

<https://doi.org/10.3176/oil.1991.2.08>

УДК 665.7.032.57.046.001.5

В. М. ЕФИМОВ, Х. А. КУНДЕЛЬ

**ОСОБЕННОСТИ ПОЛУКОКСОВАНИЯ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА
В ЛАБОРАТОРНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ**

V. YEFIMOV, H. KUNDEL

**SPECIFIC FEATURES OF KUKERSITE PROCESSING
IN LABORATORY-SCALE AND COMMERCIAL RETORTS**

Изучение условий, обеспечивающих получение лабораторного выхода смолы при полукоксовании кукерсита, представляет большой практический интерес, поскольку создает теоретическую основу для дальнейшего развития конструкций промышленных агрегатов и технологии переработки в них сланца. В первую очередь имеет смысл рассмотреть особенности полукоксования в лабораторных ретортах как дающего более высокие выходы.

Как известно [1], при полукоксовании сланца в алюминиевой реторте имеет место крекинг некоторой части смоляных продуктов, и поэтому выход смолы не достигает возможного максимума. Эта

Таблица 1. Выход продуктов при полукоксовании в 20-граммовой алюминиевой реторте сланца с различным содержанием ОМ

Table 1. Yield of products on semicoking oil shales with different organic content in a laboratory aluminum retort (20 g samples)

Содержание в сланце, %		Выход смолы, %		Удельный выход газа полукоксования на сланец, м ³ /т	Концентрация водорода в газе,* %	Удельный выход водорода, м ³ /т		
УОМ	ОМ	на УОМ	на ОМ			на сланец	на УОМ	на ОМ
7,0	7,5	65,7	61,3	9,7	14,2	1,38	19,68	18,40
25,5	26,8	65,5	62,9	26,9	6,9	1,86	7,29	6,94
26,5	27,8	64,5	61,5	28,1	5,6	1,57	5,94	5,65
26,9	23,3	66,0	62,7	28,5	4,7	1,34	4,98	4,73
29,1	30,5	65,3	62,3	29,0	5,6	1,62	5,58	5,31
30,8	32,2	67,2	64,2	32,9	6,0	1,97	6,41	6,12
33,0	34,5	66,1	63,2	35,0	4,2	1,47	4,45	4,26
33,7	35,4	66,0	62,9	33,6	5,9	1,98	5,88	5,59
33,1	35,3	67,4	63,3	32,8	5,0	1,64	4,95	4,64
34,8	36,9	67,8	64,0	32,2	5,7	1,83	5,26	4,96
36,5	38,5	67,9	64,4	37,1	7,0	2,60	7,12	6,75
36,7	39,2	67,8	63,5	34,4	5,7	1,96	5,34	5,00
38,6	40,8	67,8	64,2	39,0	6,5	2,53	6,57	6,20
55,3	56,6	67,6	66,0	49,7	5,1	2,53	4,58	4,46
57,5	58,8	66,9	65,5	57,2	3,3	1,89	3,28	3,21
67,5	68,6	67,8	66,8	60,0	3,8	2,28	3,38	3,32
81,7	82,2	66,9	66,5	68,0	4,5	3,06	3,74	3,72

* В расчете на безвоздушную пробу.

Таблица 2. Выход и техническая характеристика суммарных смол полукоксования в различных агрегатах сланца с удельной теплотой сгорания Q^g 12,6—13,0 МДж/кг

Table 2. Yield and properties of crude oil obtained by semicoking oil shale (specific calorific value 12.6—13.0 MJ/kg)

Показатель	200-граммовая алюми- ниевая реторта	500-граммовая реторта, псевдооживленный слой, теплоноситель		Туннель- ная печь	Генератор с ППТ
		N ₂	CO ₂		
Выход смолы, %:					
на рабочий сланец	21,18	19,9	19,4	20,8	16,4
от лабораторного	97,8	86,4	91,6	97,0	78,3
Плотность при 20 °С, кг/м ³	968,0	1036,0	1045,8	965,0	999,8
Вязкость при 75 °С, 10 ⁻⁶ м ² /с	5,5	38,5	—	5,1	18,7
Температура вспышки, °С	6	—	—	25	104
Начало кипения, °С	66	—	—	65	170
Выкипает по объему, %:					
до 80 °С	2	Нет свед.	Нет свед.	—	—
100	4	—	—	2	—
140	12	—	—	5	—
180	18	—	—	11	1
220	25	—	—	16	4
260	35	—	—	24	8
300	56	—	—	35	19
320	78	—	—	40	24
340	—	—	—	—	35
Содержание фенолов, %	19,4	29,5	33,2	22,3	28,1
Содержание ОН-группы, %	3,4	4,5	5,3	3,5	4,0
Показатель преломления n_D^{20}	1,535	1,573	1,672	1,536	1,548
Удельная теплота сгорания Q^g МДж/кг	40,19	38,85	38,31	40,11	39,40
Молекулярная масса	276	302	299	276	287
Элементный состав, %:					
С	83,12	82,69	80,36	82,6	83,5
Н	10,13	10,08	9,16	10,4	10,1
S	0,84	0,70	0,68	0,9	0,7
O + N	5,91	6,53	9,80	6,1	5,7

особенность видна уже при перегонке в реторте сланцев с различным содержанием органической массы (ОМ) (табл. 1). Судя по увеличению выхода смолы на ОМ (как условную, так и истинную) [2] и снижению удельного выхода водорода вследствие сокращения длительности пребывания паров смолы в реакционном объеме, в случае сланца, более богатого ОМ, они подвержены крекингу в гораздо меньшей степени.

Названная особенность полукоксования сланца в алюминиевых ретортах становится еще заметнее при переходе от внешнего обогрева к использованию газового теплоносителя, в особенности диоксида углерода [3]. Судя по изменениям в физико-химических свойствах суммарной смолы (таблицы 2 и 3), при этом существенно ослабляется термолит летучих продуктов и смола приобретает первичный характер: в ней возрастает содержание фенолов и, как следствие, увеличивается ее плотность, понижается удельная теплота сгорания и возрастает молекулярная масса.

Таблица 3. Химический групповой состав суммарных смол полукоксования сланца

Table 3. Chemical group composition of crude shale oils

Реторты или установки	Удельная теплота сгорания сланца Q_d^d МДж/кг	Групповые компоненты, %				
		Парафины	Олефины	Ароматические углеводороды	Нейтральные кислотные соединения	Фенолы и карбоновые кислоты
Алюминиевые реторты с навеской сланца, г:						
50	13,40	10		42	26	22
200	13,61	7		36	39	18
200	27,34	3	4	39	38	16
Стеновая установка для полукоксования сланца в псевдооживленном слое						
	12,56	1	2	28	41	28
	13,52	1	2	28	36	33
	20,39	—	3	27	39	31
Промышленные генераторы ГТС-5 ПО «Сланцехим» (18—20 апреля 1977 г.)						
	13,31	2	5	36	26	31

При полукоксовании сланца, как было показано в [4], влага способствует увеличению выхода смолы и фенолов. Удельный выход газа при этом понижается при одновременном повышении его удельной теплоты сгорания. Скорее всего это объясняется наличием карбонатов в минеральной части технологического сырья и кислородных соединений (в том числе фенолов) в летучих продуктах. Следовательно, общепринятое мнение о необходимости предварительной автономной сушки сланца, поступающего на полукоксование, по крайней мере применительно к кукерситу, вряд ли оправдано. На нецелесообразность этого указывалось еще в работах Хисина и Цейдлера [1, 5].

Как известно, среди промышленных агрегатов наиболее высокий выход смолы при полукоксовании сланца был достигнут в туннельных печах. Как отмечается в монографии [6], только в туннельной печи полукоксование кускового сланца происходило в своей классической форме, «в чистом виде», не осложнялось никакими побочными процессами и давало результаты, близкие к лабораторным. Поэтому изучение особенностей перегонки сланца в туннельных печах и выявление факторов, обеспечивающих высокие выходы смолы, и поныне представляют большой практический интерес, так как это способствует более глубокому пониманию технологии полукоксования сланца-кукерсита и ее совершенствованию (несмотря на то что туннельные печи уже давно сняты с эксплуатации).

Хотя туннельные печи эксплуатировались длительное время и их использование составило целую эпоху в развитии отечественной сланцепереработки, конкретные особенности полукоксования сланца в этих печах до сих пор оцениваются неоднозначно. Небезынтересно вкратце остановиться на них.

Как видно из табл. 2, в смолах, полученных при полукоксовании сланца в алюминиевой реторте и туннельных печах, по сравнению с генераторной смолой меньше фенолов и больше легких фракций. Для смолы из алюминиевой реторты, как уже было сказано, это объясняется крекингом парогазовых продуктов при полукоксовании сланца. В случае же туннельных печей указанные выше особенности смолы не

могут быть объяснены сравнительно глубоким развитием вторичных пиролитических превращений летучих продуктов, так как процесс осуществляется в потоке газообразного теплоносителя и термолит летучих продуктов неглубок [7].

Принято считать, что свойства туннельной смолы обусловлены высокотемпературным пиролизом ее паров при циркуляции их через калориферы [6, 8]. Но в этом случае пониженное общее содержание фенолов в смоле должно сопровождаться увеличением доли легкокипящих фенолов. На самом же деле в туннельной и генераторной смолах содержание этих фенолов примерно одинаковое [9].

В том, что в калориферах имел место пиролиз некоторой части смоляных продуктов, сомневаться не приходится, так как на этом участке имелись коксовые отложения. Но благодаря высокой скорости прохождения парогазовой смеси через калориферы время ее пребывания в зоне высоких температур было незначительным. По оценке авторов работы [6], отложения смоляного кокса в трубах теплообменников за рабочий период составляли всего 0,001 % от массы прошедших через них смоляных паров. При этом следует учесть, что в образовании последних участвовала и сланцевая (полукоксовая) пыль, заносимая сюда потоком парогазовой смеси. Следовательно, влияние процессов высокотемпературного пиролиза на состав парогазовой смеси несущественно.

Повышение содержания в туннельной смоле легкосредних фракций и понижение — фенолов могли бы произойти и при наличии в системе свободного оксида кальция. Соответствующие исследования показали, что повышение его содержания в реакционном объеме приводит к заметному уменьшению доли фенолов и, как следствие, к возрастанию доли легкосредних фракций (табл. 4) [10]. Однако при полукоксовании сланца в туннельных печах диссоциации карбонатов практически не происходило, и, следовательно, свободный оксид кальция никак не мог влиять на процесс. Тщательное исследование состава туннельного полукокса показало, что сульфид кальция в нем отсутствует [11], и это является убедительным доказательством отсутствия в системе свободного оксида кальция.

Об этом же свидетельствуют и невысокие удельные выходы водорода, углеводородов и оксида углерода. Как видно из табл. 5, их повышению способствует не только усиление крекинга паров смолы [7], но и присутствие в реакционном объеме свободного оксида кальция, с увеличением доли которого удельные выходы перечисленных газов заметно возрастают при равных прочих условиях полукоксования сланца в 200-граммовой алюминиевой реторте [10].

Высокий выход смолы при полукоксовании сланца в туннельных печах объясняют по-разному: по одним данным его обуславливают многократная циркуляция теплоносителя через слой и, как следствие, высокий удельный расход теплоносителя на процесс, который достигает 3500 м³/т сланца [6, 12], а по другим — решающую роль играет небольшая доля кислорода в циркуляционном теплоносителе [13]. Наши исследования показали, что в данном случае оба фактора влияют приблизительно в равной мере [7].

В то же время обращает на себя внимание следующая особенность. При высоком удельном расходе теплоносителя на процесс смола должна бы иметь первичный характер, то есть обладать высокой плотностью и значительным содержанием фенолов, как, например, у смолы полукоксования сланца в 500-граммовой реторте в потоке газообразного теплоносителя (1600—2600 м³/т сланца). Однако туннельная смола, напротив, отличается облегченным фракционным составом.

Таблица 4. Влияние свободного оксида кальция при полукоксовании сланца (удельная теплота сгорания Q_d^0 12,4 МДж/кг) в 200-граммовой алюминиевой реторте на выход и свойства продуктов разложения

Table 4. Effect of free calcium oxide on the yield and properties of thermal decomposition products on oil shale semicoking (specific calorific value 12.4 MJ/kg) in a laboratory aluminum retort (200 g samples)

Показатель	Добавка свободного оксида кальция к навеске сланца, %				
	0	2	5	10	15
С м о л а					
Выход, %:					
на сухой сланец	21,3	20,9	19,4	18,8	18,0
на ОМ	61,8	60,6	56,2	54,5	52,2
от лабораторного	97,8	96,0	89,0	86,3	82,7
Плотность при 20 °С, кг/м ³	968,0	969,0	917,1	911,8	904,1
Содержание, %:					
фенолов	19,4	12,3	2,7	2,2	2,0
ОН-группы	3,4	3,0	1,8	1,6	1,3
Молекулярная масса	276	276	282	285	298
Удельная теплота сгорания Q_d^0 , МДж/кг	40,19	40,57	41,03	41,70	42,08
Элементный состав, %:					
С	83,12	83,78	83,35	84,36	84,97
Н	10,13	10,24	10,52	10,72	10,87
S	0,84	0,82	0,73	0,72	0,71
O + N	5,91	5,16	5,40	4,20	3,45
Газ полукоксования					
Удельный выход на сухой сланец, м ³ /т	38,2	38,0	33,0	34,2	34,4
Объемное содержание в газе*, %:					
CO ₂	23,6	24,3	2,2	0,5	0,5
H ₂ S	14,6	1,7	0,2	Следы	Нет
H ₂	5,3	5,4	8,8	12,9	16,6
CO	4,2	9,1	10,6	7,2	8,7
C _n H _{2n+2}	35,6	40,0	53,1	54,9	51,5
C _n H _m	16,7	19,5	25,1	24,5	22,7
Удельная теплота сгорания высшая расчетная, МДж/м ³					
	46,57	50,55	61,94	64,27	59,48

* В пересчете на безвоздушную пробу.

Таким образом, ни высокотемпературным пиролизом паров смолы в калориферах, ни использованием больших удельных расходов теплоносителя для процесса нельзя удовлетворительно объяснить особенности состава туннельной смолы. По нашему мнению, повышенное содержание в ней легких фракций и пониженное — фенолов было обусловлено особенностями организации процесса полукоксования сланца в туннельных печах, а именно использованием газообразного теплоносителя с высоким парциальным давлением паров смолы и автономной подсушкой сланца [4]. По этим причинам эвакуация летучих продуктов из микропористой структуры кусков сланца была затруднена и внутри куска в первую очередь удерживалась самая термически нестабильная часть летучих продуктов — кислородные соединения, включая фенолы.

При полукоксовании сланца в туннельных печах часть кислород-

ных соединений, в том числе фенолов, оставалась в микропорах его кусков, вследствие чего смола и приобретала облегченный фракционный состав. Как видно из табл. 4, по мере уменьшения содержания в смоле фенолов наряду с ростом доли легких фракций увеличивается содержание в ней водорода и удельная теплота сгорания. Казалось бы, смола действительно претерпевает изменения, характерные для крекинга (за исключением увеличения молекулярной массы), однако все опыты были проведены в совершенно одинаковых условиях, и зависимость свойств смолы от крекинга ее паров здесь исключена. Физико-химические свойства смол полукоксования сланца в данном случае в основном определяются содержанием в них фенольных соединений.

Предложенное нами объяснение хорошо подтверждается химическим групповым составом битумно-смолистых веществ, экстрагированных спирто-бензольной смесью из полукоксованного туннельных печей и зольного остатка генераторов (табл. 6). Битумно-смолистое вещество, выделенное из полукоксованного туннельных печей, действительно представляет собой главным образом концентрат кислородных соединений (их около 80 %). Аналогичная картина имеет место и в случае УТТ-500, но, в отличие от туннельных печей, здесь, несомненно, сказывается наличие в системе свободного оксида кальция. В битумно-смолистом веществе зольного остатка генераторов кислородных соединений заметно меньше — около 50 %.

При полукоксовании кускового сланца процессы, обуславливающие конечные свойства сланцевой смолы, протекают в основном внутри

Таблица 5. Удельный выход отдельных компонентов газов термической деструкции при полукоксовании сланца в лабораторных ретортах и агрегатах с внешним подводом тепла и с твердым теплоносителем, м³/т

Table 5. Specific yield of gaseous products (m³/t) on thermal decomposition of oil shale in externally heated laboratory and commercial retorts and in retorts with solid heat carrier

Реторты, агрегаты	На сланец				На УОМ			
	H ₂	C _n H _m	C _n H _{2n+2}	CO	H ₂	C _n H _m	C _n H _{2n+2}	CO
Алюминиевая 20-граммовая реторта, при влажности сланца, %:								
0,58	2,44	3,21	12,62	2,80	6,70	8,84	34,75	7,72
19,13	1,71	2,65	9,13	1,94	5,79	8,99	30,93	6,57
Туннельные печи:								
СХЗ «Кивийлы»	1,60	2,82	6,98	2,11	5,77	10,23	25,31	7,64
ПО «Сланцехим»	1,57	2,97	9,24	2,49	4,98	9,42	29,34	7,91
Горизонтальные вращающиеся реторты	5,50	5,50	13,10	4,40	16,72	16,72	39,82	13,38
УТТ-500	4,83	8,96	9,87	1,99	16,60	30,80	33,92	6,86
	7,10	12,89	11,81	4,21	24,77	44,92	41,16	14,69
	8,15	15,50	16,74	3,94	23,33	53,84	58,16	13,69
Камерные печи								
ПО «Сланцехим»	77,92	20,23	51,0	38,35	240,64	62,49	157,63	118,45
	90,48	23,0	59,86	43,50	279,24	70,88	184,73	134,25
	136,91	17,91	74,82	75,60	465,84	60,94	254,54	257,30
Алюминиевая 200-граммовая реторта, при добавке к сланцу свободного оксида кальция в относительном количестве, %:								
0	2,02	6,38	13,60	1,60	5,99	18,93	40,36	4,76
2	2,05	7,40	15,20	3,45	6,08	21,99	45,10	10,26
5	2,93	8,28	17,53	3,49	8,69	24,58	52,05	10,38
10	4,41	8,37	18,77	2,46	13,09	24,86	55,71	7,31
15	5,71	7,81	17,71	2,99	16,94	23,17	52,57	8,88

Таблица 6. Характеристика твердых остатков переработки сланца в промышленных агрегатах

Table 6. Characteristics of solid residues obtained on processing oil shale in commercial retorts

Показатель	Полукоксы		УТТ-500 СХЗ «Ки- виыли»	Зольный остаток — генератор № 7 ГГС-5 ПО «Сланце» хим»
	Туннельная печь СХЗ «Кивиыли»			
	Первая проба	Вторая проба		
Дата отбора проб	17.12.72	15.12.73	1—3.06.77	12.05.77
Содержание, %:				
диоксида углерода (CO ₂) _M ^d	25,5 (23,7)	18,6 (16,4)	—	10,5
зола прокаливания A ^d условной горючей массы [100— (CO ₂) _M —A ^d]	65,3 (67,3)	56,3 (67,8)	—	81,2
углерода C ^d	9,2 (9,0)	25,1 (15,8)	—	8,3
	7,4 (7,1)	—	—	7,4
Удельная теплота сго- рания Q _г ^d , МДж/кг	2,68 (2,26)	8,79 (3,47)	—	2,72
Выход в редуторе (ГОСТ 3168-66):				
смолы	0,45	6,75	—	2,4
пирогенетической воды	0,28	1,03	—	1,8
полукоксы	98,11	89,00	—	94,8
газа и потерь (по разности)	1,25	3,22	—	1,0
Содержание битумно-смолистого вещества, экстрагированного из твердого остатка, %	1,55	17,50	1,64	0,45
Групповой состав, %:				
Углеводороды:				
парафины и олефины	1	0,1	1	28
ароматические	21	20,4	21	21
Кислородсодержащие соединения	78	79,5	78	51
В том числе:				
нейтральные кисло- родные соединения	—	78,5	64	49
фенолы	—	1,0	14	2

Примечание. В скобках приведена характеристика полукоксов после экстрагирования из них битумно-смолистых веществ.

куска и определяются диффузией летучих продуктов в микропорах кускового материала. Поэтому на выходе и свойствах смолы сказываются в первую очередь те факторы, от которых зависит скорость эвакуации летучих продуктов из внутреннего объема куска (влаги сланца, содержание в нем ОМ, удельное количество используемого для процесса газообразного теплоносителя и парциальное давление паров смолы в этом теплоносителе) [4].

Увеличению выхода смолы и фенолов способствует быстрая эвакуация из реакционного объема летучих продуктов, в основном за счет уменьшения продолжительности их диффузионного контакта в микропорах кускового материала, что достигается при перегонке влажного, обогащенного ОМ сланца в потоке обессмоленного и обес-

кислорожденного газообразного теплоносителя. Особенно эффективным было бы использование в качестве газообразного теплоносителя диоксида углерода.

Поэтому можно предположить, что при полукоксовании в туннельных печах влажного сланца (то есть при совмещении зон подсушки и полукоксования в одном объеме) и использовании для процесса обессмоленного (отобранного после конденсационной системы) газообразного теплоносителя выход смолы был бы более высоким, чем в действительности, — заметно выше лабораторного, а именно примерно на уровне 115—120 % от него.

Наконец, из приведенных в табл. 6 данных обращает на себя внимание очень низкое по сравнению с приведенными для смол полукоксования значениями (табл. 3) содержание фенолов в битумно-смолистых веществах, экстрагированных из полукокса туннельных печей (вторая проба была специально отобрана при остановке печи с целью получить полукокс с высоким содержанием летучих продуктов) и генераторной золы. Небезынтересно отметить, что столь же небольшим было содержание фенолов в смолах, образовавшихся при самовозгорании породного отвала шахты «Кукрузе» [14]. Авторы исследования объясняют эту их особенность медленным нагреванием керогена при сравнительно низких температурах.

Заключение

Физико-химические свойства смол, полученных при полукоксовании кукерсита в агрегатах различного типа, решающим образом зависят от общего содержания в этих смолах фенолов, то есть определяются условиями эвакуации летучих продуктов из реакционного объема агрегата. В случае же полукоксования кукерсита в присутствии свободного оксида кальция образующиеся смола и газ приобретают признаки крекированных продуктов. Влияние свободного оксида кальция в данном случае эквивалентно повышению температуры процесса или увеличению длительности пребывания летучих продуктов в зоне термоллиза. Эту закономерность необходимо иметь в виду при оценке эффективности полукоксования сланца с твердым зольным теплоносителем, содержащим свободный оксид кальция.

Среди промышленных агрегатов наибольший выход смолы при полукоксовании крупного кускового сланца давали туннельные печи. При неглубоком крекинге парогазовых продуктов это обеспечивалось за счет использования больших количеств газового теплоносителя (около 3500 м³/т) при температурах 460—480 °С и незначительного относительного количества кислорода в системе (в расчете на сланец не более 0,5 м³/т, что на порядок ниже, чем в генераторах).

В то же время туннельные печи имели и такие особенности, которые отрицательно сказывались на выходе смолы. Из-за высокого парциального давления паров смолы в циркулирующей через слой парогазовой смеси и автономной сушки сланца затруднялась быстрая эвакуация из внутреннего объема кусков сланца летучих продуктов, в первую очередь высококипящих компонентов смолы — кислородных соединений, в том числе фенолов, которые, задерживаясь в твердом остатке, подвергались дальнейшему термоллизу. В результате общее содержание фенолов в смоле оказывалось пониженным, а легких фракций смолы вследствие этого — повышенным.

Следовательно, при полукоксовании кукерсита наибольшие выходы смолы могут быть достигнуты в случае использования обессмоленного газообразного теплоносителя (особенно диоксида углерода) с минимально возможным содержанием кислорода. Последнее наилучшим образом обеспечивается при отказе от получения газообразного теплоносителя непосредственно в самом агрегате (за счет газификации полукокса и сжигания генераторного газа в топочных устройствах) и применения для процесса циркуляционного теплоносителя, нагреваемого в металлических трубчатых теплообменниках, установленных вне агрегата.

SUMMARY

The yield and properties of shale oil produced by semicoking oil shale in retorts of different design depend to a great extent on the conditions of volatiles evacuation from the high temperature zone. In externally heated laboratory retorts, where oil vapours reside in the reaction zone for a relatively long period undergoing moderate cracking, no maximum oil yields are attained. The higher the organic matter content in the oil shale, the higher is the partial pressure of the oil vapours in the retort and hence the rate of their removal from the retorting zone, resulting in increased shale oil yields and a lower specific yield of hydrogen in the retort off-gases (Table 1).

Replacing the external heating mode with direct heating by a gaseous heat carrier (carbon dioxide, in particular) leads to a considerable moderation of the volatiles pyrolysis. As a result, the shale oil produced has a higher density and molecular mass, a lower calorific value and a higher content of phenols. (Tables 2 and 3). The presence of water vapours in the heat carrier gas also has a positive effect upon the yield of shale oil and phenols.

The properties of the oil and gas produced by semicoking kukersite in the presence of free calcium oxide are similar to those of cracked products (Tables 4 and 5). The presence of free calcium oxide has the same effect as higher temperatures or longer residence time of the volatiles in the retorting zone: it leads to reduced yields of shale oil and phenols, to a lower density of the oil and higher yields of hydrogen and gaseous hydrocarbons. This should be taken into consideration on evaluating the efficiency of semicoking oil shale in the retorts with solid heat carrier, which contains free calcium oxide.

Compared with other types of commercial retorts, the tunnel ovens (no longer used) had the highest shale oil yield, close to that of the Fischer Assay. The oils obtained by semicoking kukersite in the laboratory (Fischer) retort and in the tunnel ovens, compared with that produced in the generators, are characterized by a lower content of phenols and a higher yield of light fractions (Table 2), indicative, as a rule, of secondary thermolysis of the oil vapours. The secondary thermolysis, however, usually leads to reduced shale oil yields and to a higher content of low boiling phenols in the oil, which is not the case with the tunnel oven oil. In the tunnel ovens the shale bed is uniformly heated, the temperatures of the gaseous heat carrier (the volatiles evolved) being as low as 460—480 °C. As the velocity of the latter in passing through the heat exchanger is high, the residence time of the oil vapours in the high temperature zone is very short, therefore the effect of high temperature pyrolysis on the composition of the oil may be regarded as negligible.

The residual bitumen extracted from the semicoke of both the tunnel ovens and the retorts with solid heat carrier (Table 6) is characterized by a high content of oxygen compounds (up to 80 %). As for retorts with solid heat carrier, this fact can be explained by chemical adsorption of the polar oxygen compounds on the surface of the solid heat carrier containing calcium oxide. In the semicoke of the tunnel ovens calcium oxide is practically absent.

In the tunnel ovens, the oil shale is dried in a separate step and the partial pressure of shale oil vapours in the circulating heat carrier is fairly high, which causes a delay in the evacuation of high boiling vapours from the interior of large shale particles. The high boiling part of the shale oil consists essentially of oxygen compounds, including high boiling fractions of phenols. The high boiling compounds retained for a certain time inside the spent shale particle, undergo thus further thermolysis. As a result, the total content of phenols in the shale oil is reduced (due to intraparticle degradation of part of the high boiling phenols), and consequently, there is an increase in the yield of light oil fractions.

Thus, the highest shale oil yields on retorting kukersite can be expected by using gaseous heat carriers free of oil vapours and with the lowest possible content of oxygen (e. g. carbon dioxide). To obtain gaseous heat carrier, practically free of oxygen, it is advisable not to use the usual method of preparing it inside the retort by gasification of the spent shale and combustion of part of the product gas, but to use a circulating heat carrier gas heated externally in metal heat exchangers.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хисин Я. И. Термическое разложение горючих сланцев. М.; Л., 1948. С. 37, 133.
2. Исследование физико-химических свойств продуктов полукоксования кукерсита в лабораторной реторте / В. М. Ефимов, С. К. Дойлов, Х. А. Кундель, Н. А. Пурре // Химия тв. топлива. 1979. № 2. С. 150—160.
3. О влиянии различных теплоносителей на выход и свойства продуктов полукоксования сланца-кукерсита / В. М. Ефимов, С. К. Дойлов, Х. А. Кундель, Л. И. Петая // Там же. 1984. № 2. С. 107—113.
4. Некоторые особенности термической переработки кукерсита в промышленных условиях / В. М. Ефимов, Е. Ф. Петухов, С. К. Дойлов, Х. А. Кундель // Там же. 1981. № 1. С. 56—64.
5. Цейдлер Р. Новые пути использования горючего сланца и его переработка на масла. — Л.; М., 1935.
6. Зеленин Н. И., Файнберг В. С., Чернышева К. Б. Химия и технология сланцевой смолы. — Л., 1968.
7. 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.
8. Термическая переработка сланца-кукерсита / Под ред. М. Я. Губергрица. — Таллинн, 1986. С. 199.
9. Аарна А. Я., Ефимов В. М. О влиянии технологического режима термической переработки сланца на выход легких смоляных фенолов (выкипающих до 300 °С) // Добыча и переработка горючих сланцев : Тр. / НИИсланцев. 1965. Вып. 14. С. 125—138.
10. Влияние свободной окиси кальция на выход и свойства продуктов полукоксования кукерсита / В. М. Ефимов, С. К. Дойлов, Ю. Э. Лилле и др. // Химия тв. топлива. 1975. № 2. С. 72—79.
11. Торпан Б. К. О химическом составе полукокса горючих сланцев Эстонской ССР / Тр. Таллинн. политех. ин-та. 1964. № 210. С. 89—91.
12. Шеломов В. В., Михелис К. П., Эпштейн С. Л. Обзор конструктивного развития сланцеперегонных печей // Вопросы техники и экономики промышленного полукоксования горючих сланцев. Таллинн, 1957. С. 65—90.
13. Мигурев 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.

14. Уров К. Э., Клесмент И. Р. Превращение кукерсита при медленном термолизе в породных отвалах // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1974. № 6. С. 121—124.

Научно-исследовательский институт сланцев
г. Кохтла-Ярве

Oil Shale
Research Institute
Kohhtla-Järve

Поступила в редакцию
25.01.91

Received 25.01.91

SUMMARY

The yield and properties of coke obtained by retorting oil shale at different temperatures depend on the shale type and on the duration of the high temperature treatment. In the case of shale with a high content of organic matter, the yield of coke is higher and the coke is stronger. The shale with a high content of organic matter is characterized by a high degree of cracking, and the coke obtained is weak and brittle. The shale with a high content of organic matter is characterized by a high degree of cracking, and the coke obtained is weak and brittle. The shale with a high content of organic matter is characterized by a high degree of cracking, and the coke obtained is weak and brittle.

The shale with a high content of organic matter is characterized by a high degree of cracking, and the coke obtained is weak and brittle. The shale with a high content of organic matter is characterized by a high degree of cracking, and the coke obtained is weak and brittle. The shale with a high content of organic matter is characterized by a high degree of cracking, and the coke obtained is weak and brittle.

The shale with a high content of organic matter is characterized by a high degree of cracking, and the coke obtained is weak and brittle. The shale with a high content of organic matter is characterized by a high degree of cracking, and the coke obtained is weak and brittle. The shale with a high content of organic matter is characterized by a high degree of cracking, and the coke obtained is weak and brittle.

The shale with a high content of organic matter is characterized by a high degree of cracking, and the coke obtained is weak and brittle. The shale with a high content of organic matter is characterized by a high degree of cracking, and the coke obtained is weak and brittle. The shale with a high content of organic matter is characterized by a high degree of cracking, and the coke obtained is weak and brittle.

The shale with a high content of organic matter is characterized by a high degree of cracking, and the coke obtained is weak and brittle. The shale with a high content of organic matter is characterized by a high degree of cracking, and the coke obtained is weak and brittle. The shale with a high content of organic matter is characterized by a high degree of cracking, and the coke obtained is weak and brittle.