

STUDY OF NON-ISOTHERMIC STAGE OF BALTIC OIL SHALE RAPID PYROLYSIS

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ СТАДИИ СКОРОСТНОГО ПИРОЛИЗА ПРИБАЛТИЙСКОГО СЛАНЦА

V. G. KASHIRSKII

Sarotov State
Technical University
Sarotov, Russia

В. Г. КАШИРСКИЙ

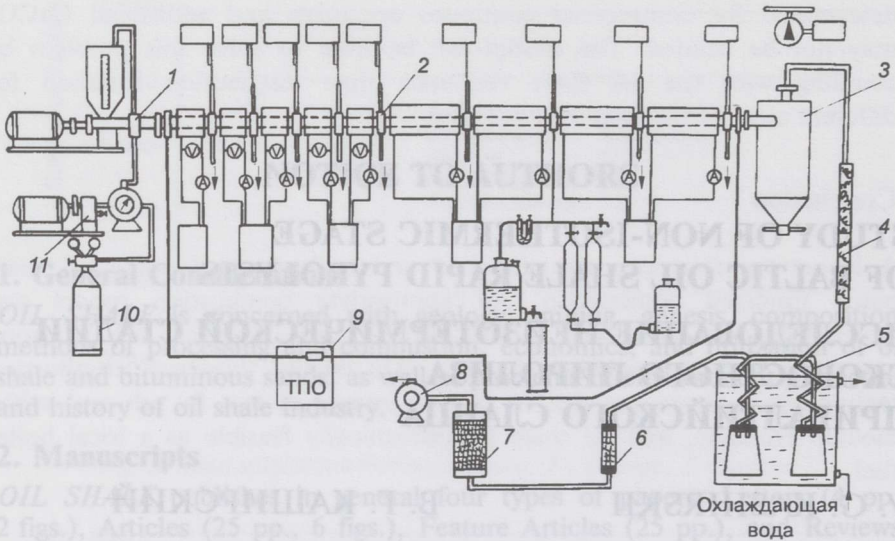
Саратовский государственный
технический университет
Саратов, Россия

The behaviour of oil shale particles during the non-isothermic stage of rapid pyrolysis has been studied. Volatile products of pyrolysis are rich in olefins. The transformation of the components of oil shale mineral matter is also discussed. Experimental data obtained can be used for the design of new units for oil shale thermal processing.

Современная технология термической переработки прибалтийского сланца с применением твердого или газового теплоносителя осуществляется в режиме полукоксования (490–520 °С) и имеет целью получение максимального количества смолы, которую в основном используют далее в качестве искусственного жидкого топлива.

Для дальнейшего развития сланцевой промышленности необходимо создать новое поколение устройств, обеспечивающих углубленную переработку сланца и расширение ассортимента химической продукции. Повышение температуры процесса и осуществление скоростного нагрева позволит разработать направленные процессы пиролиза, чтобы получать продукты пирогенетического синтеза с заданным составом.

Преобразование органического вещества сланца — природного гетерополиконденсата — в низкомолекулярные соединения происходит под действием теплоты в результате последовательно и параллельно протекающих реакций, совокупность которых можно условно разделить на два этапа.



Flow sheet of the bench-scale test unit
Схема экспериментального стенда

Первый этап — неизотермическая стадия пирогенетических превращений — характеризуется разрывом первичных связей в макромолекуле и образованием радикалов с ненасыщенными связями.

Второй этап — завершающая стадия пирогенетического синтеза стабильных продуктов в изотермических условиях. Конечный результат технологического процесса определяют не только конечная температура процесса, но и скорость нагрева, а также продолжительность выдержки продуктов термоллиза при заданной температуре.

Для разработки таких направлений технологии переработки горючих сланцев, как скоростной пиролиз, и создания соответствующей аппаратуры большой интерес представляет исследование превращений органического вещества на неизотермической стадии скоростного нагрева.

Table 1. Characteristics of Gdov Oil Shale Samples, %

Таблица 1. Характеристика образцов гдовского сланца, %

Образец	W^a	A^d	$(CO_2)_M$	S_t
Средняя проба: фракция 0–0,5 мм	1,10	46,00	18,00	1,81
Фракция < 0,07 мм	1,16	44,50	15,66	1,92
Фракция 0,07–0,14 мм	0,85	40,80	16,30	1,83
Фракция 0,14–0,25 мм	0,68	50,20	19,70	1,88
Фракция 0,25–0,50 мм	1,09	47,50	19,40	1,88

Table 2. Yield and Composition of Gas Formed During Non-Isothermic Stage of Rapid Pyrolysis of Gdov Oil Shale at Heating up to 850 °C

Таблица 2. Выход и состав газа на неизотермической стадии скоростного пиролиза гдовского сланца при нагреве до 850 °C

Размер частиц, мм	Расход воздуха, л/кг	Выход газа, л/кг	Состав газа, % по объему								
			H ₂ S	CO ₂	i-C ₄ H ₈	C ₃ H ₆ , C ₄ H ₈	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
0,00–0,07	35	208	2,1	8,3	0,6	5,6	17,4	16,6	30,8	5,6	13,0
0,07–0,14	80	325	1,2	5,4	1,3	5,6	16,2	16,6	22,0	16,4	15,3
0,14–0,25	95	220	1,8	6,7	1,5	5,9	15,7	13,2	13,5	11,4	30,3
0,25–0,5	74	220	0,7	8,8	0,8	4,8	14,8	14,4	14,5	12,6	29,4
0,25–0,5	98	264	0,9	7,8	0,8	4,7	14,1	14,4	14,7	13,4	29,2
0,25–0,5*	118	359	0,3	15,4	0,3	0,5	7,0	15,0	21,6	13,4	25,5

* Изотермическая выдержка 0,23 с.

Table 4. Composition of Pyrobenzene, %
Таблица 4. Состав пиролизного бензола, %

Температура пиролиза, °C	«Головка» до 60 °C	Бензол	Тиофен	Толуол	Этилбензол	m- и p-Ксилолы	o-Ксилол	Не идентифицированы
700	16,9	49,9	1,7	21,9	0,8	2,6	0,9	5,3
750	11,8	48,6	1,4	30,0	0,7	2,7	0,9	3,9
800	8,6	44,2	1,6	32,3	0,8	4,6	1,2	6,7
850	3,3	38,8	1,9	34,2	0,9	6,2	1,2	13,4
900	2,8	55,0	2,2	20,1	0,4	3,0	2,5	14,0

В работах [1–4] изучена кинетика неізотермического пиролиза горючего сланца некоторых европейских месторождений. Однако результаты этих исследований недостаточны для обсуждения механизма формирования продуктов пиролиза на основных этапах процесса.

Неізотермическая стадия скоростного пиролиза гдовского сланца (Ленинградское – бывшее Гдовское – месторождение) была изучена с применением стенда, схема которого показана на рисунке. Стенд представляет собой трубчатый реактор, который состоит из нескольких секций с наружным контролируемым электрообогревом. В его состав входят: топливоподающее устройство (1), трубчатый реактор (2), циклонный пылесадитель (3), фильтр (4), конденсационное устройство (5), патрон с хлористым кальцием (6), колонка с активированным углем (7).

Измельченное топливо подавали в реактор в виде газозвеси в инертном газе из баллона (10) или в ограниченном объеме воздуха, который поступал из лабораторной воздуходувки (11). Температуру потока газозвеси в реакторе измеряли посредством термопар, спай которых был помещен в центр потока. Температуру потока, задаваемую по условиям эксперимента, измеряли термопарой перед пылесадителем.

Стенд с проточным реактором обеспечивает возможность достаточно точно определять количество полученных продуктов и отбирать представительные пробы для анализа.

При турбулентном режиме движения потока газозвеси в канале реактора наблюдается как интенсивный теплообмен потока со стенкой реактора, так и теплообмен между газовой фазой потока с частицами сланца.

Скоростной, практически безградиентный нагрев взвешенных в потоке частиц, обеспечивается тогда, когда значение безразмерного критерия Био ($Bi = \alpha/S\lambda$), который связывает внешний теплообмен с интенсивностью распространения теплоты по массе частиц, не превышает 0,5. В рассматриваемом случае это условие выполняется, если поперечный размер поступающих в реактор частиц не превышает 0,3 мм. Поэтому в процессе подготовки к экспериментам сланец подсушивали, измельчали и рассеивали на фракции.

В канал реактора пылевидный сланец подавали в виде взвеси в ограниченном количестве воздуха. Конечную температуру потока перед циклоном пылесадителя варьировали от 700 до 900 °С.

Как видно из табл. 1, где приведены характеристики средней пробы и фракций, выделенных путем отсева, фракции с различным размером зерен существенно различаются по содержанию органического вещества. В средней пробе (фракция 0–0,5 мм) распре-

деление серы по видам соединений следующее, %: $S_s = 0,93$; $S_{SO_4} = 0,18$; $S_o = 0,77$.

В пылеосадительном устройстве, куда поток газозвеси поступал из трубчатого реактора, вследствие резкого снижения температуры до 180–200 °С реагирование прекращалось, и фиксировалась стадия термохимических превращений, которая соответствует неизотермическому нагреву до заданной температуры. Отделившись от твердой фазы, парогазовая взвесь последовательно проходила через фильтр, холодильник-конденсатор, патрон с хлористым кальцием и колонку с активированным углем. Количество полученного сухого газа определял газовый счетчик барабанного типа.

Газовый бензин, адсорбированный в ходе опыта активированным углем, отгоняли с водяным паром и анализировали.

Для анализа отбирали средние пробы газа из циклонного пылеосадителя и представительные пробы пылевидного кокса, осажденного в циклоне.

Данные табл. 2 характеризуют газообразование при неизотермическом нагреве до 850 °С различных фракций гдовского сланца. В этой же таблице приведены данные о выходе и составе газа при пиролизе фракции 0,25–0,5 мм с выдержкой потока в изотермических условиях в течение 0,23 с.

На неизотермической стадии нагрева частиц до заданной температуры органическое вещество интенсивно разлагалось с образованием газа весьма сложного состава. Наиболее высокий выход компонентов газа дал пиролиз фракции 0,07–0,14 мм, которая отличалась большей долей органического вещества. Газ, полученный во всех опытах этой серии, весьма сходен по составу и характеризуется повышенным содержанием непредельных углеводородов.

Низкое содержание диоксида углерода обусловлено тем, что на стадии неизотермического нагрева диссоциация карбонатов незначительна.

Сопоставим данные пиролиза фракции 0,25–0,5 мм (1) на неизотермической стадии и (2) с весьма кратковременной (0,23 с) выдержкой потока в изотермической зоне. Налицо существенное различие в относительном выходе и составе полученного газа. В газе с изотермической выдержкой потока заметно больше содержание диоксида углерода — следствие более глубокой диссоциации карбонатов — и меньше непредельных углеводородов.

Это обусловлено участием непредельных углеводородов в образовании ароматических углеводородов, что подтверждается увеличением их выхода на стадии стабилизационных процессов, протекающих в изотермических условиях. Следует отметить, что при

пиролизе с изотермической выдержкой при конечной температуре нагрева в газе заметно снижается содержание сероводорода. На этой стадии сероводород активно взаимодействует с продуктами диссоциации карбонатов, образуя сульфиды, входящие в состав коксового остатка.

В таблице 3 представлены данные, характеризующие влияние температуры неизотермического нагрева пылевидного сланца на выход и изменение свойств продукта, адсорбированного в колонке с активированным углем и отогнанного с водяным паром. Пиролизу в проточном реакторе подвергали размолотый сланец с размером частиц менее 0,25 мм. По аналогии с коксохимическим производством назовем этот продукт сланцевым пиробензолом.

Table 3. Effect of the Temperature of Non-Isothermic Heating on the Yield and Properties of Pyrobenzene (fraction 0-0.25 mm)

Таблица 3. Влияние температуры неизотермического нагрева на выход и характеристики пиролизного бензола (фракции 0–0,25 мм)

Температура пиролиза	Выход на сухое вещество, %	d_{4}^{20}	n_{D}^{20}	Йодное число	Содержание серы, %
700	0,56	0,8341	1,4819	67	1,62
750	1,02	0,8551	1,4912	58	1,43
800	1,62	0,8523	1,4986	53	1,62
850	1,83	0,9096	1,5219	40	2,84
900	1,71	0,9154	1,5400	36	2,85

Как видно из табл. 3, чем выше конечная температура на стадии неизотермического нагрева, тем больше выход пиролизного бензола. Состав его тоже существенно изменяется с повышением конечной температуры; растет плотность и показатель преломления, несколько падает содержание непредельных углеводородов. Содержание серы в пиролизном бензоле заметно возрастает при температуре пиролиза выше 800 °С. Это, по-видимому, обусловлено образованием тиофена и сероуглерода.

Компонентный состав пиролизного бензола показан в табл. 4.

Таким образом, в результате скоростного нагрева пылевидного гдовского сланца на стадии неизотермического нагрева получен пиролизный бензол сложного состава. С повышением конечной температуры нагрева уменьшается доля низкокипящей «головки», в составе которой преобладают непредельные углеводороды и возрастает содержание толуола. Можно полагать, что толуол в этих условиях образуется из диолефинов и олефинов, и лишь при температуре выше 850 °С начинается деметилирование толуола. Для скоростного нагрева до 850–900 °С характерно образование

некоторых сложных соединений, которые не удалось идентифицировать методами хроматографии.

Следовательно, в более мягких — по сравнению с коксованием углей — температурных условиях получен продукт, по сути аналогичный сырому коксохимическому бензолу [5]. Влияние изотермической выдержки на выход и состав этого продукта при скоростном пиролизе сланцев других месторождений изучено ранее [6].

На неизотермической стадии скоростного пиролиза гдовского сланца существенные преобразования претерпевает и минеральная часть топлива. Установлено, что происходит полная диссоциация пирит с образованием моносulfида железа. Карбонаты в этот период диссоциируются неполностью: степень разложения, рассчитанная по остаточному содержанию карбонатной углекислоты в коксовых остатках, не превышает 32 % для наиболее мелкой фракции и снижается до 6 % в случае фракции 0,25–0,5 мм.

Значительная часть серы удерживается в коксовом остатке, при этом изменяется ее распределение по видам соединений (табл. 5).

Table 5. The Content of Sulfur and its Distribution between the Products Present in Coke Residues ($t = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Таблица 5. Содержание серы и ее распределение по видам соединений в коксовых остатках ($t = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Фракции, мм	Содержание серы S_b , %	S_s	S_{SO_4}	S_o
< 0,07	1,61	1,15	0,21	0,25
0,07–0,14	1,85	1,25	0,15	0,45
0,14–0,25	1,84	1,34	0,09	0,41
0,25–0,50	1,78	1,20	0,10	0,48

В подвергнутых пиролизу на неизотермической стадии частицах сланца сера в основном представлена сульфидами.

Экспериментальные данные, полученные при исследовании скоростного пиролиза гдовского сланца, показали, что на начальной неизотермической стадии процесса при скорости нагрева частиц, близкой к $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$, изменения претерпевает не только органическое вещество, но и минеральная матрица.

В составе летучих продуктов пиролиза преобладают непредельные углеводороды, содержание которых достигает 46 % от массы этих продуктов, а также пары газового бензина сложного состава.

Глубина превращения минеральных компонентов различна. В исследованном интервале температур дисульфид железа полностью

диссоциирует с образованием моносulfида, тогда как диссоциация карбонатов в тех же условиях незначительна.

Часть элементарной серы, образовавшейся при диссоциации дисulfида железа, по-видимому, участвует в образовании гетероциклов, например, тиофена, содержание которого в составе пиролизного бензола повышается с повышением конечной температуры нагрева.

Результаты исследования, изложенные в данной статье, развивают представления об особенностях скоростного пиролиза твердого топлива высказанные ранее [7].

STUDY OF NON-ISOTHERMIC STAGE OF BALTIC OIL SHALE RAPID PYROLYSIS

The behaviour of oil shale particles during the non-isothermic stage of rapid heating up to 700-900 °C has been studied. Both the organic matter and mineral matrix of oil shale transform when heated with the rate close to 1000 °C per second.

Volatile products of pyrolysis are characterized by high content of olefins which under the isothermic conditions participate in the synthesis of aromatic hydrocarbons.

Ferrum disulfide completely transforms into monosulfide, separating atomic sulfur participates in the formation not only of hydrogen sulfide, but also of thiophene-type heterocycles. The degree of carbonates dissociation during the non-isothermic stage is insignificant.

Experimental data can be used in creation of a new generation of units for oil shales thermal processing under the conditions of rapid heating.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Linder G., Anderson L.* // Fuel Process. Technol. 1983. V. 8, No. 1. P. 19-31.
2. *Charlesworth J. M.* // Energy Fuels. 1987. V. 1, No. 6. P. 488-496.
3. *Van Heek K., Hodek W.* // Fuel. 1994. V. 73, No. 6. P. 886-896.
4. *Skala D., Kopsh H., Sokis M.* // Ibid. 1987. Vol. 66, No. 9. P. 1185-1191.
5. *Грязнов Н. С.* Пиролиз углей в процессе коксования. — Москва : Металлургия, 1983.
6. *Каширский В. Г.* // Химия твердого топлива. 1986. № 4. С. 70-72.
7. *Каширский В. Г.* // Ibid. 1967. № 4. С. 109-112.

Received July 27, 1996