

ОБ ОКИСЛЕНИИ СЛАНЦА В ПРОЦЕССЕ СУШКИ

А. Т. ҚЫЛЛЬ,

кандидат химических наук

Т. Е. АЛУМЯЭ,

кандидат технических наук

Процесс сушки является одним из важнейших технологических процессов в целом ряде производств. Большое место занимает процесс сушки и при термической переработке топлива, являясь предварительным этапом подготовки топлива перед переработкой его на ценные продукты — смолу и газ.

Представление об изменении физико-химических свойств топлива в процессе сушки имеет большое значение для рациональной технологии сушки, ибо свойства высушенного сырья в ряде случаев в существенной степени определяют результаты его дальнейшей термической переработки.

С целью рационального использования тепловых отходов и интенсификации процесса в промышленных условиях сушка топлива осуществляется обыкновенно за счет тепла дымовых газов при оптимальных температурах.

При выработке условий сушки сланца дымовыми газами, наряду с термическим воздействием горячего газа, необходимо учитывать также и окислительное действие кислорода, которым обыкновенно бывают заражены дымовые газы.

Об окисляющем действии, которое оказывает кислород на сланец при повышенных температурах, известно из ряда исследовательских работ.

В. П. Цыбасов, изучая окисление гдовских сланцев, сделал вывод, что по своей способности поглощать кислород и самовозгораться при искусственном окислении гдовские сланцы могут быть сопоставлены с некоторыми самовозгорающимися углями. В качестве подтверждения легкой окисляемости сланца при высоких температурах приводится случай самовозгорания сланца в камере подсушки туннельной печи типа ОСПЗ при удалении влаги сланца дымовыми газами.

К такому же выводу пришли и мы при исследовании процесса низкотемпературного окисления эстонских сланцев.

В. Е. Робинзон и А. В. Хуббард (1) исследовали влияние окисления колорадских сланцев дымовыми газами при температурах до 300° на выход продуктов полукоксования. Авторы установили, что выход смолы уменьшается с повышением температуры нагревающего газа, с увеличением длительности сушки и размера частичек сланца.

Об изменениях выходов продуктов полукоксования и физико-химических свойств керогена в процессе продолжительного окисления, проводимого в течение одного часа и больше, имеются некоторые данные, полученные при исследовании низкотемпературного окисления (до 200°) (2, 3).

О влиянии кратковременного воздействия окисляющего газа при повышенных температурах на изменение физико-химических свойств сланца в опубликованной литературе никаких данных не имеется. В то же время в вопросе сушки сланца дымовыми газами, протекающей при больших величинах температурного градиента, до настоящего времени имеется много невыясненных моментов.

Наибольшему контакту с дымовыми газами подвергается мелкозернистый сланец, высушиваемый во взвешенном состоянии. Как известно, ряд преимуществ сушки во взвешенном состоянии содействовал большому распространению этого способа в различных отраслях техники. Этот способ характеризуется простой конструкцией сушилки, сравнительно малыми капитальными затратами и весьма небольшой продолжительностью сушки, обусловленной высокой интенсивностью передачи тепла от газов к взвешенным частицам материала.

Сложность учета зависимости степени окисленности мелкого сланца от действительной поверхности частиц обусловлена значительным изменением поверхности вследствие измельчения материала. В процессе сушки мелкого сланца в аэрофонтанной сушилке наблюдается сильное увеличение выхода пыли, являющейся наиболее реакционноспособным компонентом как в отношении окисления, так и в отношении теплопередачи.

Вследствие большой неоднородности размеров частиц сланца продолжительность пребывания их в сушилке различна, причем наиболее мелкие фракции подаваемого влажного сланца выводятся из системы сушилки за время, исчисляемое долями секунды и секундами. Сланцевая пыль, вновь образуемая в процессе сушки, пребывает в сушилке и подвергается окислительному и термическому воздействию в течение значительно более продолжительного времени, зависящего от изменения прочности сланца во время сушки, его гранулометрического состава, объемной скорости дутья, производительности аппаратуры и ряда других, трудно учитываемых факторов.

В условиях сушки сланца дымовыми газами во взвешенном слое, в зависимости от заданного режима процесса (температуры, продолжительности, содержания кислорода), одновременно протекает ряд химических реакций, результирующее действие которых в конечном счете определяет свойства высушиваемого сланца.

При окислении сланца молекулярный кислород, реагируя с керогеном, образует ряд связей, различных по своей устойчивости в наблюдаемых условиях эксперимента. Неустойчивые связи при определенной степени насыщения, характерного для данной температуры и дисперсности сланца, легко разлагаются, в основном на окислы углерода и воду. Лабораторные опыты показали, что с повышением температуры увеличивается отношение количества кислорода, отщепляющегося в виде газов, к количеству кислорода, внедряющегося в молекулу при данных условиях (⁴).

При повышенных температурах в результате протекания этих реакций наблюдается уменьшение содержания органического вещества — так называемое выгорание, в отличие от низкотемпературного окисления, когда этот процесс приводит к увеличению веса сланца.

С другой стороны, в условиях сушки во взвешенном слое быстрый нагрев сланца дымовыми газами сопровождается испарением влаги и при высоких температурах дымового газа частичным разложением сланца (сланцевая мелочь высыхает в самом начале процесса и быстро нагревается до температуры газа, равной в соответствующей точке). При этом создаются условия, при которых парциальное давление кислорода дымовых газов в непосредственной близости к керогену настолько понижено, что при проведении сушки в течение коротких периодов времени реакция окисления приобретает подчиненное значение.

С целью внесения некоторой ясности в вопрос окисления сланцевой мелочи при сушке ее в течение коротких периодов был поставлен ряд опытов сушки отдельных фракций сланца во взвешенном слое на лабораторной аппаратуре уменьшенного типа.

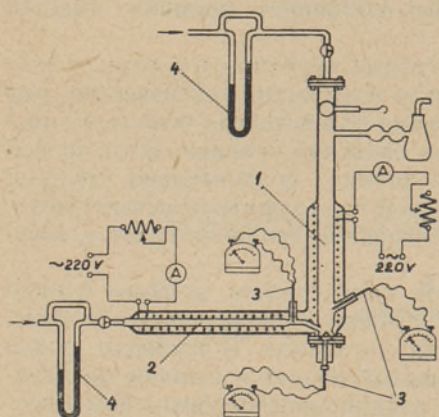


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 — сушилка, 2 — подогреватель газа, 3 — термопары, 4 — реометры.

Принципиальная схема лабораторной аппаратуры дана на рис. 1. Сушилка, в которой проводилась соответствующая обработка сланца, представляет собой металлическую трубу (длина 750 мм, диаметр — 45 мм) с компенсационным обогревом в нижней части. В верхнюю часть трубы вмонтирована специальная вращающаяся тарелка, обеспечивающая моментальный сброс сланца из инертной среды в горячую зону трубы, в атмосферу установленного газового состава. Снизу сушилка заканчивается коробочкой, присоединенной к трубе фланцами и служащей для перевода сланца в холодную зону по окончании процесса сушки. Сообщение между сушилкой и выгрузной коробочкой перекрывалось во время опытов передвижным конусом.

Газ, выдерживающий сланец во взвешенном состоянии, подавался через электрический подогреватель, обеспечивающий нагрев газа до 800°. Скорость и состав газа регулировались системой реометров, смонтированных на щите.

Температура кипящего слоя измерялась термопарой, открытый наконечник которой вводился в сушилку.

Из опыта, полученного при определении так называемой «температуры вспышки» сланца в аппаратуре Эрдмана известно, что при продувании подогретого воздуха через слой мелкого сланца при температурах выше 200° по истечении некоторого периода времени наблюдается экзотермическое разогревание сланца (3). Поэтому было интересно выяснить поведение сланца при сушке воздухом во взвешенном состоянии, когда в результате энергичного перемешивания материала происходит быстрое выравнивание температуры во всем объеме.

При температуре стенок реактора и подаваемого воздуха в 250° сланец (размер кусков до 0,21 мм) нагревался за 5 минут до 250°. При дальнейшем продувании кипящий слой на седьмой минуте опыта быстро разогревался до 330° с образованием дымовых газов, после чего опыт был прерван путем введения в сушилку инертного газа и спуска сланца в выгрузную коробочку.

При полукоксовании высушенной таким образом пробы сланца в алюминиевой реторте был установлен пониженный выход смолы и повышенный выход пирогенной воды и кокса. В результате сушки сланца в атмосфере воздуха при 250—330° в течение 7 минут выход смолы (в пересчете на органическое вещество сланца) упал до 49,9%.

Из этого можно сделать вывод, что сушка сланца газами, содержащими большой процент кислорода, при повышенных температурах (выше 250°) связана с опасностью экзотермического разогрева мелких фракций сланца и с ухудшением свойств высушенного сланца как промышленного сырья.

При дальнейшем проведении процесса сушки была поставлена цель

выяснить те предельные условия, при которых изменения, вызванные термическими и окислительными процессами, не оказывают еще существенного влияния на выход продуктов полукоксования.

Для выяснения этого вопроса была поставлена серия опытов, при проведении которых варьировались продолжительность сушки, содержание кислорода в газовой смеси, температура и размер частиц сланца. Исследуемые фракции были выделены из сланца третьего сорта. Изменение качества сланца в процессе сушки характеризовалось данными анализа полукоксования сланца в алюминиевой реторте.

В связи с изучением сушки сланца в окислительной среде необходимо было в первую очередь выяснить действие горячего инертного газа на сланец при кратковременном контакте. Некоторые данные из этой серии опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние условий сушки сланца в инертной среде на выход продуктов полукоксования из алюминиевой реторты

Фракция, мм	Температура дутия, °С	Температура слоя, °С	Продолжи- тельность сушки, мин.	Выход продуктов полукоксования на органическое вещество сланца, %			
				смола	вода	полукок	газ+потери
0,59— 0,30							
	750	230	1	67,4	6,4	7,3	18,9
	750	230	3	70,0	6,4	8,3	15,3
	750	300	1	67,9	5,1	7,2	19,8
	750	300	3	68,7	5,5	9,0	16,8
	530	230	9	70,4	5,3	9,5	14,8
0,30— 0,15							
	750	230	1	68,4	5,2	9,1	17,3
	530	230	9	69,5	4,5	10,2	15,8
0,15— 0,10							
	750	230	1	68,3	5,0	11,3	15,4
	750	300	1	66,3	4,8	15,5	13,4
	750	300	3	65,1	4,9	15,1	14,9
	530	250	9	67,3	4,7	14,0	14,0

На основании полученных данных можно сделать вывод, что кратковременный нагрев сланца в инертной среде до температуры слоя 250° практически не влияет на качество органического вещества. В некоторых опытах наблюдалось даже незначительное увеличение выхода смолы и уменьшение выхода пирогенной воды (в пересчете на органическое вещество сланца), которое, очевидно, можно объяснить протеканием процессов, аналогичных бертинированию.

Для выяснения окислительного действия кислорода на изменение качества сланца в условиях кратковременной сушки во взвешенном состоянии был поставлен ряд опытов, результаты которых сведены в табл. 2.

Опыты в атмосфере воздуха были проведены с целью выяснения предельно возможной степени изменения свойств сланца в условиях, подобных практическим условиям сушки.

На основании проведенных лабораторных опытов можно сделать вывод, что при содержании кислорода в газе выше 5% степень окисления сланца в процессе сушки в первую очередь зависит от длительности пребывания сланца при соответствующей температуре. В условиях кратковременных опытов (1 минута) при сушке отдельных фракций сланцевой мелочи, даже в особо жестких условиях сушки (температура сланца 250°, дутья 750°), изменение выхода смолы полукоксования незначительно.

Из лабораторных опытов можно сделать вывод, что температура слоя

в 250° является предельной для безущербного ведения процессов в течение коротких периодов. Существенное окисление сланца при температурах ниже 250° происходит только в течение более длительного периода, исчисляемого минутами. При кратковременной сушке сланца газами, нагретыми до высоких температур (500—750°), степень изменения свойств сланца в результате окисления в первую очередь определяет температура, до которой сланец был нагрет.

Таблица 2

Влияние условий сушки сланца в окислительной среде на выход продуктов полукоксования из алюминиевой реторты

Фракция, мм	Содержание O ₂ в газе, %	Температура дутья, °С	Температура слоя, °С	Продолжительность сушки, мин.	Выход продуктов полукоксования на органическое вещество сланца, %			
					смола	вода	полукокс	газ + по сри
0,59— 0,30	5	550	250	1	68,1	6,4	8,9	16,6
	5	750	265	1	67,8	5,8	9,9	16,5
	10	250	245	8	62,7	8,7	16,3	12,3
	10	700	250	3	66,2	6,8	10,4	16,6
	21	250	245	3	65,2	7,6	9,8	17,4
	21	500	150	3	66,6	5,5	9,1	18,8
	21	530	230	1	66,4	5,8	12,6	14,2
	21	550	235	3	66,7	7,2	12,8	13,3
0,30— 0,15	21	530	235	9	58,6	7,0	18,7	15,7
	5	500	225	1	65,9	6,1	9,4	18,6
	5	750	250	1	65,4	6,4	10,1	18,1
	5	750	250	3	65,3	6,3	12,2	16,2
	10	700	250	3	63,4	6,5	12,2	17,9
	15	735	150	3	65,4	5,3	9,1	20,2
	15	700	245	3	63,1	6,6	12,8	17,5
	21	535	200	3	64,6	6,0	12,0	17,4
0,15— 0,10	21	500	250	1	66,3	6,3	12,1	15,3
	5	550	225	1	66,0	4,7	12,9	16,4
	5	750	250	1	65,2	5,2	14,1	15,5
	10	700	250	3	63,2	5,2	14,9	16,7
	15	700	250	3	62,4	5,2	15,5	16,9
	21	500	200	3	65,5	4,8	11,1	18,6
	21	150	150	8	67,7	6,8	11,4	14,1
	21	200	200	3	66,7	8,2	10,8	14,3
	21	200	200	6	66,5	9,0	10,4	14,1
	21	200	200	8	64,0	9,6	12,6	13,8
	21	265	250	6	56,0	9,7	16,2	18,1

Имея достаточно опытного материала по исследованию в лабораторных условиях влияния режима сушки отдельных мелких фракций на изменение качества высушенного сланца, интересно было проверить полученные выводы на укрупненной опытной установке — на сушилке аэрофонтанного типа производительностью 70—80 кг/час.

Принципиальная схема сушилки дана на рис. 2.

В аэрофонтанной сушилке материал находится в полувзвешенном состоянии.

Сушке подвергался сланец с размером кусков 0—12 мм и влажностью около 10%.

На опытной установке были проведены четыре серии опытов, причем в первых трех сериях сушка сланца проводилась газами, полученными

при сжигании в топке керосина. Четвертая серия опытов была проведена при условиях, когда дымовые газы, подводимые в сушилку из топки, сильно загрязнены сланцевой золой.

Во всех опытах продолжительность пребывания сланца в сушилке была меньше одной минуты.

На основании опытов, проведенных на укрупненной установке, можно сделать вывод, что при кратковременном пребывании материала в сушилке влияние содержания кислорода и газа (до 15%) при определении продуктов полукоксования приобретает подчиненное значение. Изменение выхода продуктов полукоксования из высушенного сланца определяется в первую очередь температурой, до которой сланец был нагрет.

Результаты опытов сведены в табл. 3.

Пользуясь результатами проведенных опытов, можно сделать ряд выводов об изменении качества сланца при сушке его газами. Выводы относятся к фракциям сланца от 0,5 до 0,1 мм.

1. При прочих равных условиях сушки сланца наибольшему окислению подвержены мелкие фракции.

2. Сушка сланца воздухом в 150° при температуре сланца 150° в течение 8 минут практически не оказывает отрицательного влияния на качество сланца. При проведении сушки воздухом в 250° в течение 3 минут при температуре сланца 245° установленные изменения выходов продуктов полукоксования незначительны (выход смолы падает на 2%).

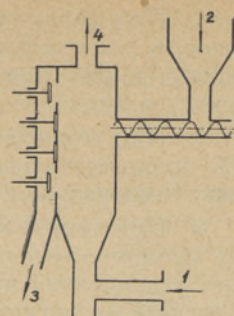


Рис. 2. Схема сушилки аэрофонтанного типа: 1 — вход газов, 2 — вход сланца, 3 — выход аэрозвеси, 4 — выход газов.

Таблица 3

Результаты исследования процесса сушки сланца на опытной установке укрупненного типа

Серия опыта	Содержание O ₂ в газе, %	Температура сушилки, °C	Температура дымовых газов, °C	Выход продуктов полукоксования на органическое вещество сланца, %			
				смола	вода	полукокк	газ+потери
I	14,6	110	405	66,0	7,0	13,9	15,1
	15,8	120	400	66,6	5,4	12,8	15,2
	14,8	135	425	65,6	6,1	13,8	14,5
	14,7	150	420	66,9	4,7	13,0	15,4
	14,3	200	425	66,2	5,6	13,3	14,9
II	—	—	—	69,0	6,4	11,2	13,44
	14,4	180	415	68,2	4,8	12,2	14,8
	14,5	200	470	65,7	6,4	12,5	15,3
	14,7	280	565	63,2	6,0	16,0	14,8
III	—	—	—	67,3	5,6	11,4	15,7
	16,5	285	675	68,8	5,3	10,5	15,4
	16,3	330	675	70,3	5,0	8,7	16,0
IV	16,5	395	675	68,2	6,1	10,4	15,3
	—	—	—	68,1	7,1	10,9	13,9
	8,5	280	655	66,2	5,8	15,4	12,6
	7,2	300	666	65,9	6,3	15,6	12,2
	0,7	360	635	65,3	6,3	16,2	12,2
	5,0	360	655	64,2	6,2	17,8	11,8

3. При заражении газа кислородом выше 5% и продолжительности сушки в течение 8 минут (температура дымовых газов 250°) температура сланца в 250° является уже нежелательной для безущербного ведения процесса (падение выхода смолы до 4%).

4. При температуре дутья 500° и содержании кислорода в газе около 5% продолжительность нагрева сланца в течение трех минут и меньше (при температуре сланца 250°) практически не изменяет качества сланца.

5. При температуре дутья 700° и содержании кислорода в газе около 5% продолжительность нагрева сланца при 250° в течение 3 минут вызывает уменьшение выхода газа в процессе полукоксования. Выход смолы в расчете на органическое вещество практически не изменился (снизился на 1%).

6. При содержании кислорода в газе около 10% продолжительность сушки сланца дымовыми газами при температуре газа 700° в течение 3 минут (при температуре сланца 235°) вызывает уменьшение выхода смолы полукоксования до 2%.

7. При содержании кислорода в газе выше 15% продолжительность сушки сланца горячими дымовыми газами при температуре газа 700° в течение 3 минут до температуры сланца 245° вызывает нежелательное падение выхода смолы до 4%, а при нагреве сланца до 150° — до 2%.

8. Выводы, которые можно сделать на основании опытов сушки сланца дымовыми газами на укрупненной установке, не противоречат заключениям, сделанным при исследовании окисляемости отдельных фракций сланцевой мелочи на установке лабораторного типа.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
6 VII 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. W. E. Robinson and A. B. Hubbard, U. S. Bur. Miner. Rept. Invest., 4787, 1951.
2. K. Luts, Der Estländische Brennschiefer-Kukersit. Seine Chemie und Technologie, Reval, 1935.
3. Т. Е. Алумяэ, Окисление керогена горячего сланца молекулярным кислородом, Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Таллинский политехнический институт, 1954.
4. Т. Е. Алумяэ, Окисление прибалтийских сланцев молекулярным кислородом, Сб. «Горячие сланцы. Химия и технология», вып. 2, Таллин, 1956.

PÕLEVKIVI HAPENDAMISEST KUIVATUSPROTSESSIS

A. KÖLL,
keemiateaduste kandidaat

T. ALUMÄE,
tehniliste teaduste kandidaat

Resümee

Tööstuslike soojusjäädike ratsionaalsema kasutamise ja kuivatusprotsessi intensiivistamise otstarbel teostatakse tavaliselt kütuste kuivatust suitsugaasidega kõrgendatud temperatuuridel.

Tingimuste väljatöötamisel, mis kõige enam vastaksid põlevkivi kuivatamisele suitsugaasidega, tuleb arvestada hapniku hapendavat mõju. Eriti

suurt tähtsust võib omandada hapendava gaasi mõju kõrge intensiivsusega kuivatamisprotsessis peenpõlvkivi kuivatamisel hõljuvas kihis.

Hapniku hapendavast toimest põlvkivile kõrgendatud temperatuuridel leidub mõningaid andmeid (Luts, Tsõbassov, Robinson ja Hubbard, Alu-mäe), kuid lühiajalisest hapnikku sisaldavate kuumade gaaside mõjust hõljuvas kihis kuivatamisel puuduvad igasugused andmed.

Reageerides põlvkivi kerogeeniga moodustab molekulaarne hapnik seoseid, mis erinevad antud katsetingimustes oma stabiilsuselt. Ebastabiilsed seosed teatud küllastusastme juures, mis on karakterne antud temperatuurile ja oleneb põlvkivi disperssusest, lagunevad kergesti peamiselt süsinik-hapendeiks ja veeks. Samal ajal aga kuivatustingimustes vee aurumisel võib tekkida olukord, kus hapniku partsiaalrõhk kerogeeni pinnal niivõrd väheneb, et hapendumisreaktsioonid vaevalt esile pääsevad ning omandavad teisejärgulise tähtsuse.

Et tuua mõningat selgust peenpõlvkivi hapendamise küsimusse kuivatamisprotsessis lühiajalise kontakti puhul hapnikku sisaldavate gaasidega, korraldati rida katseid põlvkivi mitmesuguste fraktsioonidega hõljuvas kihis laboratoorsel aparatuuril.

Põlvkivi omaduste muutumist karakteriseeriti analüüside andmetega poolkoksistamisel alumiiniumist retordis. Laboratoorsete katsete tulemused kontrolliti suuremamõõdulisel aerofontaantüüpi katseseadmel (läbilaskevõimega 70—80 kg põlvkivi tunnis).

Läbiviidud katsete põhjal võib teha rida järeldusi peenpõlvkivi tehnoloogiliste omaduste muutumisest kuivatamisel gaasidega. Järeldused kehtivad põlvkivi 0,5—0,1 mm läbimõõduga fraktsiooni kohta.

1. Võrdsetes tingimustes kuivatamisel alluvad kõige enam hapendumisele põlvkivi peenemad fraktsioonid.

2. Põlvkivi kuivatamisel õhuga, mille temperatuur on 150°, hapnik praktiliselt ei avalda veel mõju 8 minuti jooksul. Kuivatamisel 250° õhu-temperatuuril kolme minuti jooksul (põlvkivi temperatuur 245°), on muu-tused kerogeeni omadustes vähesed (tõrvakogus vähenes 2% võrra).

3. Hapnikusisalduse puhul gaasides üle 5% ja põlvkivi ning gaaside temperatuuri puhul 250° ei ole kaheksaminutiline kuivatus soovitatav, sest see põhjustab õlisaagise langust 4%.

4. Viiesajakraadise gaaside temperatuuri juures, kui gaasides on umbes 5% hapnikku, kolmeminutiline põlvkivi kuivatus 250° temperatuuril praktiliselt ei kutsu esile põlvkivi omaduste muutust.

5. Kuivatusgaaside temperatuur 700° ja umbes 5%-line hapnikusisaldus gaasides (põlvkivi temperatuur 250° kolmeminutilisel kuivatusel) kutsub esile uttegaaside vähenemise. Õlisaagis väheneb seejuures ainult 1%.

6. Hapnikusisaldus gaasides 10% ja gaaside temperatuur 700° kolmeminutilisel põlvkivi kuumutamisel 295°-sel temperatuuril põhjustab õlisaagise vähenemise 2%.

7. Hapnikusisaldus kuumendusgaasides 15% ja gaaside temperatuur 700° (põlvkivikihi temperatuur 245° kolmeminutilisel kuivatusel) kutsub esile 4%-lise õlisaagise languse, põlvkivi temperatuuril 150° aga ainult 2%-lise õlisaagise languse.

8. Suurel katseseadmel saadud andmed ei ole vastuolus laboratooriumis saadud andmete põhjal tehtud oletustega mitmesuguste põlvkivifraktsioonide hapendamise kohta.

ON THE OXIDATION OF OIL SHALE IN THE DRYING PROCESS

A. KÖLL, T. ALUMÄE

Summary

In order to utilize rationally the thermal waste materials and to intensify the process fuel drying in industrial conditions is usually carried out at the expense of the heat of flue gases at optimum temperatures.

For determining the conditions which would best correspond to the drying of oil shale by flue gases, the oxidizing effect of oxygen, usually contained in flue gases, should also, beside the thermal action of hot gas, be taken into account. The action of oxygen can have a specially great importance in highly intensive drying processes, for instance at the drying of shale fines in suspended condition.

About the oxidizing influence of oxygen upon shale at heightened temperatures information is given in a number of research works (V. Tsöbassov, W. E. Robinson and A. B. Hubbard, T. Alumäe), yet these data are completely insufficient for judging about the influence of a short timed effect of oxidizing gas upon the technological properties of fine-grained oil shale.

At the oxidation of shale the molecular oxygen in reacting with kerogen, forms a series of links of different stability. Instable links at a definite degree of saturation characteristic for the given temperature and dispersity of the shale, easily get decomposed, mainly into carbon oxides and water.

In addition to this, in conditions of drying in a suspended layer, the quick warming of the shale by flue gases is accompanied by an evaporation of moisture. Thus conditions are created, when the partial pressure of the flue gas oxygen in direct vicinity of kerogen is lowered to such a degree, that in affecting the drying in short periods of time, the reactions of oxidation can acquire a quite insignificant importance. In order to elucidate to a certain degree the question of short period oxidation of shale-fines, a series of experiments concerning the drying of fine-grained shale fractions of different sizes in suspended layer have been carried through in a laboratory equipment of diminished type. Changes in the quality of the shale in the drying process were characterized by analysis data of semi-coking in an aluminium retort. Deductions from the obtained test material have been checked in an enlarged pilot plant — a dryer of aero-fountain type with a capacity of 70—80 kgph.

In using the results of the experiments carried out, a series of deductions can be made regarding the changes in the quality of the shale when subject to drying with gases. The deductions refer to shale fractions of 0.5 to 0.1 mm.

1. All other shale drying conditions being equal, small fractions are subject to a maximum oxidation.

2. The drying of shale by air at 150° in the course of 8 minutes, the temperature of shale being 150°, has practically no negative influence on the quality of the shale. When the drying is carried out by air of 250° in the course of 3 minutes, the temperature of shale being 245°, the determined changes in the yields of semi-coking products are inconsiderable (the yield of tar decreases by 2%).

3. At an infection of gas by oxygen exceeding 5% the duration of drying being 8 minutes (temperature of flue gases 250°) the 250° temperature of shale proved to be undesirable for the carrying out of a damageless process (the yield of tar decreases by 4%).

4. At a blast temperature of 500° and an ab. 5% content of oxygen in the gas, the duration of the heating of shale in the course of 3 minutes and less (at a 250° temperature of shale) practically does not change the quality of the shale.

5. At a blast temperature of 700° and an ab. 5% content of oxygen in the gas, a heating of the shale up to 250° during 3 minutes calls forth a decrease of gas yields in the semicoking process. The yield of oil showed no practical change (decreased by 1%).

6. At an ab. 10% content of oxygen in the gas, the drying of the shale during 3 minutes by flue gases having a temperature of 700° (the temperature of shale being 285°) calls forth a decrease in the yield of semicoking tar (up to 2%).

7. At an over 15% content of oxygen in the gas the drying of the shale during 3 minutes by hot flue gases (at a 700° temperature of gas) up to a 245° temperature of shale, calls forth an undesirable (up to 4%) decrease of tar yield, and a 2% decrease — at a heating to 150°.

8. The deductions it is possible to make on ground of the experiments of drying shale by flue gases in an enlarged plant do not contradict the conclusions made at the investigation of the oxidability of separate fractions of shale fines in a plant of a laboratory type.

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry*

Received
July 6, 1956