

УДК 665.7.032.57(7 + 81 + 474.2)

В. М. ЕФИМОВ, Х. А. КУНДЕЛЬ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГРИН РИВЕР И ИРАТИ

Как известно, самые крупные в мире месторождения горючих сланцев расположены в США (Грин Ривер) и Бразилии (пермские сланцы формации Ирати). Поэтому не случайно то, что именно там ведутся серьезные исследования этих ископаемых. Так, разработка проблемы использования их для производства искусственного жидкого топлива доведена до испытаний на крупных опытно-промышленных установках.

При сопоставлении эффективности и особенностей осваиваемых в США и Бразилии и отечественных способов полукоксования горючих сланцев очень важно знать, каковы специфические свойства техноло-

Таблица 1

Характеристика образцов горючих сланцев, %

Показатель	Месторождение		
	Грин Ривер	Ирати	Эстонское
Содержание:			
Влага	0,36	2,6	—
Диоксид углерода (CO ₂) ^d _M	17,3	2,6	18,7
Зола прокаливания A ^d	68,3	79,8	46,5
Условная органическая масса (УОМ)	14,4	17,6	34,8
Сера общая S _t ^d	0,65	4,19	1,85
В том числе:			
сульфатная	0,02	0,04	0,05
пиритная	0,35	4,00	1,30
органическая (по разности)	0,28	0,15	0,50
Удельная теплота сгорания Q _б ^d , МДж/кг	5,36	5,61	13,40
Выход продуктов в реторте (ГОСТ 3168-66):			
Смола	9,7	7,0	23,6
Вода пирогенетическая	1,2	1,3	1,8
Полукок	86,7	88,2	69,5
Газ и потери (по разности)	2,4	3,5	5,1
Выход смолы на УОМ	67,4	39,8	67,8
Химический состав золы:			
SiO ₂	44,3	60,3	23,1
CaO	20,5	2,8	56,5
MgO	7,4	3,1	4,2
Al ₂ O ₃	12,8	13,2	4,9
Fe ₂ O ₃	5,5	12,0	4,4
Na ₂ O	3,5	} 6,9	} 2,5
K ₂ O	2,8		
SO ₃	2,4	1,7	3,3
Итого	99,2	100,0	98,9

**Характеристика продуктов полукоксования сланцев
в алюминиевой реторте**

Показатель	Месторождение		
	Грин Ривер	Ирати	Эстонское
Смола			
Плотность при 20 °С, кг/м ³	9272	9179	9775
Молекулярная масса	233	210	285
Показатель преломления n_D^{20}	1,517	1,519	1,533
Удельная теплота сгорания Q_6^d , МДж/кг	42,58	42,16	39,73
Температура застывания, °С	+25	—	—20
Элементный состав, %:			
С	83,89	84,37	81,5
Н	11,87	11,01	10,0
S	0,84	1,28	0,8
N	1,30	0,61	0,2
О (по разности)	2,10	2,73	7,5
Групповой состав, %:			
Углеводороды:			
насыщенные	} 35,6	13,7	4,1
ненасыщенные		16,7	5,8
ароматические		27,2	48,4
Нейтральные гетероатомные соединения	36,0	19,5	25,9
Фенолы и карбоновые кислоты	1,2	1,7	22,2
Полукокс			
Содержание на сухое вещество, %:			
$(CO_2)_M^d$	19,5	2,7	27,6
A^d	78,2	90,0	63,8
C^d	2,7	6,1	8,5
S_t^d	0,4	3,1	1,3
Удельная теплота сгорания Q_6^d , МДж/кг	0,92	2,34	3,26

гического сырья. В НИИсланцев в свое время были изучены по единой принятой у нас методике образцы горючих сланцев месторождений Грин Ривер и Ирати, а также сланца-кукерсита Эстонского месторождения [1]. Оказалось, что при полукоксовании в стандартных условиях гринриверского сланца и кукерсита характер зависимости выхода смолы (T_{sk}^d , %) от удельной теплоты сгорания сланца (Q_6^d , МДж/кг) практически один и тот же. Эта зависимость описывается соответственно (при коэффициенте корреляции $r = 0,9999$ и значениях стандартного отклонения 0,129 и 0,004) следующими линейными уравнениями [2]:

$$T_{sk}^d = 1,767Q_6^d + 0,001;$$

$$T_{sk}^d = 1,767Q_6^d - 0,162.$$

Разделка поступившей к нам пробы гринриверского сланца (около 500 кг) с пределами крупности 10—50 мм дала следующие выходы классов, %: более 50 мм 0,8, 50—25 мм 53,5, 25—13 мм 36,8, 13—3 мм 7,7, 3—1 мм 0,5, менее 1 мм 0,7. При дроблении сланца выявилась его довольно высокая механическая прочность, которая по шкале Мосса составила 2,0—2,5, что примерно в два раза выше, чем у кукерсита.

Небольшой (2,5 кг) образец сланца из Бразилии состоял из кусков крупностью до 30 мм. При дроблении также была установлена его высокая механическая прочность.

Рассматриваемые пробы (табл. 1) представляют собой горючие сланцы с относительно низким содержанием органического вещества. Выход смолы на органическую массу у гринриверского сланца практически такой же, как у кукерсита. Для иратиского сланца этот показатель заметно ниже. Основным компонентом зольной части этих сланцев является диоксид кремния. Однако, если в гринриверском сланце содержатся карбонаты, то в бразильском они практически отсутствуют. Содержание серы в гринриверском сланце самое низкое.

Смолы полукоксования этих сланцев парафинистые, застывающие при комнатной температуре; их третью часть составляют алифатические углеводороды (табл. 2). Несмотря на довольно высокое содержание в горючем сланце месторождения Ирати общей серы, доля органической серы весьма незначительна, поэтому в смоле полукоксования серы немногим больше 1 %.

В газе полукоксования гринриверского сланца сероводорода очень мало, в случае кукерсита этот показатель выше, а для бразильского сланца он достигает наибольшего значения (табл. 3). Потенциальная

Таблица 3

Характеристика газа полукоксования сланцев в лабораторной реторте (в расчете на безвоздушную пробу)*

Показатель	Месторождение		
	Грин Ривер	Ирати	Эстонское
Удельный выход газа (на сухой сланец):			
м ³ /т	15,3	27,0	30,1
кг/т	17,2	33,0	41,8
Содержание компонентов по объему, %:			
CO ₂	27,3	10,4	25,2
H ₂ S	5,3	28,6	15,6
H ₂	24,3	13,6	5,7
CO	2,6	1,9	9,5
CH ₄	18,2	21,3	13,3
C ₂ H ₆	7,2	6,9	11,1
C ₃ H ₈	3,5	4,0	6,9
C ₄ H ₁₀ , <i>изо</i> -бутан	0,3	0,6	} 1,8
<i>н</i> -бутан	1,1	1,4	
C ₅ H ₁₂ , <i>изо</i> -пентан	0,1	0,4	} 0,6
<i>н</i> -пентан	0,6	0,8	
C ₆ H ₁₄ , <i>н</i> -гексан	—	0,3	—
Сумма предельных углеводородов	31,0	35,7	33,7
C ₂ H ₄	4,1	2,3	2,8
C ₃ H ₆	2,6	2,9	4,6
C ₄ H ₈ , бутен-1 и <i>изо</i> -бутен	1,7	2,0	1,5
бутен-2 (<i>транс</i>)	0,2	0,5	0,3
бутен-2 (<i>цис</i>)	0,2	0,3	0,4
C ₅ H ₁₀ , пентен-1	0,3	0,3	0,4
пентен-2 (<i>транс-цис</i>)	0,2	0,4	0,3
C ₆ H ₁₂ , 2-метилбутен-1	0,1	0,2	—
3-метилбутен-1	—	0,1	—
гексен-1	—	0,2	—
Сумма непредельных углеводородов	9,5	9,8	10,3
Не идентифицировано углеводородов	0,1	0,6	—
Содержание сероводорода, г/м ³	75	405	110
Расчетная удельная теплота сгорания, МДж/м ³ :			
высшая	30,35	39,27	36,80
низшая	27,67	36,09	33,91
Расчетная плотность, кг/м ³	1,127	1,224	1,388

* Все характеристики газов определены при 20 °С и 101,3 кПа.

теплота сланцев различных месторождений распределяется между продуктами полукоксования следующим образом, %:

	Грин Ривер	Ирати	Эстонское
Смола	77,0	52,6	70,0
Газ полукоксования с углеродами C ₅ и выше, неучтенные потери (по разности)	8,1	10,6	13,0
Химический КПД	85,1	63,2	83,0
Полукок	14,9	36,8	17,0

Из приведенных данных видно, что при полукоксовании сланцев в алюминиевой реторте доля химической теплоты в полукоксе как для гринриверского сланца, так и для кукерсита не превышает 17 %, а для бразильского она возрастает более чем в два раза, достигая 37 %.

Чтобы получить представление о битуминизации горючих сланцев, по методике [3] был исследован образец гринриверского сланца со следующими характеристиками, %: $(CO_2)_M^d$ 17,3, A^d 67,6, УОМ 15,1

Таблица 4

Выход продуктов полукоксования и характеристика полукокса гринриверского сланца при нагревании его в стандартных условиях до различных температур, %

Конечная температура нагрева, °С	На сухой сланец			На органическую массу		Содержание в полукоксе		
	Смола	Термо-битум	Полукок	Смола	Термо-битум	$(CO_2)_M^d$	A^d	Горючих (по разности)
280	0,0	1,85	—	0,0	12,25	17,7	70,0	12,3
300	0,0	2,03	96,7	0,0	13,44	17,9	69,8	12,3
340	1,25	3,46	95,5	8,28	22,91	17,9	71,8	10,3
350	1,41	3,91	94,3	9,33	25,89	18,4	72,1	9,5
360	1,50	4,25	2,5	9,93	28,15	18,4	73,6	8,0
370	2,13	4,43	93,3	14,10	29,34	18,3	73,2	8,5
380	3,82	5,57	88,6	25,30	36,89	19,2	77,2	3,6
390	5,05	6,03	86,6	33,44	39,93	19,6	77,3	3,1
400	6,76	4,43	87,9	44,77	29,34	19,2	77,8	3,0
410	8,20	2,01	87,4	54,30	13,31	19,0	77,7	3,3
420	9,24	0,93	87,9	61,19	6,16	19,3	77,3	3,4
430	9,40	0,11	87,8	62,25	0,73	19,2	77,7	3,1
450	10,00	0,05	88,2	66,22	0,33	19,2	77,4	3,4
500	10,30	0,0	87,0	68,20	0,0	19,4	77,9	2,7
510	10,15	0,0	86,6	67,22	0,0	20,0	78,0	2,0

Таблица 5

Исходные данные для расчета удельных затрат теплоты на процесс полукоксования сланцев

Показатель	Месторождение		
	Грин Ривер	Ирати	Эстонское
Рабочая влага, %	1,0	5,3	10,0
Степень диссоциации карбонатов [5, 6], %	14	Нет	30
Выход на рабочий сланец при диссоциации карбонатов, кг/100 кг:			
диоксида углерода	2,40	Нет	5,04
газа полукоксования и диоксида углерода полукокса	4,10	3,12	8,80
	83,4	83,5	58,0
Средняя температура полукокса на выходе из шахты полукоксования [7—9], °С	500	480	550
Температура парогазовой смеси в газосливе [7—9], °С	60	150	200

и T_{sK}^d 10,15. Как видно из табл. 4, выход термобитума достигает наибольшего значения при 390 °С и составляет максимум 6 %, что в 3—4 раза меньше, чем в случае кукуерсита. Битуминизация сланца при таком небольшом выходе термобитума еще не сказывается отрицательно на самом процессе его полукоксования в промышленных ретортах. Однако при переработке сланца, более богатого органическим веществом ($T_{sK}^d > 16,5$ %), повышенная пластичность материала начинает препятствовать нормальному сходу сырья в агрегате [4]. Из сланца месторождения Ирати термобитума получается еще меньше, чем из гринриверского. Об этом можно судить по более низкому выходу смолы при полукоксовании сланца в стандартных условиях (чем он ниже, тем меньше образуется из сланца и термобитума [3, 4]).

Таблица 6

Удельные затраты теплоты на процесс полукоксования сланцев, МДж/100 кг

Показатель	Месторождение		
	Грин Ривер	Ирати	Эстонское
На нагревание и испарение рабочей влаги и пирогенетической воды	5,71	17,94	32,39
Скрытая теплота испарения и физическое тепло паров смолы и газового бензина	4,25	4,28	17,80
Физическая теплота:			
газа полукоксования и диоксида углерода, образующегося при диссоциации карбонатов минеральной части сланца	0,31	0,59	1,99
полукокса	43,65	41,95	32,87
На диссоциацию карбонатов минеральной части	9,75	Нет	20,48
Потери тепла во внешнюю среду	3,03	3,4	5,57
Всего	66,70	68,17	111,09

На основе результатов исследования образцов горючих сланцев в лабораторных условиях и дополнительных данных по переработке гринриверского сланца в газосжигающей реторте, сланца Ирати в реторте «Петросикс», а кукуерсита — в генераторах (табл. 5), нами по методике [9] проведены приближенные расчеты удельных затрат теплоты на процесс полукоксования сланца. Как видно из табл. 6, удельное количество воспринимаемой сланцем в шахте полукоксования теплоты, которое обуславливается только специфическими свойствами самого технологического сырья (то есть не зависит от конструктивного оформления агрегата и применяемой технологии переработки), для гринриверского и иратиского сланца почти в два раза меньше, чем требуется для кукуерсита.

Таким образом, организация процесса полукоксования кукуерсита в промышленных условиях гораздо сложнее, чем в случае гринриверского сланца и сланца месторождения Ирати. Причина — в технологических свойствах кукуерсита: его битуминизации при нагревании, сравнительно невысокой механической прочности, довольно большом содержании влаги и преобладании в минеральной части карбонатов.

Заключение

Для горючих сланцев месторождений Грин Ривер и Ирати характерны следующие положительные технологические свойства: высокая механическая прочность, небольшая влажность (в гринриверском влага

почти отсутствует), невысокая доля карбонатов в минеральной части (в сланце месторождения Ирати не более 5 %) и, главное, они практически не битуминизируются при нагревании. Такие свойства определяют довольно низкие удельные затраты теплоты на процесс полукоксования (теплота, воспринимаемая сланцами в шахте полукоксования) — всего 0,68 против 1,11 МДж/кг для кукурсита. Одновременно они позволяют более успешно использовать для термической переработки материал с меньшей крупностью кусков (напр., 6—70 мм в случае сланца формации Ирати) и с большей удельной поверхностью, что обеспечивает высокую эффективность теплообмена в слое топлива.

Все эти обстоятельства предопределяют благоприятные условия для достижения высокой интенсивности процесса полукоксования горючих сланцев месторождений Грин Ривер и Ирати и выходов смолы, близких к лабораторным, независимо от конструктивного оформления агрегатов и принятой технологии переработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование физико-химических свойств продуктов полукоксования кукурсита в лабораторной реторте / В. М. Ефимов, С. К. Дойлов, Х. А. Кундель, Н. А. Пурре // Химия тв. топлива. 1979. № 2. С. 150—160.
2. Thermal processing of lump oil shale: the Kiviter process / V. M. Jefimov, T. M. Volkov, E. F. Petukhov, I. K. Rooks // Oil shale processing technology / V. Dean Allred ed. East Brunswick (New Jersey): The Center for Professional Advancement. 1982. P. 67—81.
3. Ефимов В. М., Пийк Э. Э., Ранну Л. И. О некоторых особенностях термической переработки богатых битуминизирующихся сланцев // Химия и технология горючих сланцев: Тр. / НИИсланцев. 1973. Вып. 19. С. 29—43.
4. Пат. 3281349 США, МПК С 10 g 1/00. Separating and cracking of shale oil from oil shale.
5. Пат. 3318798 США, МКИ С 10 в 53/06. Retorting of oil shale.
6. К исследованию особенностей полукоксования 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.
7. Сонз Г. В., Руарк Дж. Р. Газосжигательный процесс Горного бюро США // Разработка и использование запасов горючих сланцев: Тр. I Симп. ООН по разраб. и использ. запасов горючих сланцев, 26 авг.—4 сент. 1968 г. Таллинн, 1970. С. 294—302.
8. Пат. 3887453 США, МКИ С 10 в 53/06. Process for obtaining oil, gas and byproducts from pyrobituminous shale or other solid materials impregnated with hydrocarbons.
9. Ефимов В. М., Пийк Э. Э., Роокс И. Х. О возможностях снижения потерь физического тепла при переработке сланца в газогенераторах // Химия и технология горючих сланцев: Тр. / НИИсланцев. 1973. Вып. 19. С. 16—28.

Представил Т. А. Пурре

Научно-исследовательский
институт сланцев
г. Кохтла-Ярве

Поступила в редакцию
11.05.1988

RETORTING PROPERTIES OF GREEN RIVER AND IRATI OIL SHALES

Laboratory investigations of oil shales from the Green River (USA) and Irati (Brazil) formations have shown that the shales possess good retorting properties, namely high mechanical strength, lack of bituminization by heating, low moisture content (in the Green River oil shale it is practically lacking), as well as that of carbonates (in the Irati shale up to 5%). These properties predetermine the relatively low heat consumption on the retorting process in the retorting chamber — 0.68 MJ/kg, which is almost twice as low as that in the case of kukersite. In addition, these properties allow fine-grained shale (i. g. in the case of Irati shales 6—70 mm) of high specific surface to be used for retorting that is important in intensifying the retorting process. The lack of bituminization by heating and the possibility of using fine-grained material in the case of Green River and Irati shales, unlike kukersite, enables us to design retorts of high unit throughput rates.

The relatively low heat consumption on the thermal decomposition of shale and consequently, that of air provide oil yields similar to those of Fisher Assay. Thus, the retorting properties of Green River and Irati shales, irrespective of the retort construction and retorting technology used, allow in vertical retorts high oil yields to be achieved.

*Oil Shale Research Institute
Kohtla-Järve*