

УДК 66.014:66.081:66.092-977

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ПОЛУКОКСОВАНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ НА КАЧЕСТВО СЛАНЦЕВОГО ПОЛУКОКСА

Назаренко Максим Юрьевич¹,
nazarenko_myu@pers.spmi.ru

Салтыкова Светлана Николаевна¹,
saltykova_sn@pers.spmi.ru

¹ Санкт-Петербургский горный университет,
Россия, 199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, 2.

Актуальность данного исследования обусловлена, прежде всего, ростом мирового интереса к переработке низкосортных твердых горючих ископаемых – горючих сланцев, бурых углей и др. Активное использование такого вида сырья позволит диверсифицировать структуру экономики страны и увеличить общие топливно-энергетические и химические ресурсы, особенно учитывая неизбежное уменьшение запасов традиционных углеводородных ресурсов – нефти и газа. По оценкам специалистов, Россия обладает большими запасами горючих сланцев, которые в основном сосредоточены в следующих сланцевых бассейнах, млн т: Прибалтийский (10246,7), Волжский (25822,4), Вычегодский (58105,8), Тимано-Печорский (4888,0), Центральный (59,6) и др., поэтому поиск эффективных способов переработки горючих сланцев остается актуальным.

Цель: определение влияния параметров процесса полукоксования горючих сланцев (температуры и продолжительности процесса) на качество получаемого сланцевого полукокса, а также изучение поведения органического вещества полученных образцов сланцевого полукокса при нагреве.

Объекты: горючие сланцы Ленинградского месторождения Прибалтийского бассейна, который располагается на территориях Ленинградской, Псковской и Новгородской областей. Основные характеристики объекта исследований: влажность – 2,00 % мас., выход летучих веществ – 41,43 % мас., зольность – 50,5 % мас., действительная плотность – 1,64 г/см³.

Методы. Для проведения процесса полукоксования горючих сланцев использовалась лабораторная установка по полукоксованию твердого низкосортного сырья с системой очистки газообразных продуктов от аммиака, оксида углерода и бензола. Характеристика полученных образцов сланцевых полукокса определялась по современным отечественным и зарубежным методикам.

Результаты. Приведены результаты экспериментального исследования влияния параметров процесса полукоксования горючих сланцев Ленинградского месторождения на характеристики получаемых образцов. В работе использовались два режима полукоксования: режим I – температура (450–470) °С, время выдержки (3, 5, 8 часов); режим II – (510–520) °С, время выдержки (3, 5, 8 часов). Сланцевые полукокси, полученные при первом режиме процесса, обладают следующими свойствами: влажность (1,15...0,78) % масс, выход летучих веществ (41,50...37,05) % мас., зольность (57,56...46,30) % мас., плотность действительная (1,71...1,98) г/см³. Полукоксы, полученные при втором режиме, имеют следующие характеристики: влажность (1,08...0,98) % мас., выход летучих веществ (42,8...38,98) % масс, зольность (51,56...53,95) % мас., плотность действительная (1,71...1,99) г/см³. Также установлено, что при возрастании времени процесса полукоксования наблюдается увеличение содержания компонентов неорганической составляющей полукокса и снижение содержания углерода в органической части сланцевого полукокса. Термогравиметрические кривые полученных сланцевых полукокса показали наличие двух экзотермических пиков, соответствующих выделению влаги и легко связанных летучих веществ (первый пик) и выделению основного объема сланцевой смолы (второй пик) и одного эндотермического пика – разложение минеральной составляющей горючих сланцев.

Ключевые слова:

Горючие сланцы, Ленинградское месторождение, низкосортное сырье, рациональное природопользование, комплексное использование, полукоксование, полукоксы, смола.

Введение

Горючие сланцы являются низкосортным углеводородным сырьем, обладающим огромным потенциалом для получения различных продуктов для химической, энергетической и металлургической промышленности. Ресурсы горючих сланцев огромны и в эквиваленте сланцевой смолы, по последним оценкам, составляют от 5860 до 12160 10⁹ баррелей по всему миру (600 месторождений): США, Россия, Эстония, Бразилия, Иордания, Канада, Марокко, Китай, Австралия, Казахстан, Узбекистан и др. [1–5]. В табл. 1 показаны некоторые крупные месторождения горючих сланцев [5–11].

Россия находится на третьем месте в мире, после США и Бразилии, по количеству запасов данного низкосортного сырья. Основные запасы горючих сланцев сосредоточены в следующих регионах: Ле-

нинградская, Псковская, Новгородская (Прибалтийский бассейн), Архангельская, Кировская (Вычегодский бассейн), Костромская (Центральный бассейн), Саратовская, Куйбышевская, Ульяновская (Волжский бассейн) и др. области [12, 13]. Благодаря большому количеству запасов применение горючих сланцев может позволить диверсифицировать структуру энергетической политики и увеличить общий ресурс энергоносителей страны за счет вовлечения местных низкосортных ресурсов.

Выбор эффективного способа переработки горючих сланцев во многом зависит от их свойств (зольность, выход летучих, теплотворная способность и др.) и состава органической и неорганической частей. Органическое вещество горючих сланцев (кероген) обладает высоким атомным соотношением Н/С – в среднем 1,7 (уголь 0,4–0,5, нефть – 1,9), благодаря ко-

тому с помощью различных методов термической переработки возможно получение жидких продуктов, аналогичных нефтяным (бензины, компоненты моторных топлив и др.). Свойства и состав горючих сланцев различаются в зависимости от месторождения, что объясняется условиями образования и происхождения органического вещества [14–16]. Например, месторождения горючих сланцев по условному оксидному составу неорганической составляющей можно разделить на следующие виды:

- силикатный (преобладает сумма оксидов кремния и алюминия, при этом оксида кремния больше, чем оксида алюминия), месторождения: Глен-Дэвис (Австралия), Квартополи (Швеция), Туксайское (Казахстан), Мэсот (Таиланд), Ухтинское (Россия) и др.;
- алюмосиликатный (преобладает сумма оксидов кремния и алюминия, при этом количество оксида кремния и оксида алюминия примерно одинаково), месторождения: Фушунь (Китай), Эрмело (ЮАР), Новая Скотия (Канада), Отен (Франция), Орепуки (Новая Зеландия) и др.;
- карбонатный (преобладает содержание оксида кальция), месторождения: Ленинградское (Россия), Вади-Аш-Шаллада (Иордания), Нэби-Муса (Иордания), Эфье (Израиль), Египетское (ОАЭ) и др.

Таблица 1. Характеристика запасов горючих сланцев некоторых стран

Table 1. Characteristics of oil shale reserves in some countries

Месторождение Deposit	Страна Country	Запасы горючих сланцев, 10 ⁶ т Resources of oil shale, 10 ⁶ tons
Грин-Ривер/Green River	США/USA	213,000
Фосфория/Phosphoria	США/USA	35,775
Оленекский бассейн Oleneksky basin	Россия Russia	24,000
Конго Congo	Д.Р. Конго D.R. Congo	14,310
Ирати Iratí	Бразилия Brazil	11,448
Тарфая Tarfaya	Марокко Morocco	6,448
Волжский бассейн Volga Basin	Россия Russia	4,500
Ленинградское месторождение Leningrad deposit	Россия Russia	3,600
Вычегодский бассейн Vychegodsky basin	Россия Russia	2,800
Вади-Магаре Wadi Maghara	Япония Japan	2,149
Граптолитический Аргиллит Grapholiti Claystone	Эстония Estonia	1,900
Коллингвуд Collingwood	Канада Canada	1,717

Органическая составляющая горючих сланцев различных месторождений главным образом отличается содержанием серы и атомным соотношением С/Н, например, атомное соотношение С/Н горючих сланцев Ленинградского месторождения (Россия) – 8,0, Эстонского (Эстония) – 8,1, Кендерлыкское (Ка-

захстан) – 8,8, Эрмело (ЮАР) – 10, Туровское (Белоруссия) – 6,0.

Помимо различий в составе горючие сланцы, в зависимости от месторождения, различаются и по своим основным свойствам (табл. 2), например, зольность горючих сланцев изменяется в пределах значений от 45,0 % мас. (Эстонское месторождение, Эстония) до 80,0 % мас. (Туровское месторождение, Белоруссия), а теплотворная способность – от 5,2 МДж/кг (месторождение Луозигу, Китай) до 16 МДж/кг (месторождение Пирин, Болгария) [17–20].

Таблица 2. Характеристика горючих сланцев различных месторождений

Table 2. Characteristics of oil shale from various deposits

Месторождение Deposit	Страна Country	Свойства, % мас. Properties, % wt.		
		Влаж- ность Moisture content	Золь- ность Ash content	Выход лету- чих веществ Volatile matter yield
Ленинградское Leningrad	Россия Russia	2,30	50,80	40,50
Луозигу Luozigou	Китай China	2,58	72,24	20,44
Пирин Pirin	Болгария Bulgaria	2,80	60,9	72,5
Черниговское Chernihiv	Казахстан Kazakhstan	6,00	56,00	64,00
Джангичай Djangichai	Азербайджан Azerbaijan	2,72	71,30	22,63
Тарфая Tarfaya	Марокко Morocco	17,50	54,90	40,20

Основными способами переработки горючих сланцев являются процессы, целью которых является преобразование органического вещества в различные продукты (полукокк, кокс, газ, смола) под действием различных температур. Многие современные исследования [21–29] направлены на изучение влияния различных параметров термических процессов, таких как температура, давление, скорость нагрева, атмосфера, продолжительность и др., на поведение органического и неорганического вещества горючих сланцев конкретных месторождений и на качество получаемых продуктов. Например, в работе [30] говорится о необходимости определения таких параметров термических процессов переработки горючих сланцев Эстонского месторождения, как температура, скорость нагрева и реакционная среда, при которых достигается максимальное извлечение органического вещества из них. В своей работе авторы дают детальное описание основных стадий термического разложения органического вещества горючих сланцев Эстонского месторождения. Авторы работы [8] также говорят о необходимости изучения поведения органического вещества горючих сланцев в зависимости от температуры процесса, но уже горючих сланцев месторождения Хуадань (Китай).

Цель работы – определение влияния температуры и продолжительности процесса полукоксования на качество получаемого сланцевого полукокса, а также изучение поведения органического вещества полученных образцов сланцевого полукокса при нагреве. Основные задачи:

- проведение процесса полукоксования горючих сланцев при различных температурах и времени;
- проведение анализа физико-химических свойств полученных сланцевых полукоксов при различных режимах процесса;
- изучение изменения состава неорганической составляющей горючих сланцев в зависимости от параметров процесса полукоксования;
- определение основных стадий поведения органического вещества полученных сланцевых полукоксов при нагреве.

Методика экспериментальных исследований

В качестве объекта исследования были выбраны горючие сланцы Ленинградского месторождения (Прибалтийский бассейн), обладающие следующими свойствами: влажность – 2,00 % мас., выход летучих веществ – 41,43 % мас., зольность – 50,5 % мас., действительная плотность – 1,64 г/см³.

Пробоподготовка сырья и полученных продуктов полукоксования для проведения анализов осуществлялась на следующем оборудовании: гранулометрический анализатор AS 200Control: для отбора исследуемой пробы размером зерен от (2–4) мм; лабораторный дисковый истиратель ЛДИ-65: подготовка проб полукокса для проведения анализов на физико-химические свойства.

Процесс полукоксования горючих сланцев проводился на лабораторной установке (рис. 1) при следующих параметрах процесса: сырье – горючий сланец крупностью (2–4) мм; масса пробы – 20 г (обеспечивает заполнение 2/3 реактора); время выдержки при выходе на режим – 3, 5, 8 часов; рабочая температура – (450–470) °С (режим I) и (510–520) °С (режим II); скорость нагрева муфельной печи – 4,76 °С/мин; скорость нагрева реактора – 6,11 °С/мин. Температурные интервалы, используемые в данной работе, выбраны исходя из литературных данных [10–20].

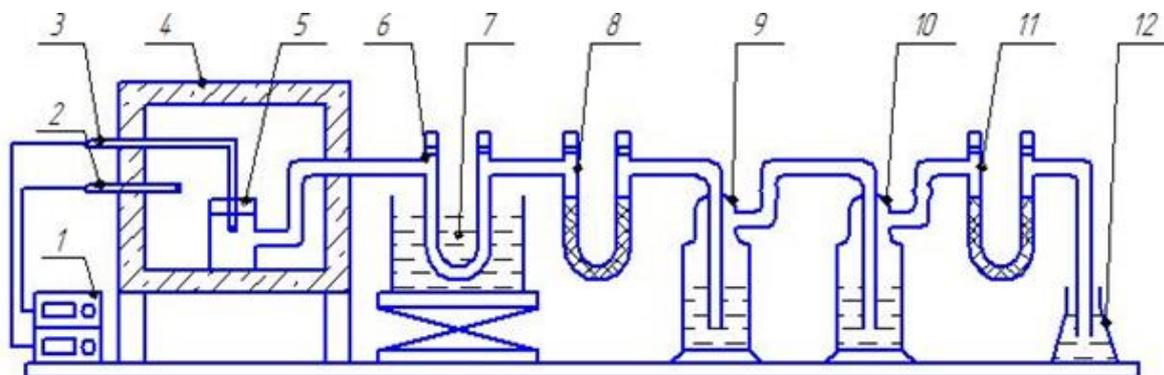


Рис. 1. Схема лабораторной установки по полукоксованию горючих сланцев с системой очистки газообразных продуктов: 1 – терморегуляторы; 2, 3 – термопары; 4 – муфельная печь; 5 – реактор; 6 – U-образная трубка (пустая); 7 – емкость с холодной водой; 8 – U-образная трубка, заполненная прокаленным хлоридом кальция; 9 – склянка Дрекселя, заполненная раствором серной кислоты (1 моль/л); 10 – склянка Дрекселя, заполненная раствором 30 % гидроксида натрия; 11 – U-образная трубка, заполненная активированным углем; 12 – колба с водой

Fig. 1. Laboratory installation for oil shale semi-coking with a system for cleaning gaseous products: 1 – heating controller; 2, 3 – thermal converters; 4 – muffle furnace; 5 – reactor; 6 – U-shaped tube (empty); 7 – cold water container; 8 – U-shaped tube filled with calcined calcium chloride; 9 – Drexel flask filled with sulfuric acid solution (1 mol/l); 10 – Drexel flask filled with 30 % sodium hydroxide solution; 11 – U-shaped tube filled with activated carbon; 12 – flask of water

Обеспечение температурного режима осуществлялось посредством муфельной печи – 4 с двумя независимо работающими термопарами – 2 и 3 для контроля температуры в печи и температуры в реакторе – 5. U-образная трубка – 8 с прокаленным хлоридом кальция предназначена для улавливания следов влаги. Склянка Дрекселя – 9 служит для поглощения аммиака и заполняется раствором серной кислоты концентрации 1 моль/л с индикатором метиловым оранжевым. Склянка Дрекселя – 10 предназначена для улавливания оксида углерода и заполняется раствором гидроксида натрия (30 %). U-образная трубка – 11 заполняется активированным углем с целью улавливания сырого бензола.

Анализ свойств полученных образцов полукоксов проводился по стандартным методикам: ГОСТ 11022-95 «Топливо твердое минеральное. Методы определения

зольности»; ГОСТ Р 55660-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ» и др.

Состав исходного сырья и полученных продуктов полукоксования определялся с помощью следующих приборов: рентгеновский дифрактометр ДРОН-6 и рентгенофлуоресцентный спектрометр Epsilon3 PANalitical.

Термогравиметрический анализ проводился на комплексной калориметрической лаборатории SETARAM Instrumentation: (25–1000) °С, скорость нагрева 18 °С/мин, масса навески 1 г.

Результаты и обсуждение

Проведена серия опытов по полукоксованию горючих сланцев Ленинградского месторождения фракцией (2–4) мм на лабораторной установке полукоксования твердого топлива с одновременной

очисткой газообразных продуктов. В реактор полукоксования загружалась проба, обеспечивая заполнение объема реактора на 2/3, после чего производился нагрев со скоростью 4,76 °С/мин (муфельная печь) и – 6,11 °С/мин (в реакторе). После выхода на один из установленных температурных режимов (450–470) или (510–520) °С проба выдерживалась в течение 3, 5 и 8 часов. Образующиеся газообразные продукты выводились из реактора и печи и проходили сначала через опущенную в холодную воду U-образную трубку, где конденсировалась сланцевая смола и водяные пары, а затем через очистку от аммиака, оксида углерода и бензола. Пример материального баланса процесса полукоксования горючих сланцев представлен в табл. 3, условия процесса: температурный режим (450–470) °С, время выдержки 3 часа.

Таблица 3. Материальный баланс процесса полукоксования горючих сланцев Ленинградского месторождения

Table 3. Material balance of semi-coking oil shale of the Leningrad deposits

Приход/Income			Расход/Expense		
Компонент Component	Масса/Mass		Компонент Component	Масса/Mass	
	г/g	% мас. wt. %		г/g	% мас. wt. %
Горючий сланец Oil shale	20,00	100,00	Полукок Semi-coke	13,00	65,00
			Смола и пирогенная вода Oil and pyrogenic water	4,20	21,00
			Газ+потери Gas+losses	2,80	14,00
Итого/Total	20,00	100,00	Итого/Total	20,00	100,00

При увеличении времени выдержки с 3 до 8 часов при температурном режиме (450–470) °С количество сланцевой смолы и пирогенной воды увеличивается с 21 до 27 % мас., а газа+потери с 14 до 20 % мас. При температурном режиме II (510–520) °С наблюдается увеличение выхода газообразных продуктов + потери в сравнении с температурным режимом I (450–470) °С.

После процесса полукоксования было проведено сравнение характеристик полученных образцов сланцевого полукокса (табл. 4). Дополнительно проведено сравнение данных показателей с исходным сырьем – горючими сланцами Ленинградского месторождения.

Исходя из данных, представленных в табл. 4, видно, что выход летучих веществ при температурном режиме II (42,80; 40,59; 38,98 %) выше, по сравнению с выходом при режиме I (41,50; 38,09; 37,05 %). При используемых температурных режимах материал становится более компактным, и как следствие увеличивается плотность. Для режима I плотность увеличивается с 1,64 до 1,98 г/см³, а при режиме II – до 1,99 г/см³ (в сравнении с исходными горючими сланцами). Кроме того, при втором режиме исходный материал более активно теряет массу (подтверждается данными выхода летучести) и, следовательно, зольность повышается. Скорость изменения массы (выхода летучих веществ) при втором режиме в среднем составляет 9,0 % мас/ч, а при первом режиме – 8,5 % мас/ч.

Таблица 4. Сравнение свойств полученных сланцевых полукоков при различных режимах

Table 4. Comparison of the properties of the obtained shale semi-cokes under different regimes

Образец Sample	Характеристика/Characteristic				
	Влажность Moisture content	Выход летучих веществ Volatile matter yield	Зольность Ash content	Плотность, г/см ³ Density, g/cm ³	
	% мас/wt. %				
Горючие сланцы Oil shale	2,00	41,43	50,50	1,64	
Режим I Regime I (450–470) °С	3 ч/3 h	1,15	41,50	46,30	1,71
	5 ч/5 h	0,81	38,09	54,20	1,94
	8 ч/8 h	0,78	37,05	57,56	1,98
Режим II Regime II (510–520) °С	3 ч/3 h	1,08	42,80	51,56	1,71
	5 ч/5 h	0,99	40,59	52,60	1,96
	8 ч/8 h	0,98	38,98	53,95	1,99

Рентгенофлуоресцентный анализ полученных образцов сланцевого полукокса показал увеличение относительного содержания основных элементов неорганической составляющей, а именно кальция, кремния, железа, алюминия, калия и др., с ростом времени выдержки с 3 до 8 часов (рис. 2).

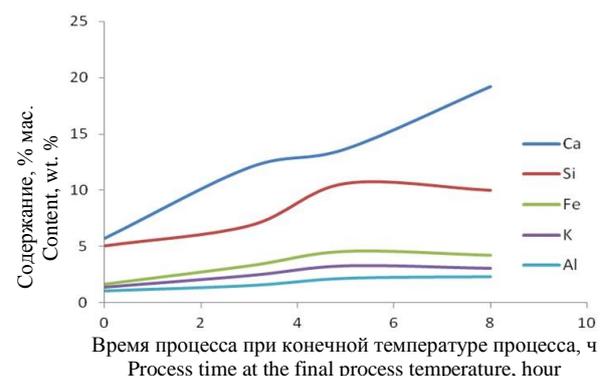


Рис. 2. Изменение относительного содержания основных элементов неорганической части (II режим)

Fig. 2. Change in the relative content of the main elements of the inorganic part (II regime)

Например, если за начальное содержание компонентов неорганической части принять их содержание в исходных горючих сланцах, то при увеличении времени процесса до 8 часов для режима I происходит рост относительного содержания кальция с в 2,3 раза, кремния – в 1,7 раз, железа в 2,3 раза, калия – в 2 раза, алюминия – в 1,8 раз, магния – в 1,9 раз. При режиме II для того же времени выдержки происходит увеличение относительного содержания кальция в 1,5 раза, кремния – в 1,4 раз, железа в 1,2 раза, калия – в 1,2 раза, алюминия – в 1,5 раза, магния – в 2 раза. Необходимо отметить, что во время процесса полукоксования горючих сланцев почти половина серы, содержащейся в них, переходит в продукты процесса (сланцевую смолу или газ). Указанные элементы присутствуют в исходном образце горючих сланцев в виде таких минералов, как, % масс: $(Ca(Fe,Mg)(SiO_3)_2) - 3,70$, $(CaSiO_3) - 2,91$, $(CaAlSi_3O_{10}(OH)_2) - 2,91$, $(Al_2O_3) - 0,75$, $((Ca,Fe)SiO_3) - 2,99$, $(FeO) - 5,97$, $(FeS_2) - 5,01$, $(CaCO_3) - 14,36$, $(SiO_2) - 10,82$, а после

проведения процесса полукоксования преобразуются в различные силикаты Ca и Al, например ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_3\text{O}_{10}$), (CaSiO_3), ($\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mn})\text{SiO}_6$), (CaSiO_3), (SiO_2).

Содержание углерода в органической части сланцевого полукокса с увеличением времени процесса для обоих режимов закономерно снижается, % мас.: режим I – 55, 65 (3 часа), 47,54 (5 часов), 40,65 (8 часов); режим II – 49,61 (3 часа), 34,51 (5 часов), 23,97 (8 часов). Данное снижение объясняется переходом органического вещества горючих сланцев в жидкую (сланцевая смола) и газообразную (сланцевый газ) фазу.

Термогравиметрический анализа исходного образца горючих сланцев Ленинградского месторождения (рис. 3) показал, что уменьшение массы образца происходит в три основных этапа: первый этап протекает в температурном интервале от 17 до 425 °C (выделение влаги, легко связанных летучих веществ), второй этап – от 425 до 620 °C (битумизация и выделение основного объема сланцевой смолы), третий этап – от 620 до 939 °C (разложение минеральной составляющей горючих сланцев).

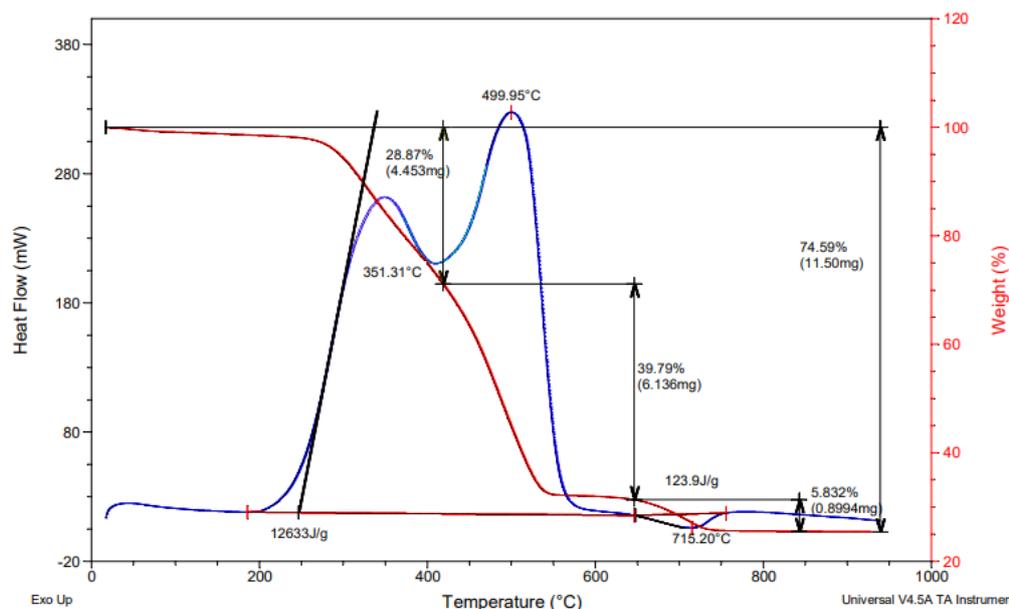


Рис. 3. Результаты термогравиметрии горючих сланцев Ленинградского месторождения
 Fig. 3. Results of thermogravimetry of oil shale of the Leningrad field

Потеря массы составляет 28,87, 39,79 и 5,83 % соответственно. Суммарные потери по массе образца составили 74,59 %. При этом наблюдается экзопики при температурах 351,31 и 499,95 °C, которые объясняются выделением надсмольной воды и сланцевой смолы соответственно. Эндопик при температуре 715,20 °C говорит о процессе разложения минеральной составляющей образца горючего сланца.

Результаты термогравиметрического анализа образцов полученного сланцевого полукокса при режиме I показаны в табл. 5 и на рис. 4, 5.

Таблица 5. Термогравиметрический анализ сланцевого полукокса (режим I)

Table 5. Thermogravimetric analysis of shale semi-coke (regime I)

Материал Material	Экзотермический пик Exothermic peak		Эндотермический пик Endothermic peak	Потеря массы, % Weight loss, %	
	°C				
Горючие сланцы/Oil shale	351,31	499,95	715,20	74,59	
Сланцевый полукоксовый Shale semi-coke (450–470) °C	3 часа 3 hours	342,38	504,12	702,39	60,71
	5 часов 5 hours	360,02	507,29	696,74	56,04
	8 часов 8 hours	355,04	500,38	721,21	51,36

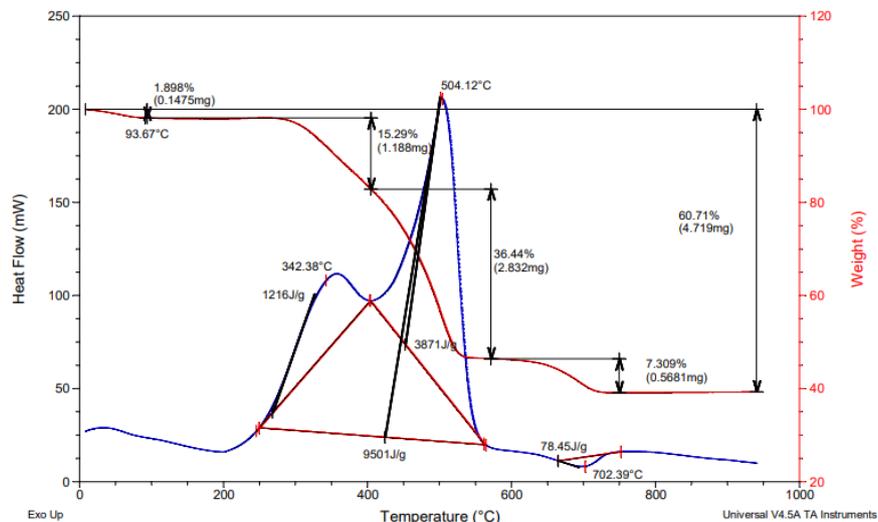
У образцов полукокса, как и у исходных горючих сланцев, наблюдается по два экзотермических пика и одному эндотермическому пику. Экзотермические пики также соответствуют выделению основного количества сланцевой смолы, а эндотермический пик – разложению минеральной составляющей. Наблюдается уменьшение общей потери массы сланцевых полукокса при термогравиметрическом анализе с 60,71 (3 часа) до 51,36 % мас. (8 часов), что объясняется переходом большего количества органического вещества горючих сланцев во время полукоксования с увеличением времени выдержки.

Уменьшение массы сланцевых полукокса происходит так же, как и у горючих сланцев, в три основные стадии: испарение влаги и выделение легколетучих веществ, выделение сланцевой смолы и переход органического вещества в газовую фазу, разложение минеральной составляющей.

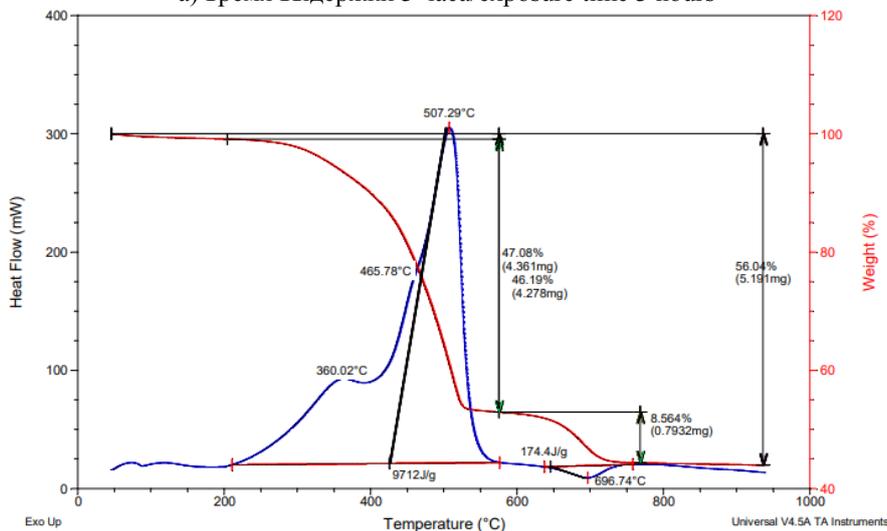
Следует отметить, что при втором режиме полукоксования полученные образцы сланцевого полукокса показывают изменение массы на термогравиметрической кривой в два этапа, например, для образца с временем выдержки 3 часа 1 этап протекает в температурном интервале от 17 до 640 °C (потеря массы 45,83 % мас.), 2 этап – от 640 до 785 °C (потеря массы 10,76 % мас.). Общая потеря массы образца

сланцевого полукокса составила 56,79 %. Данный эффект можно объяснить тем, что при увеличении температуры процесса полукоксования с (450–470) до

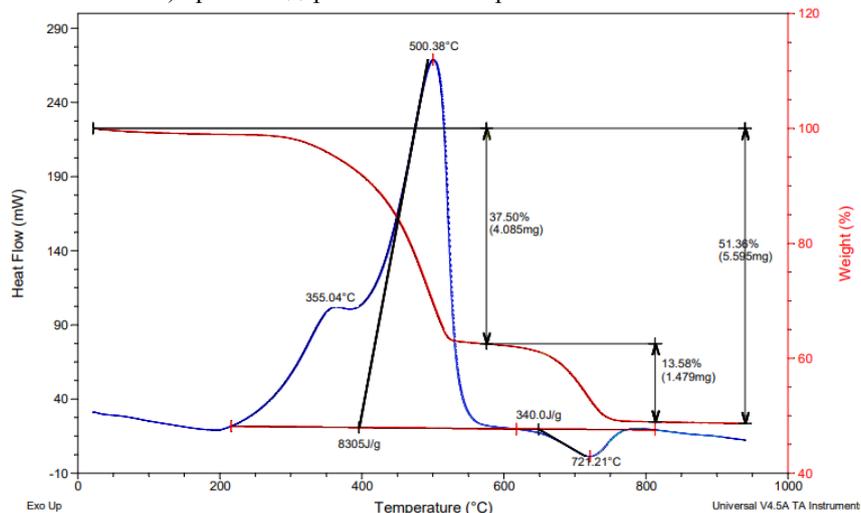
(510–520) °C легколетучие соединения, содержащиеся в горючих сланцах, переходят полностью в газовую фазу и не остаются в сланцевых полукоксах.



а) время выдержки 3 часа/exposure time 3 hours



б) время выдержки 5 часов/exposure time 5 hours



в) время выдержки 8 часов/exposure time 8 hours

Рис. 4. Результаты термогравиметрии сланцевых полукоков, полученных при температуре (450–470) °C
Fig. 4. Results of thermogravimetry of shale semi-cokes obtained at (450–470) °C

Заключение

Получены образцы полукокса из горючих сланцев следующих характеристик: 1) при температурном режиме I (450–470) °C и времени выдержки (3, 5, 8 часов) полукокк имеет влажность (1,15...0,78) % мас., выход летучих веществ (41,50...37,05) % мас., зольность (57,56...46,30) % масс, плотность действительную (1,71...1,98) г/см³; 2) при температурном режиме II (510–520) °C и времени выдержки (3, 5, 8 часов) – влажность (1,08...0,98) % мас., выход летучих веществ (42,8...38,98) % мас., зольность (51,56...53,95) % мас., плотность действительная (1,71...1,99) г/см³.

Установлено, что при возрастании времени процесса полукоксования наблюдается увеличение относительного содержания компонентов неорганической составляющей полукокса, например, для режима I происходит рост относительного содержания кальция с 5,74 до 13,08 % масс, кремния с 5,05 до 8,62 % мас., магния с 0,24 до 0,47 % мас. Содержание углерода в органической части сланцевого полукокса с увеличением времени процесса полукоксования для обоих

режимов закономерно снижается, % мас.: режим I – 55,65 (3 часа), 47,54 (5 часов), 40,65 (8 часов); режим II – 49,61 (3 часа), 34,51 (5 часов), 23,97 (8 часов).

Термогравиметрический анализ полученных образцов сланцевых полукокса показал наличие двух экзотермических пиков, которые соответствуют выделению влаги, легко связанных летучих веществ, битумизации и выделению основного объема сланцевой смолы, и одного эндотермического пика – разложение минеральной составляющей горючих сланцев.

Результаты данного исследования показывают, что выбор режима процесса полукоксования зависит от основной цели процесса: первый режим (450–470) °C – целевой продукт – сланцевый полукокк, второй режим (510–520) °C – сланцевая смола.

Работа выполнена при поддержке стипендией Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, проект СП-1275.2021.1 «Установление физико-химических закономерностей, химизма и механизма процесса полукоксования низкосортных видов твердых горючих ископаемых (горючих сланцев и бурых углей)».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reactivities of American, Chinese and Estonian oil shale semi-cokes and Argonne premium coal chars under oxy-fuel combustion conditions / C. Culin, K. Tente, A. Konist, B. Maaten, L. Loo, E. Stubbberg, I. Kulaots // Oil shale. – 2019. – V. 36 (3). – P. 353–369.
2. Воробьев В.Я., Ильясов В.Н., Меркулов О.И. Перспективы освоения вольтских горючих сланцев // Геология нефти и газа. – 2017. – № 1. – С. 57–83.
3. Economic geology value of oil shale deposits: Ethiopia (Tigray) and Jordan / Y. Yihdego, H.S. Salem, B.G. Kafui, Z. Veljkovich // Energy sources, part A: Recovery, utilization and environmental effects. – 2018. – V. 40. – № 17. – P. 2079–2096.
4. Анализ состава шихты электродной массы / Р.Ю. Фещенко, Е.А. Фещенко, Р.Н. Еремин, О.О. Ерохина, В.М. Дыдин // Металлург. – 2020. – № 7. – С. 615–622.
5. Сопоставительный анализ химического состава бензиновых фракций, полученных при полукоксовании сланца кукурсита в газогенераторе и установке с твердым теплоносителем / Н.И. Петрович, Н.Н. Остроухов, В.В. Васильев, Е.В. Саламатова, В.М. Страхов // Кокс и химия. – 2018. – № 10. – С. 33–39.
6. Comparison of chemical and physical activation processes at obtaining absorbents from Moroccan oil shale / M. Ounam, A. Abourriche, S. Mansouri, M. Mouiya, A. Benhammou, Y. Abouliatin, Y.El. Hafiane, H. Hannache, M. Birot, R. Pailler, R. Naslain // Oil Shale. – 2020. – V. 37. – № 2. – P. 139–157.
7. Керимов Х.М. Скоростной пиролиз и определение кинетических параметров разложения горючих сланцев // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – № 1. – С. 158–162.
8. Research on pyrolysis mechanism of Huadian oil shale / L. Ren, D. Xia, Y. Xu, M. Guo, H. Sun, X. Liu // Energy Procedia. – 2015. – № 66. – P. 13–16.
9. Шабаров А.Н., Николаева Н.В. Комплексное использование отходов переработки теплоэлектростанций // Записки Горного Института. – 2016. – Т. 220. – С. 607–612.
10. Сопоставительный анализ химического состава легких мазутных фракций, полученных при полукоксовании сланца кукурсита в газогенераторе и установке с твердым теплоносителем / Н.И. Петрович, Н.Н. Остроухов, В.В. Васильев, Е.В. Саламатова, В.М. Страхов // Кокс и химия. – 2019. – № 6. – С. 32–40.
11. Герасимов А.М., Сыроежко А.М., Гарабджигу А.В. Совместная переработка сланцев различного генетического типа с гудроном // Известия СПбГИ (ТУ). – 2014. – № 23. – С. 72–74.
12. Стрижакова Ю.А., Усова Т.В. Современные направления пиролиза горючих сланцев (обзор) // Химия твердого топлива. – 2008. – № 4. – С. 7–12.
13. Кусков В.Б., Бажин В.Ю. Использование различных видов углеродсодержащего сырья для получения тепловой энергии // Записки Горного Института. – 2016. – Т. 220. – С. 582–587.
14. Assessment of possibility of obtaining alloying components in the process of desalting of heavy hydrocarbon raw materials / I. Bashar, V.Yu. Bazhin, T.A. Aleksandrova, V.G. Povarov // CIS Iron and Steel Review. – 2020. – № 19. – P. 8–12.
15. Александрова Т.Н., Афанасова А.В., Александров А.В. Применение микроволновой обработки для снижения степени упорности углеродистых концентратов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2020. – № 1. – С. 148–154.
16. Зеленин Н.И., Озеров И.М. Справочник по горючим сланцам. – Л.: Недра, 1983. – 248 с.
17. Юдович Я.Э. Горючие сланцы республики Коми: проблемы освоения. – Сыктывкар: Геопринт, 2013. – 90 с.
18. Исследование золы углей с применением комплексного термического анализа / Р.Ю. Фещенко, О.О. Ерохина, В.Л. Уголков, М.Ю. Шабалов, В.В. Васильев // Кокс и химия. – 2017. – № 1. – С. 17–22.
19. Mohammednoor M., Orhan H. Organic geochemical characteristics and source rock potential of upper Pliocene shales in the Akcalar lignite basin, Turkey // Oil Shale. – 2017. – V. 34. – № 4. – P. 295–311.
20. Sabanov S., Mukhamedyarova Z. Prospectivity analysis of oil shales in Kazakhstan // Oil Shale. – 2020. – V. 37. – № 4. – P. 269–280.
21. Сопоставительный анализ химического состава дизельных фракций, полученных при полукоксовании сланца кукурсита в газогенераторе и установке с твердым теплоносителем / Н.И. Петрович, Н.Н. Остроухов, В.В. Васильев, Е.В. Саламатова, В.М. Страхов // Кокс и химия. – 2019. – № 1. – С. 29–33.
22. Табаков Р.Б., Казаков А.В. Оценка тепловых энергозатрат в технологии получения твердого композитного топлива из низкосортного сырья // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 7. – С. 110–117.
23. Oil shale pyrolysis products / B. Maaten, O. Jarvic, O. Pihl, A. Konist, A. Siirde // Oil Shale. – 2019. – V. 36. – № 2. – P. 305–317.
24. Aleksandrova T.N., Heide G., Afanasova A.V. Assessment of refractory gold-bearing ores based on interpretation of thermal analysis data // Записки Горного Института. – 2019. – Т. 235. – С. 30–37.
25. Litvinenko V. The role of hydrocarbons in the global energy agenda: the focus on liquefied natural gas // Resources. – 2020. – V. 9. – № 5. – P. 59–65.

26. Alnawafleh H.M., Al-Harashsheh M.S., Al-Harashsheh A.M. Leachability of oil shale ash from Isfir Al-Mahata Oil Shale, Southern Jordan // *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. – 2016. – № 4. – P. 292–303.
27. Nikolaeva N.V., Aleksandrova T.N., Romashev A. Effect of grinding on the fractional composition of polymineral laminated bituminous shales // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. – 2018. – V. 4. – № 4. – P. 231–234.
28. Совместный крекинг нефтяного остатка и механоактивированного горючего сланца / М.В. Можайская, В.Г. Сурков, М.А. Копытов, А.К. Головки // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. – 2019. – Т. 12 (3). – С. 319–347.
29. Бажин В.Ю. Изменение термopластичности низкосортных углей при селективном извлечении металлов // *Записки горного института*. – 2016. – Т. 220. – С. 578–581.
30. Fomitsov M. Low-temperature supercritical conversion of kukersite oil shale // *Oil Shale*. – 2019. – V. 36. – № 2S. – P. 171–178.

Поступила 18.08.2021 г.

Информация об авторах

Назаренко М.Ю., кандидат технических наук, ассистент кафедры химических технологий и переработки Санкт-Петербургского горного университета.

Салтыкова С.Н., кандидат технических наук, доцент кафедры химических технологий и переработки Санкт-Петербургского горного университета.

UDK 66.014:66.081:66.092-977

INFLUENCE OF OIL SHALE SEMI-COKING PARAMETERS ON THE QUALITY OF SHALE SEMI-COKE

Maksim Yu. Nazarenko¹,
nazarenko_myu@pers.spmi.ru

Svetlana N. Saltykova¹,
saltykova_sn@pers.spmi.ru

¹ Saint-Petersburg Mining University,
2, 21st Line, St Petersburg, 199106, Russia.

The relevance of this work is primarily caused by the growing global interest in processing low-grade solid fuels – oil shale, brown coal, etc. The active use of this type of raw material will allow diversifying the structure of the country's economy and increasing the total reserves of fuel, energy and chemical resources, especially given the inevitable reduction in the reserves of traditional hydrocarbon resources-oil and gas. According to experts, Russia has large reserves of oil shale, which are mainly concentrated in the following shale basins, million tons: Baltic (10246,7), Volga (25822,4), Vychegod (58105,8), Timan-Pechora (4888,0), Central (59,6), South Ural (47,55), Olenek (38000,0), Sinsko-Botomsky (22000,0), which also makes the search for effective ways of processing oil shale relevant.

The main aim of the research is to determine the influence of oil shale semi-coking parameters (temperature and duration of the process) on the quality of the obtained shale semi-coke, as well as to study the behavior of the organic matter of the obtained samples of shale semi-coke during heating.

Objects: oil shale of the Leningrad deposit of the Baltic basin, located on the territory of the Leningrad, Pskov and Novgorod regions. The main characteristics of the object of the research: humidity – 2,00 wt. %, yield of volatile substances – 41,43 wt. %, ash content – 50,5 wt. %, actual density – 1,64 g/sm³.

Methods. The authors have used a laboratory installation for semi-coking solid low-grade raw materials with a system for cleaning gaseous products from ammonia, carbon monoxide and benzene to carry out oil shale semi-coking. The characteristics of the obtained samples of shale semi-cokes were determined according to modern domestic and foreign methods.

The paper introduces the results of the experimental study of the influence of oil shale semi-coking parameters of the Leningrad deposit on the characteristics of the obtained samples. Two semi-coking regimes: regime I – temperature (450–470) °C, holding time (3, 5, 8 hours); regime II – (510–520) °C, holding time (3, 5, 8 hours), were used. Shale semi-cokes obtained in the first regime have the following properties: humidity (1,15...0,78) wt. %, yield of volatile substances (41,50...37,05) wt. %, ash content (57,56...46,30) wt. %, actual density (1,71...1,98) g/sm³. The semi-coke obtained in the second regime has the following characteristics: humidity (1,08...0,98) wt. %, yield of volatile substances (42,8...38,98) wt. %, ash content (51,56...53,95) wt. %, actual density (1,71...1,99) g/sm³. It was also found that with the increase in the time of the semi-coking, there is the growth in the content of the components of the inorganic part of the semi-cokes and the decrease in the carbon content in the organic part of the shale semi-cokes. Thermogravimetric curves of the obtained shale semi-cokes showed the presence of two exothermic peaks corresponding to the release of moisture and easily bound volatiles (the first peak) and the release of the main volume of shale resin (the second peak) and one endothermic peak – the decomposition of the mineral component of oil shale.

Key words:

Oil shale, Leningrad deposit, low-grade raw materials, rational use of natural resources, integrated use, semi-coking, semi-coke, resin.

The work was supported by the scholarship of the President of the Russian Federation for young scientists and postgraduates, project SP-1275.2021.1 «Establishment of physico-chemical regularities, chemistry and mechanism of semi-coking of low-grade solid fuels (oil shale and brown coal)».

REFERENCES

- Culin C., Tente K., Konist A., Maaten B., Loo L., Stuuberg E., Kulaots I. Reactivities of American, Chinese and Estonian oil shale semi-cokes and Argonne premium coal chars under oxy-fuel combustion conditions. *Oil shale*, 2019, vol. 36 (3), pp. 353–369.
- Vorobiev V.Ya., Ilyasov V.N., Merkulov O.J. Prospects for combustible shale production in the Volga region. *Oil and gas geology*, 2017, no. 1, pp. 57–83. In Rus.
- Yihdego Y., Salem H.S., Kafui B.G., Veljkovich Z. Economic geology value of oil shale deposits: Ethiopia (Tigray) and Jordan. *Energy sources, part A: Recovery, utilization and environmental effects*, 2018, vol. 40, no. 17, pp. 2079–2096.
- Feschchenko R.Y., Feschchenko E.A., Eremin R.N., Erochina O.O., Dydin V.M. Analysis of the anode paste charge composition. *Metallurgist*, 2020, no. 7, pp. 615–622. In Rus.
- Petrovich N.I., Ostroukhov N.N., Vasilyev V.V., Salamatova E.V., Strakhov V.M. Comparison of the composition of gasoline fractions obtained by semicoking of kokersite oil shale in kiverter and petroter systems. *Coke and Chemistry*, 2018, vol. 61, no. 10, pp. 401–407.
- Ounam M., Abourriche A., Mansouri S., Mouiya M., Benhammou A., Abouliatin Y., Hafiane Y.El., Hannache H., Birot M., Pailler R., Naslain R. Comparison of chemical and physical activation processes at obtaining absorbents from Moroccan oil shale. *Oil Shale*, 2020, vol. 37, no. 2, pp. 139–157.
- Kerimov H.M. High-speed pyrolysis and determination of kinetic parameters of decomposition of oil shale. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2004, vol. 77, no. 1, pp. 158–162. In Rus.
- Ren L., Xia D., Xu Y., Guo M., Sun H., Liu X. Research on pyrolysis mechanism of Huadian oil shale. *Energy Procedia*, 2015, no. 66, pp. 13–16.
- Shabarov A. N., Nikolaeva N. V. Complex utilization of treatment wastes from thermal power plants. *Journal of Mining Institute*, 2016, vol. 220, pp. 607–612. In Rus.
- Petrovich N.I., Ostroukhov N.N., Vasilyev V.V., Salamatova E.V., Strakhov V.M. Comparison of the composition of light fuel oil

- fractions produced by semicoking of kukersite shale in a gas generator and in a solid-fuel system. *Coke and Chemistry*, 2019, vol. 62, no. 6, pp. 249–257.
11. Gerasimov A.M., Syroejko A.M., Garabadjiu A.V. Joint shale processing different type of genetic tars. *Bulletin of StPbSIT (TU)*, 2014, no. 23, pp. 72–74. In Rus.
 12. Strizhakova Yu. A., Usova T. V. Modern trends in pyrolysis of oil shales (review). *Solid Fuel Chemistry*, 2008, no. 4, pp. 7–12. In Rus.
 13. Kuskov V. B., Bazhin V.Yu. Use of various types of carbon-containing raw materials to produce thermal energy. *Journal of Mining Institute*, 2016, vol. 220, pp. 582–587. In Rus.
 14. Bashar I., Bazhin V.Yu., Aleksandrova T.A., Povarov V.G. Assessment of possibility of obtaining alloying components in the process of desalting of heavy hydrocarbon raw materials. *CIS Iron and Steel Review*, 2020, no. 19, pp. 8–12.
 15. Alexandrova T.N., Afanasova A.V., Aleksandrov A.V. Microwave treatment to reduce refractoriness of carbonic concentrates. *Journal of Mining Science*, 2020, no. 56, pp. 136–141.
 16. Zelenin N.I., Ozerov I.M. *Spravochnik po goryuchim slantsam* [Handbook of oil shale]. Leningrad, Nedra Publ., 1983. 248 p.
 17. Yudovich Ya.E. *Goryuchie slantsy respubliky Komi: problemy osvoenia* [Oil shales of the Komi Republic: problems of development]. Syktyvkar, Geoprint Publ., 2013. 90 p.
 18. Feshchenko R.Yu., Erokina O.O., Ugolkov V.L., Shabalov M.Y., Vasiliev V.V. Thermal analysis of coal ash. *Coke and Chemistry*, 2017, vol. 60, no. 1, pp. 17–22. In Rus.
 19. Mohammednoor M., Orhan H. Organic geochemical characteristics and source rock potential of upper Pliocene shales in the Akcalar lignite basin, Turkey. *Oil Shale*, 2017, vol. 34, no. 4, pp. 295–311.
 20. Sabanov S., Mukhamedyarova Z. Prospectivity analysis of oil shales in Kazakhstan. *Oil Shale*, 2020, vol. 37, no. 4, pp. 269–280.
 21. Petrovich N.I., Ostroukhov N.N., Vasilyev V.V., Salamatova E.V., Strakhov V.M. Composition of diesel fractions produced by the semicoking of kukersite shale in different equipment. *Coke and Chemistry*, 2019, vol. 62, no. 1, pp. 23–28.
 22. Tabakaev R.B., Kazakov A.V. Assessment of thermal energy use in technique of producing solid composite fuels from low-grade raw materials. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2016, vol. 327, no. 7, pp. 110–117. In Rus.
 23. Maaten B., Jarvic O., Pihl O., Konist A., Siirde A. Oil shale pyrolysis products. *Oil Shale*, 2019, vol. 36, no. 2, pp. 305–317.
 24. Aleksandrova T.N., Heide G., Afanasova A.V. Assessment of refractory gold-bearing ores based on interpretation of thermal analysis data. *Journal of Mining Institute*, 2019, vol. 235, pp. 30–37. In Rus.
 25. Litvinenko V. The role of hydrocarbons in the global energy agenda: the focus on liquefied natural gas. *Resources*, 2020, vol. 9, no. 5, pp. 59–65.
 26. Alnawafleh H.M., Al-Harabsheh M.S., Al-Harabsheh A.M. Leachability of oil shale ash from Isfir Al-Mahata Oil Shale, Southern Jordan. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 2016, no. 4, pp. 292–303.
 27. Nikolaeva N.V., Aleksandrova T.N. Effect of grinding on the fractional composition of polymineral laminated bituminous shales. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2018, vol. 4, no. 4, pp. 231–234.
 28. Mozhayskaya M.V., Surkov V.G., Kopytov M.A., Golovko A.K. Combined cracking residue and mechanical activation oil shale. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2019, vol. 12 (3), pp. 319–327. In Rus.
 29. Bazhin V.Yu. Changes in the thermoplasticity of low-grade coals in the selective extraction of metals. *Journal of Mining Institute*, 2016, vol. 220, pp. 578–581. In Rus.
 30. Fomitsov M. Low-temperature supercritical conversion of kukersite oil shale. *Oil Shale*, 2019, vol. 36, no. 2S, pp. 171–178.

Received: 18 August 2021.

Information about the authors

Maksim Yu. Nazarenko, Cand. Sc., assistant, Saint-Petersburg Mining University.

Svetlana N. Saltykova, Cand. Sc., associate professor, Saint-Petersburg Mining University.