

О НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА, ЕГО КОКСА И ПОЛУКОКСА

Р. Г. ВАЛДЕК, О. Г. КИРРЕТ, Н. Л. ЛУЦКОВСКАЯ, Н. К. ПОЛИКАРПОВ,
кандидаты технических наук

Сланцеперерабатывающая промышленность Эстонской ССР дает народному хозяйству большое количество сланцевого газа, жидкого топлива и других ценных продуктов, но одновременно и большое количество отходов, в том числе сланцевого кокса и полукокса.

Для разработки способов рационального, комплексного использования сланца и продуктов его термического разложения, в том числе и отходов, необходимо иметь данные об изменении свойств сланца, его кокса и полукокса в зависимости от состава исходного сланца, а также от условий его термической переработки.

Состав и свойства отдельных пластов сланца и промпачки западного крыла эстонского сланцевого бассейна подробно изучены Х. Т. Раудсеппом, А. С. Фоминой и др. [8], в работе которых дается техно-химическая характеристика пластово-дифференциальных и пластово-промышленных проб сланца отдельных шахт.

С. С. Бауков [2] в своей статье приводит богатый материал по составу и свойствам сланцевых пластов и, анализируя данные о значениях истинного и кажущегося удельных весов, рассматривает на их основании возможности вычисления содержания органического вещества в сланце. Автор доказывает, что формула ГОСТ 2962-45, указывающая на прямолинейную зависимость между удельным весом и содержанием органического вещества, не является точной, так как фактически указанная зависимость криволинейна. В статье приводятся графическая зависимость содержания органического вещества от удельного веса сланца, а также формулы для его вычисления.

Х. Т. Раудсепп *, изображая графически данные удельных весов и содержания органического вещества в сланце, отмечает, что графическое совпадение этих данных имеет место лишь для образцов сланца с содержанием керогена от 25 до 50%.

Химический и минералогический состав сланца-кукерсита подробно изучался Б. К. Торпаном [10].

О составе отдельных пластов сланца можно получить сведения также и в трудах А. Ф. Добрянского [3], В. И. Жунко [4], В. В. Левыкина [5] и др.

Несмотря на то, что проб сланцев из отдельных пластов и шахт исследовано в общем очень много, коксам и полукоксам, полученным из отдельных пластов, уделено недостаточно внимания; в литературе опубликовано мало данных, касающихся этих веществ. Свойства коксов и полукоксов сланца рассматриваются в опубликованных работах главным образом лишь в связи с другими вопросами (В. И. Жунко [4], А. Я. Аарна [1], В. В. Померанцев [7] и др.).

С целью некоторого заполнения указанного пробела было проведено изучение некоторых физических и физико-химических свойств сланца-кукерсита, его кокса и полукокса, причем опытным путем были исследованы те изменения, которые претерпевает сланец в ходе термической переработки.

Для проведения данной работы были взяты пробы из пластов сланца-кукерсита в районе главной панели Вест-2 шахты «Кивиыли». Характеристика вышеуказанных проб сланца приведена в табл. 1.

* Х. Т. Раудсепп, Б. К. Торпан и др. Техно-химическая характеристика пластов и промпачки рудников горючего сланца Министерства сланцевой и химической промышленности ЭССР, Отчет, Таллинский политехнический институт, 1950.

Таблица 1

Характеристика пластовых проб сланца шахты «Кивийли»

Наименование пробы	W ^a , %	Q _б ^c , ккал/кг	A ^c , %	CO ₂ ^c _{минер} , %	100 - (A ^c + CO ₂ ^c), %	Перегонка в алюминиевой реторте					Истинный уд. вес	Кажущийся уд. вес	Пористость, %			
						Смола	Пирогенная вода	Полукоккс	Газ и пстери	Q _б ^c для полукоккса, ккал/кг				в %		
														Истинный уд. вес	Кажущийся уд. вес	Пористость, %
A	0,7	3394	45,3	17,0	37,7	25,96	1,54	66,85	5,65	538	1,98	1,30	34,0			
A ₁	0,9	1459	60,8	20,7	18,5	12,84	0,56	83,45	3,15	216	2,26	1,71	24,5			
B	0,7	4566	37,8	13,9	48,3	33,99	2,01	57,30	6,70	1077	1,86	1,33	28,5			
C	0,9	3781	44,6	14,0	41,4	26,70	1,70	64,30	7,30	751	1,94	1,29	33,5			
D	0,8	3297	50,7	11,9	37,4	25,57	2,18	67,13	5,12	635	1,94	1,47	24,0			
E	0,7	5099	33,8	11,3	54,9	37,37	2,13	48,50	12,00	1417	1,83	1,19	35,0			
E/F	0,7	4676	36,5	11,8	51,7	35,82	2,08	54,55	7,55	1092	1,96	1,29	33,5			
F ₁	0,9	3613	47,4	13,6	39,0	26,85	1,40	64,60	7,15	688	1,89	1,41	25,4			
F ₂	0,8	3476	47,4	12,3	40,3	26,42	1,98	65,85	5,75	576	1,92	1,37	28,7			
F ₃	0,5	2898	49,3	18,2	32,5	21,44	1,01	71,15	6,40	547	2,03	1,46	30,0			

Часть каждой пластовой пробы была подвергнута полукоксованию в туннельной печи комбината «Кивийли» при производственном режиме, для чего образцы сланца (диаметром не более 4 см), помещенные в проволоочные сетки, погружались в вагонетки со сланцем.

Следует отметить, что полукоксование в туннельной печи произошло не полностью, так как в полукоксе, полученном из вагонеток после термической обработки, были обнаружены непрококсовавшиеся куски, сердцевина которых имела цвет исходного сланца. Хотя находившиеся в проволоочных сетках пробы и были малых размеров, но даже и среди них находились куски, сердцевин которых при визуальном осмотре вызывали сомнение относительно полноты процесса полукоксования.

Данные, характеризующие вышеуказанные пробы полукоксов туннельных печей, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Техно-химическая характеристика полукоксов туннельных печей комбината «Кивийли», полученных из проб сланца отдельных пластов

Наименование пробы	W ^a , %	A ^c , %	CO ₂ ^c _{минер} , %	100 - (A ^c + CO ₂ ^c), %	Истинный уд. вес	Кажущийся уд. вес	Пористость, %	Q _б ^c , ккал/кг
Полукоккс из сланца пласта A	0,10	64,7	24,6	10,7	3,14	0,93	70,4	650
" " " B	0,10	63,0	23,0	14,0	3,05	0,66	78,4	996
" " " C	0,10	69,2	18,2	12,6	3,13	0,98	68,7	885
" " " D	0,15	64,3	20,5	15,2	3,02	1,06	65,0	1046
" " " E	0,15	62,9	19,9	17,2	2,84	0,74	73,9	1156
" " " E/F	0,10	65,0	19,6	15,4	2,77	0,64	76,9	1128
" " " F ₁	0,15	71,0	15,6	13,4	2,89	0,83	71,3	739
" " " F ₃	0,15	67,8	24,0	8,2	3,03	0,77	74,6	586

В камерных печах комбината «Кохтла-Ярве» не имелось возможности провести опытные коксования отдельных проб сланца из каждого пласта. Кроме того, в этих печах в процессе коксования трудно было фиксировать условия термической переработки сланца; поэтому была взята только производственная проба кокса камерных печей из бункера. Данные, характеризующие эту пробу, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика кокса камерных печей комбината «Кохтла-Ярве»

Показатели		Показатели	
W^a , %	0,25	Элементарный состав органической массы, %	
A^c , %	63,3	С	89,94
$CO_2^c_{\text{минер}}$, %	21,2	Н	2,14
$100 - (A^c + CO_2^c)$, %	15,5	С	5,67
$S^c_{\text{общ}}$, %	2,48	Н+О	2,25
$S^c_{\text{орг}}$, %	0,83	Растворимая в HCl часть, %	66,35
$S^c_{\text{сульф}}$, %	0,96	Нерастворимая в HCl часть, %	
$S^c_{\text{колч}}$, %	0,69	минеральное вещество	18,93
Q^c_6 , ккал/кг	906	органическое вещество	14,72
Истинный уд. вес	3,09		

Для получения коксов и полукоксов из отдельных пластов сланца были проведены опыты коксования образцов сланца также и в лабораторной аппаратуре при точно установленных температурных условиях.

Опыты проводились в специально сконструированной стальной реторте высотой 100 мм и внутренним диаметром 73 мм, в которой для помещения дискообразных образцов сланца, не соприкасающихся друг с другом, была устроена специальная металлическая стойка. Нагревание реторты производилось в электропечи. Температура термической переработки контролировалась с помощью термпары, помещенной в реторту.

Из каждого пласта было взято для исследования по несколько кусков сланца. Из них были выбурены цилиндры, которые распиливались дисковым ножом на 5—6 дисков каждый. Диски каждого куска были исследованы отдельно для выяснения их однородности и для проведения опытов коксования при различных температурах.

Прежде всего определялась теплопроводность (λ) этих дисков, затем был проведен техно-химический и физический анализ краевых отходов сланца, срезанных с этих же дисков.

Диски, предназначенные для определения однородности, были разрезаны на куски, и по каждому куску отдельно определяли кажущийся удельный (объемный) вес.

В результате указанных опытов выяснилось, что диски в общем были неоднородны и кажущиеся удельные веса последних колеблются иногда в широком интервале: максимальные колебания наблюдались у проб 8-А (от 1,31 до 1,48) и 33-А (от 1,35 до 1,48); минимальные — у проб 9-С (от 1,23 до 1,24) и 3-Е (от 1,15 до 1,15).

Данные по удельному весу, пористости и теплопроводности вышеуказанных образцов сланца приведены в табл. 4.

Таблица 4

Физические свойства пластовых проб сланца шахты «Кивиыли»

Наименование пробы	Истинный уд. вес	Кажущийся уд. вес	Пористость, %	λ , ккал/м час °С
4-А	2,19	1,45	33,8	0,24
8-А	2,10	1,38	34,3	0,20
33-А	2,16	1,43	33,8	0,22
36-А	1,81	1,28	29,3	0,17
2-В	2,12	1,23	41,6	0,14
3-В	2,19	1,22	44,3	0,14
9-С	1,95	1,23	36,9	0,14
10-С	1,84	1,29	29,9	0,16
14-С	1,91	1,24	35,1	0,14
17-С	1,85	1,35	27,0	0,19
23-Д	1,87	1,32	30,0	0,19
24-Д	1,94	1,29	33,5	0,16
28-Д	2,16	1,30	39,8	0,17
29-Д	2,22	1,39	37,4	0,20
1-Е	1,96	1,18	39,8	0,12
3-Е	1,85	1,15	38,0	0,12
34-Е F	1,98	1,29	34,8	0,16
35-Е F	2,00	1,26	37,0	0,15
1- F_1	2,19	1,46	33,3	0,23
2- F_1	2,05	1,40	31,7	0,19
3- F_1	1,97	1,36	31,0	0,18
1- F_2	1,91	1,35	29,7	0,18

Для коксования брались точно взвешенные диски сланца диаметром 60 мм и высотой около 10 мм, со строго параллельными и хорошо отшлифованными плоскостями.

Коксование проводилось при температурах 520, 700 и 900° С. Подъем температуры производился по несколько замедленному режиму полукоксования в алюминиевой реторте, каждый раз в строго идентичных условиях. Конечная температура опыта поддерживалась в течение 2 часов, т. е. времени, необходимого для полного завершения процесса коксования в образце.

Опыты по коксованию приходилось часто повторять, так как происходило расщепление и растрескивание дисков. Растрескивавшиеся пробы (диски) считались браком, так как по ним было невозможно провести определение теплопроводности.

Полученные после коксования диски взвешивались и тщательно отшлифовывались. Затем определялась их теплопроводность, после чего проводилось исследование их физических и химических свойств.

Ввиду того, что диски сланцевых пластов В и Е при полукоксовании превращались всегда в бесформенную массу с большими порами и выемками, то определение их теплопроводности оказалось невозможным.

Определение истинного удельного веса сланца и кокса проводилось пикнометрическим способом. В качестве пикнометрической жидкости брался очищенный керосин. Пикнометры с точно отвешенными и тонко измельченными пробами наполнялись на две трети керосином, вставлялись в вакуум-эксикатор под давлением 4—5 мм ртутного столба и слегка встряхивались до полного выделения пузырьков из жидкости, после чего пикнометр заполнялся керосином и проводилось взвешивание.

Определение объемного веса (кажущегося удельного веса) проводилось с кусковыми пробами сланца и кокса методом парафинирования.

Пористость кусковых образцов сланца и коксов вычислялась из их объемного и удельного весов.

Определение теплопроводности дискообразных образцов сланца и коксов было проведено по нестационарному режиму. Аппаратура состояла из двух медных блоков; в верхнем блоке находилась кипящая вода, а нижний блок воспринимал количество тепла, прошедшее через исследуемый дисковый образец, вставленный между двумя блоками. Блоки были снабжены дифференциальными термомпарами. Изменения температуры в течение опытов регистрировались с одновременным отсчетом времени по секундомеру. По полученным опытным данным вычислялся коэффициент теплопроводности.

Ввиду того, что проведенное в настоящей работе химическое исследование образцов сланца и коксов не являлось основной целью работы, а проводилось лишь для общей характеристики исследуемых материалов, анализы их были проведены только в масштабе технического анализа, хотя общеизвестно, что они являются недостаточно точными.

Например, определение условного органического вещества по формуле $100 - (A^c + CO_2)$ нельзя считать вполне правильным. Х. Т. Раудсеппом^[9] разработан метод, уточняющий полученные данные путем введения соответствующих поправок, однако ввиду вышеизложенного в настоящей работе была использована прежняя формула.

Проведение точного элементарного анализа органического вещества сланца и коксов, полученных при различных температурах, было затруднено из-за присутствия в них значительного количества трудно отделяемых минеральных примесей. Поэтому элементарные анализы органической части сланца и коксов были проведены после предварительной обработки образцов соляной кислотой.

Как для дисков сланца, так и для дисков коксов определялась их однородность. Полученные данные показали, что диски коксов были также неоднородны и кажущиеся удельные веса отдельных кусков колебались примерно в таких же пределах, как и для сланцевых дисков. Максимальные колебания наблюдались у проб 4-A—700° (от 0,81 до 1,08) и 33-A—900° (от 0,66 до 0,84); минимальные — у проб 24-D—900° (от 0,54 до 0,55) и 24-D—700° (от 0,67 до 0,69).

Вследствие того, что взятые для коксования сланцевые диски, а также полученные коксовые диски не были достаточно однородными, то (с целью получения ясного представления о действии термической обработки на сланец) были проведены дополнительные опыты коксования, для чего в соответствии с толщиной и кажущимся удельным весом пластов, образующих кукерситный сланец, был приготовлен «средний» сланец, состоявший из смеси следующих пластов: E/F (10,6%), E (19,8%), D (10,9%), C (18,6%), B (19,3%) и F (20,8%).

Данные, характеризующие использованные в опытах пробы сланца и полученные из них пробы кокса, приведены в табл. 5, 6 и 7.

Таблица 5

Техно-химическая характеристика исследуемых проб сланца

Наименование пробы	W ^a , %	A ^c , %	CO ₂ ^c _{минер} , %	100 — (A ^c + CO ₂ ^c), %	S ^c _{общ} , %	Q ₆ ^c , ккал/кг	Истинный уд. вес	Кажущийся уд. вес	Пористость, %	λ, ккал/м час °C	Элементарный состав органической части, %		
											C	H	N+O+S
4-A	0,56	43,39	20,01	34,60	1,14	2938	2,19	1,45	33,8	0,24	76,61	9,49	13,90
33-A	0,53	43,82	19,71	36,47	1,07	3096	2,16	1,43	33,8	0,22	74,89	9,34	15,77
3-B	0,83	30,65	7,64	61,71	—	5563	2,19	1,22	44,3	0,14	—	—	—
9-C	0,73	41,18	14,34	44,48	0,89	3885	1,95	1,23	36,9	0,14	76,12	9,51	14,37
14-C	0,83	39,91	12,75	47,34	1,38	4182	1,91	1,24	35,1	0,14	75,35	9,36	15,29
24-D	0,65	39,93	12,37	47,70	1,11	4208	1,94	1,29	33,5	0,16	75,98	9,40	14,62
28-D	0,64	42,57	11,20	46,23	0,76	4011	2,16	1,30	39,8	0,17	76,21	9,38	14,41
1-E	0,62	29,89	9,90	60,21	—	5341	1,96	1,18	39,8	0,12	—	—	—
34-E/F	0,84	40,07	11,70	48,23	1,40	4280	1,98	1,29	34,8	0,16	—	—	—
35-E/F	0,86	38,63	10,59	50,78	1,23	4550	2,00	1,26	37,0	0,15	—	—	—
1-F ₁	0,60	48,65	14,93	36,42	—	3182	2,19	1,46	33,3	0,23	—	—	—

Следует отметить, что при озолении проб коксов 4-A — 900° и 33-A — 900° в конечной стадии процесса имело место постоянное увеличение веса золы, в результате чего условного органического вещества (вычисленного по формуле, приведенной на стр. 233) было получено в пробе 4-A — 900° 0,15% и в пробе 33-A — 900° 0,65%. Соответствующие же теплотворные способности 424 ккал/кг и 491 ккал/кг находятся в явном противоречии с содержанием количества условного органического вещества. В данном случае имело место окисление минеральной части; согласно анализам золы, пробы 33-A и 4-A содержали весьма значительные количества Fe₂O₃ и Fe₃O₄.

Заслуживает внимания значительное содержание серы в коксах, полученных при 900°. Здесь, по-видимому, наблюдается аналогия с увеличением содержания серы при коксовании каменного угля при высоких температурах. В процессе термической обработки углей имеет место переход пиритной серы и битум. При высоких же температурах в связи с удалением водорода происходит графитизация и сера, связанная органическими соединениями, а также находящаяся в битуме, переходит в графит в виде твердого раствора.

Поскольку разложение сланца также протекает через стадию образования пиробитума, то этим и объясняется более высокое содержание серы у коксов, полученных при 900°.

Что касается элементарного анализа органической части сланцев, то здесь больших расхождений с данными К. Лутса [6] и А. Ф. Добрянского [3] не имеется. Более заметно отличаются они, однако, от данных Х. Т. Раудсеппа [8]. Объясняется это тем, что данные последнего установлены для сланца, обогащенного керогеном, тогда как в настоящей работе, как уже указывалось выше, элементарные анализы проводились с пробами, предварительно обработанными только соляной кислотой.

Характер изменений элементарного состава органического вещества коксов и полукоксов сланца в зависимости от температуры коксования (табл. 8) подобен уже известным изменениям элементарного состава, происходящим при процессе коксования, т. е. возникающее увеличение процента углерода и уменьшение процента водорода находится в соответствии с подъемом температуры коксования (рис. 1).

Таблица 6

Техно-химическая характеристика коксов и полукоксов, полученных в лабораторных условиях

Наименование пробы	Температура опыта, °С	Вес исходного сланца, г	Вес полученного кокса, г	Выход (полу-)кокса, %	W ^a , %	A ^c , %	CO ₂ ^{минер} , %	100-(A ^c +CO ₂), %	S ^{общ} , %	Q _D ^c , ккал/кг	Истинный уд. вес	Кажущийся уд. вес	Пористость, %	λ, ккал/м час °С	Элементарный состав органической части, %		
															C	H	O+N+S
4-A	520	35,66	20,56	57,66	0,10	64,03	19,40	16,60	0,49	1033	2,86	0,664	76,8	0,09	83,64	3,77	12,59
	700	43,11	27,37	63,49	0,72	66,25	25,17	8,58	1,02	509	3,62	0,901	75,1	0,09	85,73	2,45	11,72
	900	45,80	22,34	48,78	—	99,85	—	0,15	—	424	3,64	0,766	79,0	0,12	—	—	—
33-A	520	39,16	21,60	55,16	0,20	62,16	17,78	20,06	0,47	1318	2,61	0,638	75,6	0,07	83,99	3,54	12,47
	700	40,52	26,86	66,29	0,52	64,26	25,25	10,49	0,67	377	3,64	0,924	74,6	0,10	86,01	2,50	11,49
	900	48,57	23,62	48,63	—	99,35	—	0,65	1,46	491	4,05	0,735	81,9	0,12	—	—	—
3-B	520	37,19	16,99	45,68	0,78	59,36	14,71	25,93	—	1997	3,22	0,53	83,5	—	91,80	1,69	6,51
	700	34,90	15,24	43,67	1,01	62,98	14,75	22,27	—	1922	3,51	—	—	—	—	—	—
	900	32,38	11,45	35,36	—	81,80	—	18,20	—	1805	3,65	—	—	—	—	—	—
9-C	520	33,56	18,45	54,98	0,10	63,86	15,30	21,00	0,59	1468	2,87	0,668	76,7	0,08	82,75	3,78	13,47
	700	34,32	18,67	54,40	1,11	69,19	13,83	16,98	1,00	1141	3,67	0,654	82,2	0,09	85,81	2,28	11,63
	900	31,58	13,10	41,56	—	87,85	—	12,15	1,48	1128	3,42	0,528	84,6	0,09	91,74	1,40	8,82
14-C	520	33,17	18,44	55,59	0,10	62,70	18,10	19,20	0,57	1364	2,81	0,641	77,2	0,09	83,10	3,79	13,11
	700	33,79	17,49	51,76	0,10	66,14	14,20	19,70	0,43	1384	3,15	0,616	80,4	0,09	86,21	2,30	11,49
	900	45,24	19,06	44,08	—	87,68	—	12,32	1,20	1168	3,45	0,515	85,1	0,09	92,26	1,43	6,31
24-D	520	36,73	22,76	61,97	0,20	66,33	16,30	17,37	0,46	1093	2,83	0,728	74,3	0,09	82,33	4,00	13,67
	700	36,41	20,66	56,74	0,10	70,91	13,45	15,64	0,30	1053	3,17	0,682	78,5	0,09	87,05	2,39	10,56
	900	17,75	16,83	44,58	—	88,96	—	11,04	0,50	1032	3,19	0,544	83,0	0,09	91,38	1,08	7,54
28-D	520	41,56	31,26	75,22	0,10	68,80	23,20	8,00	0,56	500	3,17	1,040	67,2	0,14	78,32	4,21	17,47
	700	37,04	25,97	70,11	1,58	68,59	19,28	12,13	0,64	349	3,52	1,006	71,4	0,12	86,20	2,31	11,49
	900	40,84	21,40	52,40	—	94,69	—	5,31	—	630	3,66	0,642	82,5	0,10	91,18	1,70	7,12
1-E	520	37,98	19,15	50,72	0,67	58,42	19,91	21,67	—	1802	3,00	—	—	—	—	—	—
3-E	700	41,98	18,41	43,85	0,58	64,17	13,36	22,47	—	1974	3,43	—	—	—	—	—	—
3-E	900	43,23	14,01	32,41	—	84,25	—	15,75	—	1736	3,64	—	—	—	—	—	—
34-E/F	520	33,77	19,28	57,09	0,71	67,08	17,58	15,34	—	1110	3,12	0,660	78,9	0,09	85,61	3,42	10,97
	700	33,23	19,75	59,43	0,69	69,17	17,09	13,74	0,93	1050	3,71	0,658	82,3	0,08	—	—	—
	900	32,74	15,05	45,97	—	85,38	—	14,62	1,17	1216	3,12	0,541	82,7	0,09	—	—	—
35-E/F	520	32,54	16,85	51,78	0,80	67,66	13,64	18,70	—	1542	2,72	0,570	79,0	0,08	85,40	3,51	11,09
	900	29,65	12,70	43,10	—	89,69	—	10,31	—	1115	3,65	0,554	84,8	0,09	92,92	1,10	5,98
	1-F ₁	520	34,64	21,45	61,92	0,45	71,08	13,86	15,06	—	1062	3,19	0,76	76,2	0,10	—	—

Таблица 7

Техно-химическая характеристика средней пробы сланца шахты «Кивийли» и полученных из нее коксов

Показатели	Исходный сланец	Полукок, полученный при 520 °С	Кокс, полученный при	
			700 °С	900 °С
W^a , %	0,05	0,25	0,39	—
A^c , %	41,6	64,8	72,5	88,3
CO_2^c минер, %	12,2	18,5	12,3	1,7
$100 - (A^c + CO_2^c \text{ минер})$, %	46,2	16,7	15,2	10,0
Q_6^c , ккал/кг	4245	1255	1262	1280
Выход (полу)кокса, %	—	62,0	54,6	45,8
$S_{\text{общ}}^c$, %	1,60	0,84	0,86	1,83
$S_{\text{сульф}}^c$, %	0,06	0,11	0,09	0,48
$S_{\text{колч}}^c$, %	0,98	0,19	0,23	1,10
$S_{\text{орг}}^c$, %	0,56	0,54	0,54	0,25
Кажущийся уд. вес	0,91	0,55	0,52	0,46
Истинный уд. вес	1,98	3,00	3,06	3,22
Пористость, %	54,0	81,7	83,0	85,7

Таблица 8

Изменения элементарного состава органического вещества сланца в зависимости от температуры коксования

Наименование пробы	Элементарный состав исходного сланца, %			Элементарный состав полукокса, полученного при 520 °С, %			Элементарный состав кокса, полученного при 700 °С, %			Элементарный состав кокса, полученного при 900 °С, %		
	С	Н	O+N+S	С	Н	O+N+S	С	Н	O+N+S	С	Н	O+N+S
4-A	76,61	9,49	13,90	83,64	3,77	12,59	85,73	2,45	11,72	—	—	—
33-A	74,89	9,34	15,77	83,99	3,54	12,47	86,01	2,50	11,49	—	—	—
9-C	76,12	9,51	14,37	82,75	3,78	13,47	85,81	2,28	11,63	91,74	1,40	8,82
14-C	75,35	9,36	15,29	82,10	3,79	13,11	86,21	2,30	11,49	92,26	1,43	6,86
24-D	75,98	9,40	14,62	82,33	4,00	13,67	87,05	2,39	10,56	91,38	1,08	7,54

При переходе от сланца к полукоксу (520°) резко увеличивается истинный удельный вес последнего, который в дальнейшем (с повышением температуры до 900°), продолжает расти. Изменения кажущихся удельных весов происходят в противоположном направлении. Пористость увеличивается с подъемом температуры коксования (рис. 2, 3).

Коэффициент теплопроводности сланца λ в известной мере зависит от его кажущегося удельного веса, что графически может быть изображено в виде кривой (рис. 4), причем с повышением кажущегося удельного веса образца увеличивается и значение λ . Коэффициент теплопроводности зависит также от содержания керогена, так как последний в свою очередь связан с кажущимся удельным весом сланца [2].

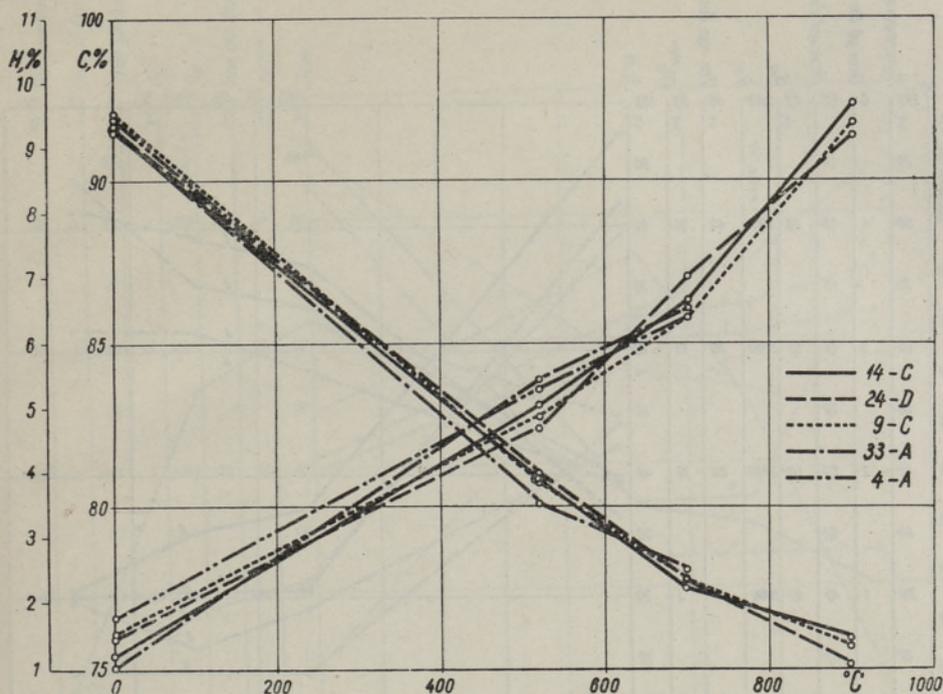


Рис. 1. Изменение содержания С и Н в органической части образцов в зависимости от температуры коксования.

Хотя увеличение пористости в общем сопутствует уменьшению λ , графической зависимости из-за разбросанности величин пористостей в этом случае вывести невозможно.

Теплопроводность проб резко уменьшается при переходе от сланца к полукоксу, а в дальнейшем незначительно увеличивается с подъемом температуры термической переработки (до 900°). Для большинства коксов значение λ получалось около 0,09. Учитывая увеличение пористости при коксовании и уменьшение кажущегося удельного веса, можно сделать вывод о том, что теплопроводность коксового вещества как такового повышается с подъемом температуры коксования; это явление вызывается отчасти изменением химического состава образца и отчасти изменениями в его кристаллической структуре (особенно при 900°).

Для изучения образцов сланца-кукерсита, взятых из различных пластов, а также для полученных из них образцов полукокса было проведено термографическое исследование с помощью самопишущего пирометра Н. С. Курнакова с использованием платина-платинородиевой комбинированной термодпары. Равномерный линейный нагрев осуществлялся с помощью программного регулятора конструкции ИГИ АН СССР 1950 года. Эталонном служила окись алюминия; скорость нагревания составляла 12° в минуту; навески образца и эталона были по 0,8—1,0 г.

Полученные термограммы показали, что характер процесса термического разложения является одинаковым для всех образцов сланца и отличается, главным образом, наличием (или отсутствием) и величиной небольшого экзотермического эффекта в области второго большого эндо-

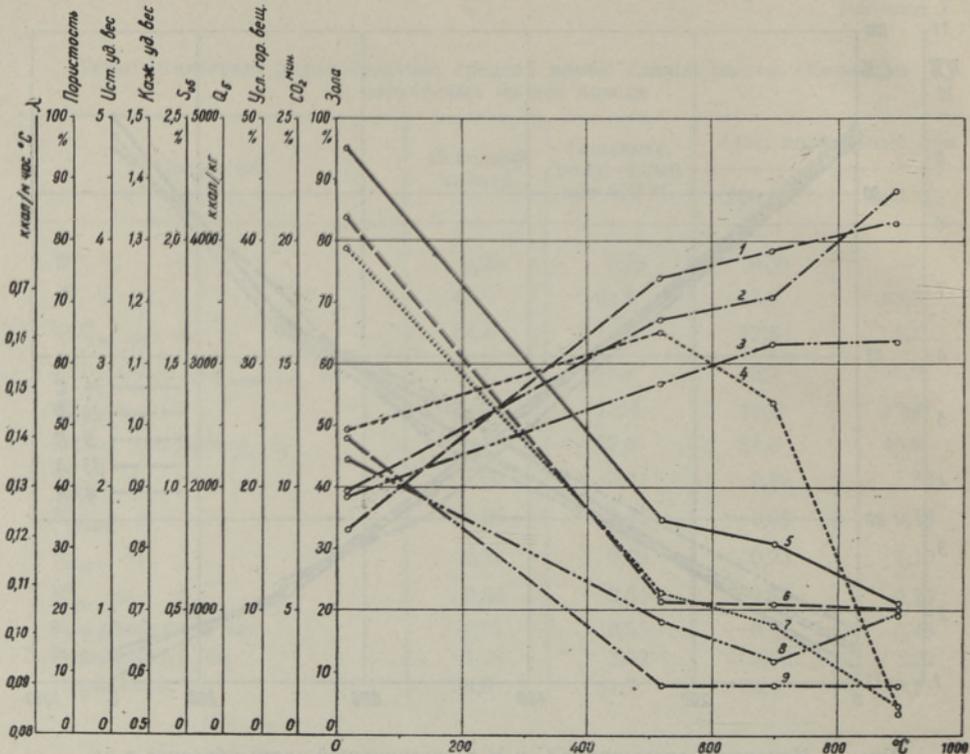


Рис. 2. Изменение свойств образцов сланца 24-D в зависимости от температуры кокования: 1 — пористость; 2 — зола; 3 — истинный удельный вес; 4 — $\text{CO}_2^{\text{минер}}$; 5 — условное горючее вещество; 6 — теплотворная способность; 7 — кажущийся удельный вес; 8 — $S_{\text{общ}}$; 9 — коэффициент теплопроводности.

термического эффекта. Второй большой эндотермический эффект вызван изменениями, происходящими в органическом веществе исследуемого образца при его нагревании.

Таблица 9

Термографическая характеристика проб сланца-кукерита

Наименование пробы	$100 - (A^c + \text{CO}_2^{\text{минер}}), \%$	Второй эндотермический эффект			$\text{CO}_2^{\text{минер}}, \%$	Четвертый эндотермический эффект			
		Температура		Интервал температур		Температура		Интервал температур	Температура экстремума
		начала эффекта	конца эффекта			начала эффекта	конца эффекта		
		в °С				в °С			
A	37,7	268	554	286	17,0	798	—	—	—
B	48,3	254	554	300	13,9	795	—	—	—
C	41,4	264	556	292	14,0	780	—	—	—
D	37,4	280	554	274	11,9	792	908	116	831
E	54,9	234	554	320	11,3	—	—	—	—
F ₁	39,0	265	554	289	13,6	769	—	—	843
F ₂	40,3	295	585	290	12,3	790	912	122	831

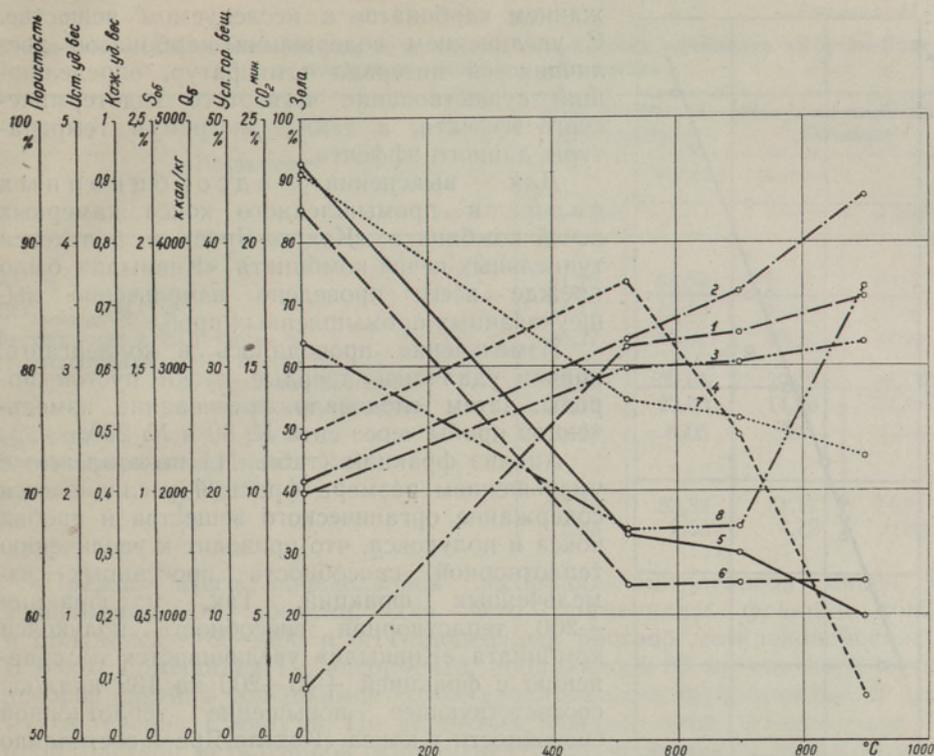


Рис. 3. Изменение свойств средней пробы сланца в зависимости от температуры коксования: 1 — пористость; 2 — зола; 3 — истинный удельный вес; 4 — CO₂ минер; 5 — условное горючее вещество; 6 — теплотворная способность; 7 — кажущийся удельный вес; 8 — S_{общ}.

При сопоставлении термограмм, полученных для образцов сланца отдельных пластов, с данными технического анализа соответствующих образцов (табл. 9) установлено, что по мере уменьшения содержания органической части в образцах уменьшается и интервал температур существования второго эндотермического эффекта на соответствующих термограммах.

Наличие небольшого экзотермического эффекта в области второго большого эндотермического эффекта вызвано процессом спекания сланца и имеет место при 440°. Наиболее резко он выражен при нагревании образцов, содержащих около 50% керогена, т. е. у сланца из пластов В и Е, в связи с чем при полукоксовании последних в интервале температур 400—440° следует ожидать наибольшую спекаемость и «закозление» сравнительно с образцами, взятыми из других пластов.

Первый (при 130°) и третий (при 610—630°) эндотермические эффекты вызваны выделением, соответственно, гигроскопической и конституционной воды.

Четвертый эндотермический эффект вызван разложением карбонатов. Данные термографического (табл. 10) и технического анализов образцов кокса комбината «Кохтла-Ярве» и полукокса, полученного из проб сланца отдельных пластов (табл. 2), четко показывают зависимость между величиной четвертого эндотермического эффекта и содер-

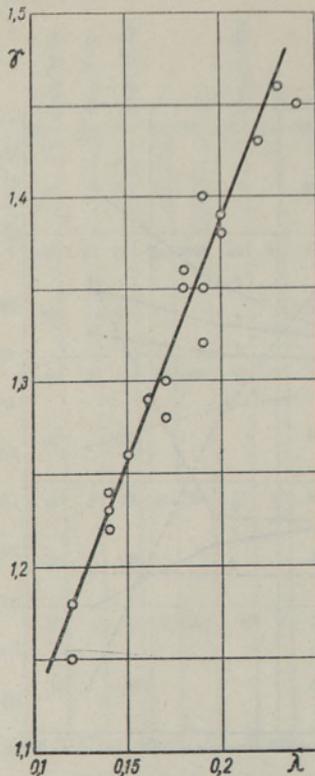


Рис. 4. Зависимость коэффициента теплопроводности сланца от кажущегося удельного веса.

жанием карбонатов в исследуемом веществе. С увеличением содержания карбонатов увеличивается интервал температур, определяющий существование четвертого эндотермического эффекта, а также экстремум температуры данного эффекта.

Для выяснения адсорбционных свойств промышленного кокса камерных печей комбината «Кохтла-Ярве» и полукокса туннельных печей комбината «Кивийыли» было прежде всего проведено измельчение вышеуказанных промышленных проб.

Измельчение проводилось в коллерганге, причем удалялись твердые куски пустой породы; затем следовало просеивание измельченной пробы через сита № 80 и № 200.

Анализ фракций (табл. 11) показал, что с уменьшением размера фракций увеличивается содержание органического вещества в пробах кокса и полукокса, что приводит к увеличению теплотворной способности просеянных измельченных фракций. Так, у фракции +200 теплотворная способность полукокса комбината «Кивийыли» увеличивается по сравнению с фракцией +80—200 на 132 ккал/кг; соответствующее повышение теплотворной способности у кокса «Кохтла-Ярве» составляло 265 ккал/кг.

При проведении опытов адсорбции с вышеупомянутыми просеянными фракциями применялся раствор метиленовой синей.

Таблица 10

Зависимость величины эндотермического эффекта от содержания карбонатов в термографируемых образцах кокса и полукокса *

Наименование пробы	СО ₂ ^с минер, %	Температура		Интервал температур
		начала эффекта	конца эффекта	
		в °С		
Полукок из сланца F ₁ комбината «Кивийыли»	15,61	825	928	103
« » « C » »	18,23	802	907	105
« » « E/F » »	19,59	789	896	107
« » « E » »	19,94	796	906	110
« » « D » »	20,52	804	923	119
Кокс из сланца комбината «Кохтла-Ярве»	21,17	808	944	136
Полукок из сланца пласта B комбин. «Кивийыли»	22,96	804	952	148
« » « F ₃ » »	23,96	814	972	158
« » « A » »	24,64	804	964	160

* Для большей наглядности пробы расположены в порядке увеличения в них содержания карбонатов.

Таблица 11

Техно-химическая характеристика измельченных проб кокса комбината «Кохтла-Ярве» и полукокса комбината «Кивийли»

Показатели	Кокс комбината «Кохтла-Ярве»		Полукокс комбината «Кивийли»		
	Ситовые фракции				
	+80—200	+200	+80—200	+200	
A ^c , %	61,15	63,52	64,41	69,30	
CO ₂ ^c минер., %	16,17	12,18	21,08	14,02	
Растворимая в HCl часть, %	55,27	47,35	56,09	40,54	
Нерастворимая в HCl часть, %	23,60	30,65	29,05	41,72	
					минеральное вещество
органическое вещество	21,13	22,00	14,86	17,74	
Q ₆ ^c , ккал/кг	1473	1605	987	1252	
Элементарный анализ органического вещества, %					
	C	85,78	85,34	81,17	79,97
	H	2,35	2,53	4,72	4,93

Прежде всего определялась адсорбция метиленовой синей в зависимости от времени, для чего применялись фракции кокса и полукокса +80—200 и 0,14-процентный раствор метиленовой синей. В колбу помещался 1 г адсорбента, добавлялось 20 мл раствора метиленовой синей, и содержимое колбы взбалтывалось через каждые 9 минут в течение 1 минуты. По истечении каждого часа бралась одна из проб, раствор метиленовой синей отцентрифугировался от кокса и колориметрически определялось количество адсорбированной метиленовой синей. Результаты опытов показали, что практически адсорбция заканчивалась через 9 часов.

В опытах по адсорбции использовались растворы метиленовой синей следующей концентрации: 0,8, 0,4, 0,2, 0,1, 0,05, 0,025 и 0,001%.

Для проведения первой серии опытов брался 1 г кокса или полукокса и 20 мл раствора метиленовой синей; в другой серии опытов бралось 2 г кокса или полукокса и 20 мл раствора метиленовой синей. Пробы взбалтывались через каждые 9 минут в течение 1 минуты на протяжении 9 часов. После почти 16-часового стояния (на следующий день) колориметрически определялось количество адсорбированной метиленовой синей.

Опыты показали, что кокс комбината «Кохтла-Ярве» обладает большей адсорбционной способностью по отношению к метиленовой синей, чем полукокс комбината «Кивийли».

Для выяснения адсорбционных свойств промышленного кокса камерных печей комбината «Кохтла-Ярве» и полукокса туннельных печей комбината «Кивийли» по отношению к адсорбции сернистых соединений сланцевого бензина были проведены опыты в хроматографических адсорбционных колонках, наполненных исследуемыми фракциями коксов или полукоксов, через которые пропусклась очищенная бензиновая смесь комбината «Кивийли».

Эти колонки были трехсекционные: верхняя секция представляла собой резервуар длиной 120 мм и диаметром 60 мм; средняя секция была длиной 500 мм и диаметром 23 мм; нижняя секция была длиной 750 мм и диаметром 10 мм. Колонка заканчивалась тонким капилляром и была окружена водяной рубашкой, температура которой во время опытов составляла 10—12°. В качестве вытесняющей жидкости применялся этанол.

Для опытов брались ситовые фракции кокса комбината «Кохтла-Ярве» (+ 80—200 + 200) и ситовая фракция полукокса комбината «Кивиыли» (+ 200), предварительно высушенные при 140°. Адсорбционная колонка заполнялась коксом (0,19 кг) или полукоksom (0,16 кг).

После заполнения колонки адсорбентом в нее наливалось 40 мл очищенной сырой бензиновой смеси ($d^{20} = 0,7765$, $n_D^{20} = 1,4333$, $S = 0,86\%$). После поглощения бензина адсорбентом в колонку добавлялся этанол и подавался CO_2 под давлением до 1 атм; вытесняемый бензин собирался отдельными фракциями в пикнометры, из которых брались пробы для определения удельного веса, показателя преломления и процентного содержания серы, и составлялась соответствующая хроматограмма.

Бензиновые фракции, выделившиеся первыми, были при опытах с кивиылиским полукоksom более темного цвета, чем исходный бензин, что объясняется растворением в бензине битуминозных веществ, находившихся в полукоксе. Первые бензиновые фракции, прошедшие через колонку, наполненную коксом комбината «Кохтла-Ярве», были вполне бесцветны; последующие имели светло-желтую окраску; потемнение увеличивалось до достижения (последними фракциями) окраски исходного бензина.

Результаты анализов на содержание серы как исходной бензиновой смеси, так и фракций, полученных из адсорбционной колонки, не показали уменьшения содержания серы во фракциях вне зависимости от того, применялся ли в качестве адсорбента кокс или полукокс; отсюда следует, что промышленные кокс и полукокс не могут служить адсорбентами для очистки сланцевого бензина от сернистых соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Аарна, О влиянии минеральной массы при термическом разложении кукурситного горючего сланца, Труды Таллинского политехнического института, Серия А, № 48, 1953.
2. С. С. Бауков, Об удельном весе прибалтийских горючих сланцев, Изв. АН Эст. ССР, т. IV, № 1, 1955.
3. А. Ф. Добрянский, Горючие сланцы СССР, Гостоптехиздат, 1947.
4. В. И. Жунко, Горючие газы из прибалтийских сланцев, Гостоптехиздат, 1948.
5. В. В. Левыкин, Горючие сланцы Прибалтики, Ленгостоптехиздат, 1947.
6. K. Luts, Sitzungsberichte d. Naturforscher-Gesellschaft bei d. Universität Tartu, XXXVI, Nr. 1—2, 1929, S. 16.
7. В. В. Померанцев, Термические константы твердого топлива, Сб. «Исследование процессов горения натурального топлива» (под ред. Г. Ф. Кнорпель, Госэнергоиздат, 1948).
8. Х. Т. Раудсепп, А. С. Фомина и др., Техно-химическая характеристика кукурского сланца западного крыла эстонского сланцевого бассейна, Труды Таллинского политехнического института, Серия А, № 57, 1954.
9. Х. Т. Раудсепп, О методе определения органической массы прибалтийских сланцев, Труды Таллинского политехнического института, Серия А, № 46, 1953.
10. Б. К. Торпан, О химическом и минералогическом составе пластов и пропластов кукурсита, Труды Таллинского политехнического института, Серия А, № 57, 1954.

KUKERSIIDI JA TEMAST SAADUD KOKSI NING POOLKOKSI MÕNINGATEST FÜSIKALISTEST JA FÜSIKALIS-KEEMILISTEST OMADUSTEST

R. Valdek, O. Kirret, N. Lutskovskaja, N. Polikarpov,
tehniliste teaduste kandidaadid

Resümee

Põlevkivi ja temast termilisel töötlemisel saadud produktide kompleksse ning ratsionaalse kasutamise meetodite väljatöötamiseks on tarvis andmeid nii põlevkivi kui ka tema koksistamissaaduste omaduste muutmise kohta, olenevalt lähtepõlevkivi koostisest ja tema termilise töötlemise tingimustest.

Sel alal oleva lünga osaliseks täitmiseks uurisid autorid Kohtla-Järve kombinadi kamberahjude põlevkivikoksi, Kiviõli kombinadi tunnelahjude poolkoksi, põlevkiviproove Kiviõli kaevanduse mitmesugustest kihtidest ja viimaste utmisel laboratoorses seadeldises 520, 700 ja 900°C juures saadud koke ning poolkoke.

Üksikasjalisemalt uuriti mitmesugustest põlevkivikihtidest võetud proove ja neist saadud koksides ning poolkoksides erikaalu, poorsust, soojusejuhtivust, põlemisväärtust, elementaarset koostist ning nende muutusi, olenevalt koksistamisprotsessi tingimustest.

Uurimistulemused näitasid, et põlevkivi soojusejuhtivus sõltub tema näivast erikaalust ja kerogeenisaldusest. Põlevkivi näiva erikaalu suurenemisega kaasub soojusejuhtivuse suurenemine, kerogeenisalduse suurenemisega aga — soojusejuhtivuse vähenemine. Need olenevused lasevad end graafiliselt hästi esitada.

Üleminekul põlevkivist poolkoksiks suurenevad nii tõeline erikaal kui ka poorsus; koksistamistemperatuuri tõustes jätkub see suurenemine ka edaspidi. Samal ajal aga vähenevad näiline erikaal ja soojusejuhtivus; järsk soojusejuhtivuse vähenemine on tingitud proovide näilise erikaalu vähenemisest ja poorsuse järsust suurenemisest.

Kõrgetemperatuuriliste koksides aine kui sellise soojusejuhtivuse suurenemine on osaliselt tingitud ka koksiproovide keemilise koostise ja kristallilise struktuuri muutumisest.

Põlevkivikoksides analüüsid näitasid, et koksides elementaarse koostise muutus sõltub peamiselt koksistamistemperatuurist ja ainult vähesel määral põlevkivi koostisest.

Töös esitatakse põlevkivi- ja koksiproovide termograafiline iseloomustus, näidates termiliste efektide olenevust proovide koostisest.

Kohtla-Järve kombinadi kamberahjude koksi ja Kiviõli kombinadi tunnelahjude poolkoksi sõelafraktsioonide analüüs näitas, et põlevkivikoksides peenendamisel rikastub peenemate fraktsioonide orgaanilise aine sisaldus, mis väljendub peenemate sõelafraktsioonide põlemisväärtuse suurenemises.

Tunnelahjude poolkoksi ja kamberahjude koksi sõelafraktsioonidega sooritati adsorbtsioonikatsed, kasutades adsorbbeeritava ainena metüleensinist. Ka kasutati neid proove kromatograafiliste adsorbtsioonikolonnade täiteks, selgitades koksides toimet Kiviõli puhastatud bensiinisegu väävlisisaldusele. Selgus, et kuigi koksiproovid adsorbbeerivad metüleensinist, ei ole neil adsorbtiivseid omadusi põlevkivibensiinis leiduvate väävlühendite suhtes ning seega ei sobi nad põlevkiviõlide desulfureerimiseks.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Energeetika Instituut

Saabus toimetusse
17. XII 1956

ABOUT SOME PHYSICAL AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ESTONIAN OIL SHALE (KUKERSITE) AND OF ITS COKE AND SEMI-COKE PRODUCTS

R. Valdek, O. Kirret, N. Lutskovskaya, N. Polikarpov

Summary

The research has been carried out with the purpose of investigation of changes in the properties of oil shale and its coking products, depending on the composition of crude oil shale and on the conditions of its thermal treatment. As investigation objects served shale-coke of the chamber-ovens of Kohtla-Järve Plant, semi-coke of Kiviõli tunnel-ovens, samples taken from different strata of the Kiviõli mines, as well as cokes and semi-cokes obtained by their retorting in laboratory installation at 520° C, 700° C and 900° C.

The results of the research prove, that the heat transmission of oil shale depends on its apparent specific gravity and on the content of kerogen in it. The increase of the specific gravity of oil shale is in the concomitance with the increase of its heat-transfer, whereas the increase of kerogencontent is attendant by decrease of heat-transfer. It is easy to show the abovementioned dependences graphically.

By conversion of oil shale into semi-coke the real specific gravity and porosity increase and continue increasing together with the growth of coking-temperature up to 900°.

By converting oil shale into semi-coke the apparent specific gravity and heat-conductivity decrease. The sudden decrease of heat transmission depends on the decreasing of the apparent specific gravity of samples and on the abrupt increase of porosity in comparison with oil shale.

The increase of heat conductivity of the matter of high-temperature-cokes depends partially on the changes in the chemical composition and on the crystal structure of coke-samples.

An elementary analysis of shale-cokes has proved that the changes in the primary composition of the organic matter of cokes depend mainly on the coking-temperature and only to a very insignificant extent on the chemical composition of oil shale.

This work contains a thermographic characterization of oil shale and coke samples showing the dependence of thermal effects on the compound of samples.

An analysis of sievefractions of crushed samples from Kohtla-Järve chamber-oven-coke and Kiviõli tunnel-oven semi-coke has proved that, by bruising shale-cokes, the finer fractions become enriched on behalf of the contents of organic matter. This manifests itself in the increase of their calorific value.

Sievefractions of crushed coke were used for filling of adsorbing columns in order to reveal the action of cokes on the sulphur-contents of the Kiviõli refined gasoline-mixture. It turned out that although coke samples act on methylene blue adsorbingly, they have no adsorbing properties in regard to the sulphurcompounds in oil shale gasoline and are not fit for desulphurizing of shale-oil.

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

Received
Dec. 17, 1956