

Impact Factor:

ISRA (India) = 4.971
ISI (Dubai, UAE) = 0.829
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
ПИИЦ (Russia) = 0.126
ESJI (KZ) = 8.997
SJIF (Morocco) = 5.667

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

SOI: [1.1/TAS](#) DOI: [10.15863/TAS](#)

International Scientific Journal Theoretical & Applied Science

p-ISSN: 2308-4944 (print) e-ISSN: 2409-0085 (online)

Year: 2020 Issue: 10 Volume: 90

Published: 27.10.2020 <http://T-Science.org>

QR – Issue



QR – Article



A.A. Yusifzade

Azerbaijan State University of Oil and Industry.
dos.

F.M. Farzalizade

Azerbaijan State University of Oil and Industry
doctoral student
kerem_shixaliyev@mail.ru

INVESTIGATION OF THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF SOME OIL SHALE IN AZERBAIDZHAN

Abstract: This article deals with the properties of gas, tar, which are obtained by coking of oil shale from six fields of Azerbaijan: Big Siyaki, Small Siyaki, Khinalig, Lokbatan, Shekikhan and Kechallar.

The decomposition gas contains a certain amount of hydrogen sulfide and the composition of the low-boiling tar fractions contains a significant amount of thiophene compounds.

Key words: shale, decomposition gas, tar, thiophene, coking, kerogen.

Language: Russian

Citation: Yusifzade, A. A., & Farzalizade, F. M. (2020). Investigation of the physicochemical properties of some oil shale in Azerbaïdzhân. *ISJ Theoretical & Applied Science*, 10 (90), 347-351.

Soi: <http://s-o-i.org/1.1/TAS-10-90-60> **Doi:**  <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2020.10.90.60>

Scopus ASCC: 1600.

ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ АЗЕРБАЙДЖАНА

Аннотация: В данной статье приведены свойства газа, смолы, которые получены при коксовании горючих сланцев шести месторождений Азербайджана: Большой Сяки, Малый Сяки, Хыналыг, Лёкбатан, Шекихан и Кечаллар.

В составе газа разложения содержится некоторое количества сероводорода, а в составе легкокипящих фракций смолы содержится значительное количество тиофенов соединений.

Ключевые слова: сланец, газ разложения, смола, тиофен, коксование, кероген.

Введение

УДК 662.67.66.092.147.3:541:1

При термическом разложении керогена горючих сланцев выделяется газ, в котором содержится значительное количество CO , CO_2 , H_2S , CH_4 , H_2O , а также смолы, которые содержат различные по составу жидкие органические продукты, что связано с химическим составом сланцев.

Нами проводилось полукоксование сланцев шести месторождений Азербайджана, свойства которых нами данные в предыдущей статье

Температура процесса изменялась от 350 до 500°C. Процесс декомпозиции сланца состоит из двух стадий. При 300-375°C происходит разложение керогена, а при 375-500°C протекают вторичные процессы разложения и уплотнения. Нами проводилось несколько экспериментов и бралось среднее значение экспериментала [1]

Экспериментальная часть. Согласно действующей в России экспериментальной установки [2] нами была собрана аналогичная.

Установка включает узлы (рис.1) подготовки газового теплоносителя, бункер и шнековый

Impact Factor:

ISRA (India) = 4.971
ISI (Dubai, UAE) = 0.829
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
РИИЦ (Russia) = 0.126
ESJI (KZ) = 8.997
SJIF (Morocco) = 5.667

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

питатель для подачи мелкозернистого сланца в реактор, пылесадительные устройства и систему конденсации для раздельного улавливания летучих продуктов. Реактор выполнен из нержавеющей стали диаметром 107 мм[3]

Для обеспечения заданного температурного режима при разогреве установки и во время опыта осуществляется компенсационный электрообогрев реакторов 17 и 21, циклона 18, бункера для сбора пыли 23. Гидравлический режим в установке регулировался изменением разряжения, создаваемого вакуумным водокольцевым насосом. Заданную температуру процесса полукоксования сланца в реакторе 17 регулировали изменением соотношения "газ-воздух" и подачей части обратного газа,

подаваемого компрессором (на рис.1 не показан) в нижнюю часть реактора 17. [4]

В качестве газового теплоносителя использовались продукты неполного горения природного газа. Для приготовления теплоносителя в эжектор 5 из сети подавался природный газ и сжатый компрессором 1 воздух. Воздух подогревался до 250°C в воздухоподогревателе 4. Для предотвращения попадания в питатель сланца 14 парогазовых продуктов, в реактор 17, через питатель непрерывно подавалась небольшое количество обратного газа. В нижней части камеры сгорания 7 предусмотрен в патрубке с предохранительным клапаном 6.

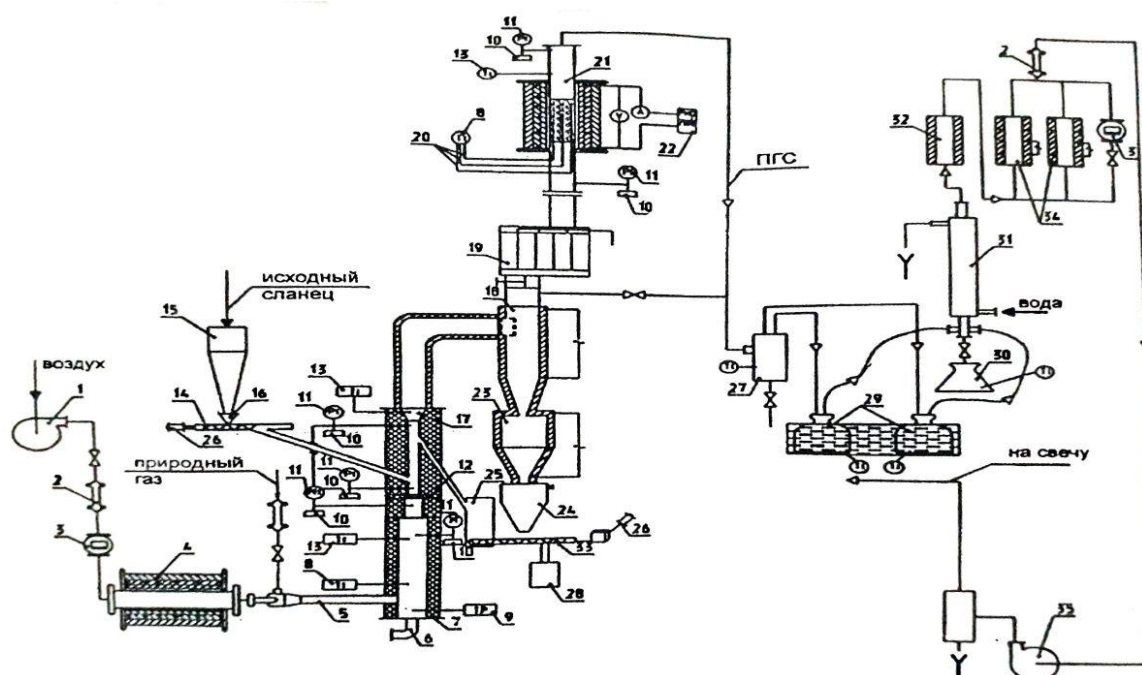


Рис.1 Схема экспериментальной установки.

1- компрессор; 2 - дозатор; 3 - очиститель; 4-воздухоподогреватель; 5 - эжектор; 6 - предохранительный клапан; 7, 12- камера сгорания; 8, 10, 11- ёмкость; 9- электрический запальник; 13, 20 - дозатор; 14, 22- сборник парогазовых продуктов; 15, 28- бункер; 16- клапан; 17 - реактор; 18 - циклон; 19 - фильтр; 21 - реактор пиролиза; 23, 24 - бункер для сбора пыли; 25 - бункер для шлама; 26 - выбросы в атмосферу; 27, 29, 31 - холодильник; 28 - сбор твердых остатков; 30 - приёмник; 32 - сушильная колонна; 33 - шнек; 34 - колонна с активированным углем; 35 - водокольцевой насос.

В зоне ввода газовойоздушной смеси установлен электрический запальник 9, питаемый от высоковольтного трансформатора.

Процесс полукоксования сланца и последующего пиролиза парогазовой смеси осуществлялся следующим образом. Полученная в камере сгорания газовый теплоноситель подавался под газораспределительную решётку реактора полукоксования 17. В реактор, на решетку из бункера 15 с помощью шнека 14

поступал мелкозернистый сланец. Благодаря соответственно подобранной скорости газового теплоносителя над решеткой создавался псевдооживленный слой сланца. Сланец в слое нагревался за счёт тепла газового теплоносителя и здесь же происходило его термическое разложение. Твёрдый остаток переработки - полукокк - удалялся шнеком 33 в бункер 28.

Парогазовая смесь отсасывалась из надслоевого пространства реактора 17 и проходя

Impact Factor:

ISRA (India) = 4.971
 ISI (Dubai, UAE) = 0.829
 GIF (Australia) = 0.564
 JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
 ПИНЦ (Russia) = 0.126
 ESJI (KZ) = 8.997
 SJIF (Morocco) = 5.667

ICV (Poland) = 6.630
 PIF (India) = 1.940
 IBI (India) = 4.260
 OAJI (USA) = 0.350

через циклон и фильтр 18 освобождалась от вынесенной из реактора пыли полукокса и сланца. Далее, очищенная от пыли парогазовая смесь поступала в реактор-пиролизер 21, где осуществлялся пиролиз парогазовой смеси на катализаторе. Парогазовая смесь отсасывалась из верхней части реактора-пиролизера вакуумным водокольцевым насосом 35 и поступала в систему конденсации, состоящую из воздушного холодильника 27, приемников жидких продуктов с водяным охлаждением 29 и холодильника типа "труба в трубе" 31 с приемником 30. Продуктовой газ в смеси с теплоносителем и парами сланцевого бензина отсасывались из системы конденсации вакуумным водокольцевым насосом 35 через колонку с хлористым кальцием 32 и далее через систему улавливания суммарной фракции (газового бензина и легкой фракции смолы с температурой кипения до 200°C) через колонки с

активированным углём 34 и направлялись на свечу.

В ходе опыта фиксировались следующие технологические параметры: расходы газа и воздуха на горение, давление в реакторе, суммарный перепад давления на решетке и в слое, состав и давление газового теплоносителя на выходе из камеры сгорания, состав и давления газового теплоносителя в камере смешения, температура теплоносителя в слое над решеткой, над слоем и на выходе из реактора, состав и давление смеси газов на выходе из реактора полукокса и т.д.

Нами составлялся материальный баланс процесса полукокса на каждый сланец.

Материальные балансы данные при температуре 480°C.

Таблица 1. Материальные балансы процесса полукокса сланцев.

Наименование компонента % мас.	Наименование сланца					
	Большой Сяйки	Малый Сяйки	Хыналыг	Лёкбатан	Шекихан	Кечаллар
Взято: Сланец	100	100	100	100	100	100
Итого получено	100	100	100	100	100	100
1.Газ	13,9	12,85	12,1	10,1	12,4	11,9
2.Жидкая смола	14,43	14,4	3,9	20,3	5,5	16,5
3.Отработанный сланец	70,67	71,85	83,4	69,1	81,4	70,8
4. Потери	1,0	0,9	0,6	0,5	0,7	0,8
Итого	100	100	100	100	100	100

Продукты, полученные в процессе полукокса анализировали в капиллярном газовом хроматографе. Качественная идентификация компонентов анализируемых смесей осуществлялось с помощью ЭВМ по

временам удерживания, путем сравнения их с данными, хранящимися в памяти.

Состав газов разложение дан в таблице 2

Таблица 2. Состав газов разложения.

Компоненты	Содержание, % объёмные					
	Большой Сяйки	Малый Сяйки	Хыналыг	Лёкбатан	Шекихан	Кечаллар
CO	0,25	0,22	1,4	0,2	0,45	0,29
CO ₂	2,08	2,25	2,12	1,7	1,95	1,89
CH ₄	1,82	2,03	2,5	1,9	2,1	1,92
C ₂ H ₄	1,75	1,74	1,88	1,6	1,82	1,7
C ₂ H ₆	1,20	1,33	1,37	1,1	1,28	1,25
C ₃ H ₆	1,22	1,17	1,13	0,95	1,18	1,19
C ₃ H ₈	0,88	0,67	0,6	0,65	0,62	0,73
C ₄ H ₈	1,40	1,7	0,55	0,85	1,5	1,58

Impact Factor:

ISRA (India) = 4.971	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	РИИЦ (Russia) = 0.126	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 8.997	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 5.667	OAJI (USA) = 0.350

C_4H_{10}	2,59	2,47	0,2	0,31	0,6	0,4
H_2S	0,79	0,77	0,35	0,84	0,9	0,95

Сланцевая смола и её дистиллаты не могут сравниваться с нефтью или её погонями. В химическом составе сланцевой смолы наряду с углеводородными молекулами содержится

значительное количество кислородных, сернистых и азотистых соединений.

Фракционный состав смол представлен в таблице 3.

Таблица 3. Фракционный состав смол.

Температура, °C	Большой Сяки % об.	Малый Сяки % об.	Хыналыг % об.	Лёкбатан % об.	Шекихан % об.	Кечалляр % об.
н.к. – 90	2,2	1,8	1,6	2,3	1,7	2,0
90 – 120	0,7	0,8	0,65	0,92	0,75	0,97
120 – 150	3,1	2,9	2,8	3,24	2,88	3,18
150 – 170	6,1	6,0	5,7	6,6	5,9	6,45
170 – 215	10,0	9,7	9,4	10,44	9,63	10,35
215 – 230	1,4	1,6	1,48	2,1	1,5	1,75
230 – 250	4,1	3,8	3,9	4,3	3,94	4,2
250 – 280	6,1	6,5	5,9	6,2	5,7	6,3
280 – 300	4,2	4,5	4,6	4,3	4,7	4,1
300 – 330	14,2	15,3	15,5	14,9	13,9	14,4
Выше 330	47,9	47,1	48,47	44,7	49,4	46,3

Основную массу смолы из горючих сланцев составляют высокомолекулярные соединения, выкипающие выше 300°C. Смолы характеризуются высоким содержанием ароматических углеводородов и гетероатомных соединений. Тиофен и его ближайшие гомологи

содержатся в легких фракциях смолы (до 160°C) и могут быть выделены методом ректификации[5].

Индивидуальный состав смол определяется при помощи хроматографа.

Химический состав легкокипящих фракций н.к. - 215°C пиролиза сланцев представлен в таблице 4

Таблица 4. Химический состав фракций н.к. - 215°C смолы.

Компоненты.	Большой Сяки	Малый Сяки	Хыналыг	Лёкбатан	Шекихан	Кечалляр
Головная фракция, %	43,8	21,0	19,3	22,8	24,5	46,4
Бензол	11,2	1,9	2,1	3,6	5,2	10,7
Тиофен	5,7	1,0	1,2	2,9	3,8	5,2
Толуол	2,9	3,9	3,2	3,8	4,1	2,7
Метилтиофен	16,2	20,2	18,4	15,8	14,9	13,7
Этилбензол и ксилолы	4,9	17,3	12,1	15,2	13,5	5,8
Другие компоненты	15,3	34,7	43,7	35,9	34,0	15,5

Как видно из данных таблицы 4 в легких фракциях смолы содержится значительное количество тиофеновых соединений, что делает целесообразным их использование в качестве

сырья для извлечения тиофена или тиофена-ароматического концентрата по способу, технологическое оформление в промышленном масштабе. [6-14]

Impact Factor:

ISRA (India) = 4.971
ISI (Dubai, UAE) = 0.829
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
ПИИЦ (Russia) = 0.126
ESJI (KZ) = 8.997
SJIF (Morocco) = 5.667

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

Выводы. Таким образом, нами проведено полукоксование шести сланцев Азербайджана, дан состав газа и смолы, полученной в процессе. Показано, что в газе содержится сероводород, а в

низкокипящих фракциях сланцевой смолы содержится тиофен и его гомологи, а также бензол и этилбензол и алкилбензолы.

References:

1. Jysifzade, A.A., & Tagieva, Ch. (2017). "Issledovanie fiziko-himicheskikh svojstv nekotoryh goruchih slancev Azerbajdzhana" – *JekoJenergetika*, N4, pp. 83 - 85.
2. Simonov, V.F., & Prelatov, V.G. (2000). Issledovanie termicheskoy pererabotki sernistogo slanca v psevdoozhizhennom sloe – Saratov. *vestnik Saratovskogo Gosudarstvennogo Tehnicheskogo Universiteta*, pp. 21 - 25.
3. Prelatov, V.G. (2002). "Termicheskie processy pererabotki goruchih slancev dlja poluchenija jenergonositelej i cennyh seroorganicheskikh soedinenij. - Dissertacija na soiskanie uchenoj stepeni kandidata nauk". (p.168). Saratov.
4. Chorudas, K., Antonas, A., & Blohin, A.I. (1999). Patent N212 8680 RU. MKUC16CB53/06 - sposob termicheskoy pererabotki vysokosernistykh topliv, g, N10.
5. ScalaD., SokicM., KopschH. (1988). Oil shale pyrolysis, a new approach to the kinetic investigation of different kerogen type samples, *ThermochimicaActa*, V134, pp.353-358.
6. Shyhaliev, K.S. (2018). Tehnologija izgotovlenija zonda jaderno-magnitnogo karatazha JaMR. *Mezhdunarodnyj nauchnyj zhurnal United -Journal Tallin*, N11, pp. 36-38. E-mail: issue@united-journal.info.
7. Shyhaliev, K.S. (2018). Modifikacija bituma s polijetilenovymi i rezinovymi othodami. *World science Warsaw Poland*, №1(29) 2, pp.28-30. Zsglola.poland@gmail.com.
8. Shyhaliev, K.S. (2018). Reologicheskoe issledovanie sshitogo plastificirovannogo polivinilhlorida. *Evrazijskij souz uchenyh. M. Moskva- № :1.-2 chast`*, pp.75-77. E-mail: info@euroasia-science.ru.
9. Shikhaliev, K. (2018). Studying the crosslinking mechanism and structure of crosslinked polyethylene. Eurasian Union learned (ESU). *U. Moscow Monthly scientific journal. -No4 (49). 3 part.*, pp. 73-77. E-mail: info@euroasia-science.ru.
10. Serenko, O.A., et al. (2007). Effect of temperature on the deformation behavior of a composite based on polypropylene and rubber particles. *High Molecular Compounds*, No. 1, pp.71-78.
11. Shixaliyev, K. (2019). *Theory and practice of obtaining composite materials based on polymer blends*. Proceedings of the Fourth International Confrence of Eurorean Academy of Science. (pp.32-33). BONN,GERMANY.
12. Shyhaliev, K.S (2018). Tehnologija izgotovlenija zonda jaderno-magnitnogo karatazha JaMR. *Mezhdunarodnyj nauchnyj zhurnal United -Journal Tallin*, N11, pp. 36-38. E-mail: issue@united-journal.info.
13. Shyhaliev, K.S. (2018). Modifikacija bituma s polijetilenovymi i rezinovymi othodami. *World science Warsaw Poland -№1(29) 2*, pp.28-30. Zsglola.poland@gmail.com.
14. Shyhaliev, K.S. (2018). Reologicheskoe issledovanie sshitogo plastificirovannogo polivinilhlorida. *Evrazijskij souz uchenyh. M. Moskva- № :1.-2 chast`*, pp.75-77. E-mail: info@euroasia-science.ru.