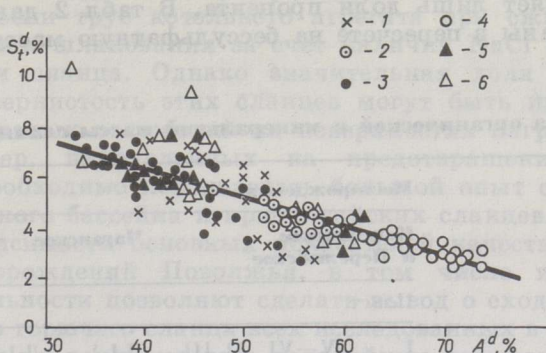


Рис. 5

Зависимость содержания общей серы S_t^d от зольности A^d . Данные Саратовской ГРЭ: 1 — пробы пласта I, 2 — пласта III Коцебинского месторождения, 3 — пробы пласта I, 4 — пласта II Перелюбского месторождения; данные ВТИ: 5 — пробы Чаганского, 6 — Перелюбского и Коцебинского месторождений

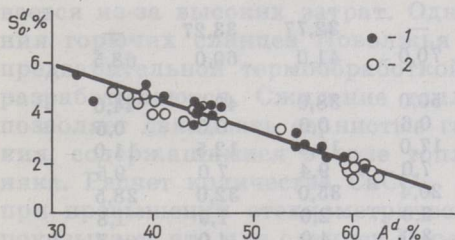


Рис. 6

Зависимость содержания серы органической S_o^d от зольности A^d : 1 — пробы Перелюбского и Коцебинского, 2 — Чаганского месторождений

При обработке результатов анализа были введены поправки, позволяющие учитывать изменение неорганической массы сланца при озолении. Чтобы определить состав органической массы сланца, для всех проб была рассчитана величина содержания минерального вещества M :

$$M^a = A_{\text{испр}}^a + W_M^a + (CO_2)_M^a + S_p^a,$$

где W_M^a — содержание гидратной влаги, рассчитанное по «алюминиевому» методу ($W_M^a = 0,353 Al_2O_3 \cdot A^a / 100$), для сланцев Поволжья оно равно 1—3 %; $A_{\text{испр}}^a$ — величина зольности исправленная, определенная по следующей формуле:

$$A_{\text{испр}}^a = A^a - 2,5(S_A^a - S_{SO_4}^a) - (S_p^a - 0,625S_p^a),$$

где $2,5(S_A^a - S_{SO_4}^a)$ — поправка на изменение массы золы из-за образования $CaSO_4$ при соединении окислов кальция (и магния) с оксидами серы, образующимися при горении пиритной и органической серы; $(S_p^a - 0,625S_p^a)$ — поправка, учитывающая изменение массы при горении пирита.

Величина $A_{испр}^a$ на 5—9 % меньше величины зольности A . Это свидетельствует о значительном изменении зольности за счет присоединения оксидов серы.

Процесс связывания оксидов серы при озолении в муфеле влияет и на состав золы сланцев. Анализ показывает содержание SO_3 в золе до 15—18 %, тогда как содержание сульфатной серы S_{SO_3} в исходном сланце составляет лишь доли процента. В табл. 2 данные о составе золы сланца даны в пересчете на бессульфатную массу.

Таблица 2

Состав и свойства органической и минеральной массы сланца

Показатель	Месторождения					
	Кокшетауское и Чердынское			Чаганское		Кашпирское
	Пласт					
I	IV—VI	II, III, VII, VIII	Д-1-1	Д-1-2		
Состав органической массы, %:						
Углерод	66,5	68,9	—	69,3	70,1	65,8
Водород	8,1	7,9	—	7,7	7,9	8,1
Азот	0,9	1,3	—	1,6	2,3	1,2
Серя органическая	7,2	5,2	—	8,3	6,6	8,0
Хлор	0,1	0,1	—	—	—	—
Кислород	17,2	16,6	—	13,1	13,1	16,9
Высшая теплота сгорания органической массы, МДж/кг	32,35	32,60	—	32,77	33,27	—
Содержание сухой золы	50,0	60,0	70,0	41,0	60,0	68,5
Состав золы при средней зольности, %:						
SiO_2	20,0	48,0	50,0	38,0	42,0	44,0
TiO_2	0,4	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5
Al_2O_3	7,5	16,5	17,0	11,0	12,5	11,0
Fe_2O_3	11,0	7,0	7,0	9,4	7,0	9,5
CaO	55,5	22,4	20,4	35,0	32,0	28,5
MgO	2,5	2,5	2,0	2,0	1,9	1,8
K_2O+Na_2O	3,1	3,0	3,0	4,0	4,0	4,7
Плавкостные характеристики, начало, °С:						
деформации	1100	1000	1000	1100	1100	1100
плавления	1300	1090	1090	1170	1170	1140
жидкоплавкого состояния	1350	1130	1130	1200	1200	1170

При расчете состава и свойств органической массы вводятся поправки на минеральную влагу:
при расчете содержания водорода —

$$H_o^a = H_r^a - 0,112 W_M^a,$$

выхода горючих летучих веществ —

$$V_c^a = V^a - W^a - W_M^a - (CO_2)_M^a + (CO_2)_B^a \text{ коксе},$$

высшей теплоты сгорания органической массы сланца —

$$Q_s^a = Q_s^a + 9,8(CO_2)_M^a + 9,5 W_M^a - 31 S_p^a.$$

Горючие сланцы месторождений Поволжья близки по составу и свойствам органической массы (рис. 2; табл. 2). Различие характеристик

сланца отдельных пластов обусловлено их зольностью. По сравнению с эстонскими сланцами органическая масса исследованных сланцев Поволжья содержит меньше углерода и водорода и больше серы. Содержание хлора, определенное в пробах сланца Коцебинского и Перелюбского месторождений в расчете на органическую массу, варьирует от 0,09 до 0,13 %. Это значительно меньше, чем в эстонских сланцах (0,6—1,1 %), поэтому правомерен прогноз отсутствия как хлорной коррозии труб котельного агрегата при сжигании сланцев Поволжья, так и шлакования за счет наличия NaCl в составе минеральной части сланца. Однако значительная доля CaO в золе и повышенная сернистость этих сланцев могут быть причиной интенсивных сульфатных отложений на поверхностях нагрева котла. При разработке мер, направленных на предотвращение образования отложений, необходимо использовать большой опыт сжигания углей Канско-Ачинского бассейна и прибалтийских сланцев.

Единые зависимости основных показателей качества сланцев различных месторождений Поволжья, в том числе и Кашпирского (рис. 4), от зольности позволяют сделать вывод о сходстве технологических свойств горючего сланца всех исследованных в ВТИ месторождений Поволжья и рекомендовать дальнейшие испытания и отработку технологии на товарных сланцах Кашпирского месторождения с подбором партий сланца по зольности. При этом отпадает необходимость строительства опытных шахт на новых месторождениях.

Использование в энергетике высокосернистых сланцев Коцебинского, Перелюбского и Чаганского месторождений невозможно без решения задач защиты окружающей среды от выбросов сернистых газов. При пылевидном сжигании такого топлива на электростанциях необходима очистка дымовых газов от серы, которая не предусматривается из-за высоких затрат. Однако изучаются возможности сжигания горючих сланцев Поволжья в котлах с кипящим слоем или с предварительной термообработкой. Такие методы в настоящее время разрабатываются. Сжигание топлива по технологии кипящего слоя позволяет связывать сернистые газы или с оксидами кальция и магния, содержащимися в золе топлива, или за счет присадки известняка. Расчет количества CaCO₃, необходимого для связывания серы при превышении стехиометрического соотношения даже в 2,5 раза, показывает, что для сланцев Перелюбского и Коцебинского месторождений с зольностью A^d 50 (I пласт) и 70 % и сланцев Чаганского месторождения с A^d 60 % (пласт Д-1-2) дополнительной присадки известняка не потребуются.

*Всесоюзный теплотехнический
научно-исследовательский институт
им. Ф. Э. Дзержинского
г. Москва*

*Представил А. А. Отс
Поступила в редакцию
18.11.1985
Повторно 14.03.1986*

COMBUSTION PROPERTIES OF OIL SHALES FROM CHAGANSK, PERELYUBSK AND KOTSEBINSK FIELDS OF THE VOLGA BASIN

Based on the investigation of core samples and geological materials forecast characteristics of individual oil shale beds have been presented and indicated organic and mineral properties and composition of oil shales. Ash content dependence of shale quality has been graphically presented.

The relationship between composition and combustion properties of oil shales has been established. The difference in ash content account for different bed characteristics.

F. E. Dzerzhinsky Institute of Heat Engineering Moscow