

В. М. ЕФИМОВ

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛУКОКСОВАНИЯ В ВЕРТИКАЛЬНЫХ РЕТОРТАХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КЕРОГЕНА

С целью выявить особенности и оценить эффективность полукоксования в вертикальных ретортах кускового сланца, бедного органической массой, нами, на основе опубликованных материалов, проанализирована работа американской газосжигательной реторты (процесс в которой по существу является подобием процесса «Парахо») и бразильской реторты «Петросикс». В анализе использованы также результаты изучения технологических свойств горючих сланцев месторождений Грин Ривер и Ирати [1].

Как известно, эти сланцы при нагревании практически не битуминизируются, что упрощает их термическую переработку и не ставит особых ограничений при выборе толщины слоя топлива в шахте полукоксования [2]. В слое большой толщины (до 5 м) создаются благоприятные условия для равномерного распределения теплоносителя и, как следствие, для хорошего теплообмена в шахте полукоксования. Этим обеспечивается ведение процесса при низких температурах парогазовой смеси на газосливе (60—80 °С), что способствует увеличению выхода смолы. Одновременно уменьшается унос пыли с парогазовой смесью — за счет как увеличения толщины слоя сланца, так и уменьшения объема парогазовой смеси. Из опыта переработки твердых топлив известно, что снижение температуры парогазовой смеси на газосливе является эффективным средством снижения уноса пыли из агрегатов [3].

В отличие от кукерсита, при термической переработке гринриверских и иратиских сланцев благодаря небольшой их влажности (не более 6 %), высокой механической (термомеханической) прочности и отсутствию битуминизации при нагревании можно использовать технологическое сырье с небольшой крупностью кусков, то есть с большой удельной поверхностью слоя. Как показано в работе [4], кусочки такого сланца при разложении керогена не измельчаются и сохраняют свою первоначальную форму.

Большая удельная поверхность слоя и низкие удельные затраты теплоты на процесс [1] позволяют также с высокой интенсивностью процесса перерабатывать сланец при довольно низких температурах теплоносителя (500—600 °С). Так, в газосжигательной реторте, где перерабатывается сланец класса 10—76 мм, напряжение сечения шахты полукоксования по сланцу достигает 1100 кг/(м<sup>2</sup>·ч) [5, 6], а в реторте «Петросикс», в которой используется сланец крупностью 6—70 мм, — 2900 кг/(м<sup>2</sup>·ч) [7]. При переработке же крупнокускового сланца-кукерсита (крупностью 25—125 мм), например, в генераторах с центральным вводом теплоносителя, указанная величина составляет лишь 400—500 кг/(м<sup>2</sup>·ч).

Возможность перерабатывать сланец при низких температурах теплоносителя очень важна в случае использования в процессе циркулирующего газового теплоносителя, который нагревается в металлических трубчатых теплообменниках. Ведь нагрев теплоносителя в подобных аппаратах до таких температур, как, например, 700—900 °С, — задача технически трудная, а возможно, и вообще нереальная для промышленного осуществления.

Переработка сланца в газосжигательной (пилотной) реторте, как это видно из таблиц 1 и 2, отличается высокой эффективностью. Специфические свойства гринриверского сланца обуславливают сравни-

Таблица 1

Основные показатели переработки сланца в вертикальных ретортах

Показатель	Газосжи- гательный метод	Реторта «Петросикс»
	Месторождение	
	Грин Ривер	Ирати
<b>Сланец</b>		
Влага рабочая, %	0,7	5,3
Содержание условной органической массы на сухой сланец (УОМ), %	15,7	17,9
Удельная теплота сгорания $Q_6^d$ , МДж/кг	5,90	6,03
Выход смолы в лабораторной реторте $T_{sk}^d$ , %	10,5	7,4
Выход смолы на УОМ, %	66,9	41,3
<b>Характеристика процесса</b>		
Пропускная способность реторты по сланцу, т/сут	5,4	1600
Температура парогазовой смеси в газосливе, °С	60	150
Выход на переработанный сланец:		
Смола, кг/т	98	56
Газ с газовым бензином*, м <sup>3</sup> /т	180	17
Твердый остаток, кг/т	807	833
Выход смолы от лабораторного, %	94,2	95,7
Удельная теплота сгорания:		
смолы $Q_6^d$ , МДж/кг	42,16	42,71
газа (высшая, с газовым бензином), МДж/м <sup>3</sup>	4,19	31,40
твердого остатка переработки $Q_6^d$ , МДж/кг	0,63	2,51

\* Все характеристики газов даны в статье для 20 °С и 101,3 кПа.

Таблица 2

Распределение потенциальной теплоты сланца между продуктами полукоксования

Показатель	Газосжигательный метод		Реторта «Петросикс»	
	МДж/кг	%	МДж/кг	%
Смола	4,13	70,5	2,39	42,0
Газ с газовым бензином	0,75	12,9	0,53	9,4
Всего перешло в полезные продукты (химический КПД)	4,88	83,4	2,92	51,4
Твердый остаток переработки	0,51	8,6	2,09	36,8
Удельные затраты теплоты на процесс (по разности)	0,46	8,0	0,69	11,8
Всего	5,85	100,0	5,70	100,0

тельно низкие удельные затраты теплоты на процесс и обеспечивают возможность перерабатывать сланец при довольно низких температурах как теплоносителя, поступающего в шахту полукоксования, так и парогазовой смеси на газосливе. С учетом же организации в нижней части реторты зоны охлаждения удельные затраты теплоты на переработку сланца в реторте составляют всего 0,5 МДж/кг при удельном расходе воздуха на процесс около 110 и обратного газа около 470 м<sup>3</sup>/т [5]. В случае сланца-кукерсита эти показатели составляют 1,4—1,7 МДж/кг, 350—400 и 600—800 м<sup>3</sup>/т соответственно.

Таблица 3

Состав газов полукоксования, %  
(по объему)

Показатель	Газосжига- тельный метод [9]	Реторта «Петросикс» [10]
CO <sub>2</sub>	} 27,5	3,00
H <sub>2</sub> S		26,41
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	1,2	6,13
O <sub>2</sub>	0,2	0,33
CO	4,3	1,71
H <sub>2</sub>	5,1	37,10
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	3,6	23,86
N <sub>2</sub>	58,1	1,46
Всего	100,0	100,0

Содержание кислорода в товарном газе (табл. 3) очень небольшое и не превышает 0,2 %. Мало в газе водорода (около 5 %), что свидетельствует о неглубоком пиролизе летучих продуктов при полукоксовании сланца в газосжигательной реторте. При удельном расходе обратного газа 420 м<sup>3</sup>/т температуру твердого остатка переработки удается снизить в зоне охлаждения с 500 до 74 °С [5]. Но следует полагать, что скорее всего такой конечной температуры достигают после охлаждения твердого остатка водой в системе гидрозолоудаления. По нашим приближенным расчетам, твердый остаток до контакта с водой можно охладить газом в лучшем случае лишь до 200 °С.

Необходимо также иметь в виду, что в газосжигательной реторте наряду с полукоксованием сланца происходит неглубокая газификация полукокса. Естественно, что если уже в самом полукоксе, в силу специфических свойств сланца, содержание углерода составляет всего около 3 %, то в твердом остатке переработки, даже при весьма неглубокой газификации полукокса, углерода остается менее 2 %. По данным [9], в твердом остатке, несмотря на хорошую организацию процесса, все же остается немного смолы — 0,1 %, а содержание диоксида углерода держится на уровне 16—17 %.

Довольно низкие удельные расходы теплоты на процесс [1] и, как следствие, малые удельные расходы воздуха, что очень важно для предотвращения поступления значительных количеств кислорода в реакционную зону [8], при переработке сланца в газосжигательной реторте обеспечивают возможность достичь высоких выходов смолы, приближающихся к лабораторным, а также высокого химического КПД процесса.

При переработке бразильского сланца в реторте «Петросикс» выгружаемый полукокс тоже охлаждается обратным газом, а температура парогазовой смеси на газосливе выше, чем в случае газосжигательной

реторты. Отличительной особенностью первой реторты является применение циркулирующего теплоносителя, который нагревается в металлическом трубчатом теплообменнике, установленном вне агрегата. Это несколько снижает химический КПД процесса, но зато обеспечивает при небольшом выходе возможность получать товарный газ с высокой удельной теплотой сгорания — 31,4 МДж/м<sup>3</sup>. Содержание кислорода в этом газе, как видно из табл. 3, небольшое — 0,3 %.

Выход смолы при полукоксовании сланца в реторте «Петросикс» составляет 6,7—6,9 % [6, 7, 11], или более 95 % от лабораторного. Такой выход достигается в основном за счет применения практически обескислороженного теплоносителя, с которым на тонну сланца в процесс вносится не более 0,1 м<sup>3</sup> кислорода [20], а вторичные пиролизические превращения летучих продуктов сравнительно неглубоки.

Высокая эффективность переработки иратиского сланца в реторте «Петросикс» объясняется еще и тем, что в этом сланце, хотя он и содержит всего 5 % влаги, почти отсутствуют карбонаты. Удельные затраты теплоты на процесс поэтому оказываются, как у гринриверского сланца, небольшими [1].

Химический КПД процесса полукоксования сланца в этой реторте довольно низкий (табл. 2). Причина главным образом в свойствах самого технологического сырья (значительная часть потенциальной теплоты остается в полукоксе и не используется). С целью получить необходимое тепло для полукоксования сланца в реторте «Петросикс» часть смолы (11 кг/т) сжигается в топочном устройстве теплообменника [12]. Поэтому для определения химического КПД выход товарной смолы нами принимается меньшим на сжигаемую часть (6,7 — 1,1 = 5,6 %). Действительно, такой выход смолы подтверждается и данными [7], где он принят на уровне 5,0—5,5 %.

## Заключение

Высокая эффективность работы газосжигательной реторты и реторты «Петросикс» в значительной степени объясняется технологическими свойствами перерабатываемых сланцев (гринриверского и иратиского). Основными факторами, положительно сказывающимися на процессе, являются: сравнительно низкие удельные затраты теплоты на разложение сланца, отсутствие битуминизации при нагревании, довольно высокая механическая и термомеханическая прочность и возможность использовать сланец с небольшой крупностью кусков.

Эти обстоятельства следует учитывать при сопоставлении особенностей конструктивного оформления того или иного процесса полукоксования кускового сланца, а также при переносе указанного опыта переработки на горючие сланцы других месторождений. Так как большая их часть относится к сланцам с низким содержанием органической массы, то опыт переработки гринриверского и иратиского сланца представляет практический интерес применительно ко многим месторождениям мира.

Несмотря на то что бедные сланцы США и Бразилии имеют ряд характерных свойств, некоторые особенности их полукоксования в вертикальных ретортах могут быть учтены и при переработке горючих сланцев, сравнительно богатых органической массой. Например, говоря о совершенствовании технологии полукоксования сланца-кукерсита в генераторах, основное внимание следует обратить на изыскание возможностей уменьшить удельные расходы воздуха на процесс за счет снижения температуры парогазовой смеси на газосливах ниже освоенного уровня, равного 200—220 °С, а также увеличить удельный расход обратного газа в зону охлаждения хотя бы

до 300 м<sup>3</sup>/т. Достигнутые при переработке сланца в генераторах удельные расходы обратного газа в зону охлаждения (100—150 м<sup>3</sup>/т) явно недостаточны для эффективного ведения процесса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ефимов В. М., Кундель Х. А. Технологические свойства горючих сланцев месторождений Грин Ривер и Ирати // Горючие сланцы. 1989. Т. 6, № 1. С. 37—43.
2. О технических возможностях и особенностях полукоксования бедных органической массой горючих сланцев / В. М. Ефимов, С. К. Дойлов, Х. Э. Раад, Р. А. Лепер // Проблемы полукоксования кускового горючего сланца: Тр. / НИИсланцев. 1978. Вып. 22. С. 52—73.
3. Рамбуш Н. Э. Газогенераторы. — М.; Л., 1933. С. 55.
4. Пат. 3281349 США, МКИ С 10 g 1/00. Separating and cracking of shale oil from oil shale.
5. Сонз Г. В., Руарк Дж. Р. Газосжигательный процесс Горного бюро США // Разработка и использование запасов горючих сланцев: Тр. 1-го Симп. ООН по разраб. и использ. запасов горючих сланцев, 26 авг.—4 сент. 1968 г. Таллинн. Таллинн, 1970. С. 294—302.
6. Эпик Э. Важнейшие опытные, промышленные и демонстрационные установки для переработки горючих сланцев // Изв. АН ЭССР. Хим. 1983. Т. 32, № 2. С. 81—97.
7. Oil shale technology in Brasil: 28th Nat. symp. . . ., Curitiba, Gan., 1982. — Depin, 1982.
8. Smith J. W., Johnson D. R. Mechanisms helping to heat oil-shale blocks // Symp. on oil shale, tar sands, and related materials production and utilization of synfuels, Aug. 29 — Sept. 3. San Francisco, 1976. P. 25—33.
9. Development of the Bureau of Mines gas-combustion oil-shale retorting process / Arthur Matzick, R. O. Dannenberg, J. R. Ruark et al. — Wash., 1966. P. 35. (Bureau of mines; Bull. 635).
10. Пат. 3887453 США, МКИ С 10 b 53/06. Process for obtaining oil, gas and byproducts from pyrobituminous shale or other solid materials impregnated with hydrocarbons.
11. Townley R. Brazilian oil-shale process gets its first U. S. application // Chem. Eng. 1985. V. 92, № 15. P. 12E—12H.
12. A survey of current technologies for production of oil from oil shale by surface retorting processes; their technical and economic readiness and requirements for further development. Science Applications. — Golden (Colorado), 1980.

Научно-исследовательский  
институт сланцев  
г. Кохтла-Ярве

Представил Т. А. Пурре

Поступила в редакцию

26.10.88

**SPECIFIC FEATURES OF SEMICOKING  
OF ORGANIC-POOR OIL SHALES IN VERTICAL RETORTS**

A study of operational characteristics of the oil shale retorts developed abroad indicates that the high efficiency the latter is achieved due mainly to the specific properties of the particular shale rock and highly efficient cooling of the spent shale in the lower part of the retort.

The following factors contribute to retorting: low specific heat (0,5—0,7 MJ/kg), no bituminization on heating, high mechanical and thermomechanical strength of the shale, and use of fine-grained oil shale.

These features enable maintenance of a very low temperature of the heat carrier gas injected into the retort (500—600 °C), as well as of the retort off-gas (60—80 °C). In the gas combustion retort, these temperature conditions combined with relatively large amounts of the recycle gas introduced into the cooling zone (about 400 m<sup>3</sup>/t) enable us to maintain a very low level of specific air consumption (100—110 m<sup>3</sup>/t). The Petrosix retort uses a recycled heat carrier gas heated in a tubular heat exchanger.

All this prevents the ingress of large quantities of oxygen into the retorting zone (together with the heat carrier gas less than 0.1 m<sup>3</sup> of oxygen is introduced per ton of oil shale to be retorted). This leads to a high shale oil yield similar to that of Fischer assay, providing also high efficiency of the process. The use of fine-grained oil shale (e. g. 6—70 mm for the Petrosix retort) of high thermomechanical strength allows high-efficiency processes to be developed (shale mass rate up to 3000 kg/(m<sup>2</sup>·h)).

Since most oil shales are organic-poor experience gained by applying different retorting techniques to processing Green River and Irati oil shales is of great practical importance.

Some features of these processes (methods ensuring low temperatures of the retort off-gas, arrangements for introducing large quantities of recycle gas into the cooling zone in the lower part of the retort, etc.) may also be useful in developing retorting systems for rich oil shales.

*Oil Shale Research Institute  
Kohtla-Järve*