

*В. М. ЕФИМОВ, Р. А. ЛЕЭПЕР, Х. А. КУНДЕЛЬ,
Ю. П. ЖУРАКОВСКИЙ*

ВОДОРАСТВОРИМАЯ СУЛЬФИДНАЯ СЕРА В ПОЛУКОКСЕ ПЕРЕРАБОТКИ КУКЕРСИТА В 1000-ТОННОМ ГЕНЕРАТОРЕ

В работе [1] показано, что наличие водорастворимого моносulfида в твердых остатках переработки сланца в генераторах зависит главным образом от степени диссоциации карбонатов, и установлено, что количество водорастворимой сульфидной серы (ВСС) в зольных остатках генераторов находится на уровне 0,10—0,15 %. Первые же исследования полукокса головного 1000-тонного генератора показали, что ВСС в нем в несколько раз меньше — около 0,05 %. Накоплен уже довольно большой материал по эксплуатации 1000-тонного генератора, который позволяет более подробно рассмотреть и обсудить проблему образования этой формы серы.

Нами обобщены результаты работы 1000-тонного генератора за 1981—1985 гг. Были рассмотрены пробеги со второго по десятый, когда остатки термической переработки исследовались достаточно подробно. Поскольку в дальнейшем агрегат эксплуатировался без заметных изменений технологии, не было особого смысла продолжать эти исследования в прежнем объеме.

Первый пробег, с 18 января по 26 марта 1981 г., был по сути дела горячей обкаткой оборудования, когда устранялись наиболее значительные дефекты в работе агрегата. Уже в первые годы эксплуатации были выявлены и устранены недостатки, обусловленные как отсутствием опыта проектирования и эксплуатации таких крупных агрегатов, так и некачественным выполнением строительно-монтажных работ. (Следует отметить, что по этой причине генератор в отдельные периоды работал неудовлетворительно; 3-й пробег, например, длился всего десять суток, поскольку из-за частичного разрушения горячего простенка агрегат пришлось остановить для ремонта.) В работе генератора совершенно четко можно выделить два технологических режима: переработка сланца с включенными боковыми топочными устройствами, как это предусматривается проектом, и без использования этих устройств.

Как видно из табл. 1, работа боковых топочных устройств способствует не только заметному снижению потерь смолы с выгружаемым полукоксом, но и уменьшению степени диссоциации карбонатов минеральной части сланца. Это объясняется скорее всего тем, что при отключении боковых топочных устройств возрастает тепловая нагрузка на центральную горячую камеру. При этом зона высоких температур в слое с горячей стороны камеры полукоксования расширяется, что, естественно, приводит к более полному разложению карбонатов. К тому же слой сланца, наиболее близкий к горячей решетке, оказывается излишне перегретым.

В случае отключенных боковых топочных устройств вследствие более полной диссоциации карбонатов содержание в полукоксе ВСС

Характеристика полукокса 1000-тонного генератора, оговоренного в 1981—1985 гг.

Период отбора проб	Пропускная способность генератора по сланду, т/сут	Количество отобранных проб	Содержание, %			ВСС	Остаточное количество смолы	Степень диссоциации карбонатов, %
			(CO ₂) _M	A ^d	C ^d			
Второй пробег								
30.05.81—20.10.81	809	90	19,10	68,50	11,10	1,99	0,10	3,68
VI	794	18	22,70	69,90	8,20	1,92	0,066	1,32
VII	834	17	22,16	70,55	7,72	1,80	0,056	1,00
VIII*	763	14	18,10	71,32	10,68	2,08	0,15	2,52
IX*	846	25	15,90	66,24	14,00	2,15	0,15	6,75
X*	806	16	17,84	65,79	13,93	1,98	0,12	5,39
Четвертый пробег								
15.01.82—10.05.82*	641	65	17,59	70,59	11,22	1,95	0,16	2,51
I	854	8	19,60	72,90	8,10	1,62	0,11	0,54
II	597	16	18,02	70,13	9,90	1,52	0,14	1,76
III	630	15	15,95	68,67	13,58	2,18	0,16	4,88
IV	628	26	18,14	72,19	11,07	2,27	0,18	1,83
Пятый пробег								
15.08.82—28.12.82	863	50	22,00	68,30	11,00	1,89	0,10	1,91
VIII	790	13	20,30	65,50	14,18	1,59	0,065	3,77
IX	941	8	19,84	68,75	11,75	1,90	0,054	0,39
X	1000	5	24,19	68,44	9,22	1,72	0,053	0,83
XI*	828	17	21,23	69,36	11,13	2,15	0,21	2,61
XII*	726	7	20,07	69,77	10,86	2,11	0,11	2,91
Шестой пробег								
3.02.83—3.04.83*	836	29	17,23	67,60	14,90	2,32	0,12	5,11
Седьмой пробег								
21.04.83—24.07.83	729	60	19,90	72,20	8,70	1,93	0,027	0,64
V	784	19	19,82	73,84	7,69	2,00	0,03	0,47
VI	682	11	19,62	70,78	8,90	1,81	0,02	1,11
VII	680	30	20,00	71,69	9,30	1,93	0,02	0,57

Таблица 1 (окончание)

Характеристика полукокса 1000-тонного генератора, отобранного в 1981—1985 гг.

Период отбора проб	Пропускная способность генератора по сланцу, т/сут	Количество отобранных проб	Содержание, %				BCC	Степень диссоциации карбонатов, %
			(CO ₂) ^d M	A ^d	C ^d	S ^d		
Восьмой пробег								
24.08.83—15.02.84								
IX	971	73	17,70	72,80	10,50	2,29	0,09	0,87
X	997	18	18,27	70,95	11,93	2,06	0,02	1,32
XI	1004	13	16,40	72,28	9,98	2,38	0,09	0,67
XII*	972	18	16,37	74,55	10,67	2,49	0,10	0,59
I*	906	10	17,78	75,36	8,66	2,32	0,18	0,53
II*	887	8	18,52	70,01	12,40	2,09	0,17	1,86
	887	6	22,63	69,90	9,73	2,07	0,11	1,35
Девятый пробег								
10.03.84—5.06.84								
III	850	52	21,76	70,00	8,40	2,06	0,042	0,88
IV	871	12	22,23	69,59	6,73	2,06	0,03	0,62
V	1012	20	22,92	68,91	7,83	2,06	0,016	0,27
	770	20	20,33	71,37	10,00	2,06	0,074	1,63
Десятый пробег								
24.09.84—9.06.85								
X	921	135	19,21	69,48	11,21	1,96	0,19	1,12
XI*	974	19	22,21	70,60	9,52	1,83	0,10	1,33
XII*	1030	18	22,04	68,93	9,65	1,90	0,11	0,59
I*	985	16	20,02	70,10	10,27	2,11	0,25	1,08
II*	1000	16	19,07	71,90	9,50	2,08	0,17	0,68
III*	1000	16	16,10	73,21	11,00	2,00	0,17	0,63
IV*	929	16	15,39	69,21	13,65	2,24	0,36	1,97
V*	902	18	19,48	65,12	13,27	1,78	0,20	1,92
VI*	778	12	18,73	66,27	15,12	1,75	0,15	0,87
	688	4	17,60	70,10	7,25	1,82	0,18	0,24
Среднее значение								
В том числе на режиме: проектное	850	554	19,18	69,98	10,84	2,02	0,122	1,93
не проектное*	874	241	20,39	70,84	9,46	1,99	0,053	1,03
	834	313	18,26	69,90	11,91	2,05	0,176	2,62
								38,8
								19,1
								28,1
								28,7
								25,1
								32,0

* С выключенными боковыми топочными устройствами — здесь и в таблицах 2 и 4.

повышается до 0,18 %. В то же время длительный опыт эксплуатации 1000-тонного генератора подтвердил результаты первых исследований: при переработке сланца на проектном технологическом режиме полукоксы содержат примерно 0,05 % ВСС.

Более подробные данные по содержанию ВСС приведены в табл. 2. Для 7-го и 9-го пробегов оно было наименьшим — 0,03—0,04 %. Среди проб, отобранных во время этих двух пробегов, оказалось самое большое число таких, в которых ВСС не было вообще. От других пробегов названные два отличались тем, что в зону охлаждения подавалось больше циркуляционного газа — до 10 тыс. м³/ч при удельном расходе на сланец 250—350 м³/т.

Таким образом, боковые топочные устройства 1000-тонных генераторов, наряду с дополнительным нагревом слоя сланца на холодной стороне камер полукоксования, способствуют также решению такой важной задачи, как уменьшение степени диссоциации карбонатов минеральной части сланца и, как следствие, — снижению содержания в полукоксе ВСС. Наш анализ работы генераторов с поперечным потоком теплоносителя показал, что на степень диссоциации карбонатов сланца в первую очередь влияет пропускная способность агрегатов (иначе говоря, длительность пребывания сланца в зоне высоких температур) и затем — удельный расход циркуляционного газа, подаваемого в зону охлаждения. По мере увеличения этих параметров степень диссоциации карбонатов понижается [2].

Таблица 2

Распределение отобранных проб полукокса 1000-тонного генератора по содержанию ВСС

Период отбора проб	Пределы содержания ВСС, %							
	0,00	0,01— 0,05	0,06— 0,10	0,11— 0,15	0,16— 0,20	0,21— 0,30	0,31— 0,40	0,41 0,50
Второй пробег								
30.05.81—20.10.81	—	23	25	31	5	3	1	2
VI	—	11	4	1	1	1	—	—
VII	—	9	6	2	—	—	—	—
VIII*	—	2	—	12	—	—	—	—
IX*	—	1	8	8	4	2	—	2
X*	—	—	7	8	—	—	1	—
Четвертый пробег								
15.01.82—10.05.82*	1	7	9	15	22	6	—	5
I	—	—	—	8	—	—	—	—
II	—	—	—	6	10	—	—	—
III	—	—	4	1	7	3	—	—
IV	1	7	5	—	5	3	—	5
Пятый пробег								
15.08.82—28.12.82	—	13	17	9	6	1	—	4
VIII	—	2	11	—	—	—	—	—
IX	—	7	—	—	—	—	—	1
X	—	3	1	1	—	—	—	—
XI*	—	—	3	5	5	1	—	3
XII*	—	1	2	3	1	—	—	—
Шестой пробег								
3.02.83—3.04.83*	—	7	9	1	5	5	1	1
Седьмой пробег								
21.04.83—24.07.83	20	30	5	4	1	—	—	—
V	6	8	2	3	—	—	—	—
VI	5	5	1	—	—	—	—	—
VII	9	17	2	1	1	—	—	—

Распределение отобранных проб полукокса 1000-тонного генератора по содержанию ВСС

Период отбора проб	Пределы содержания ВСС, %							
	0,00	0,01— 0,05	0,06— 0,10	0,11— 0,15	0,16— 0,20	0,21— 0,30	0,31— 0,40	0,41— 0,50
Восьмой пробег								
24.08.83—15.02.84	7	8	30	12	9	7	—	—
IX	7	6	5	—	—	—	—	—
X	—	—	13	—	—	—	—	—
XI	—	—	10	8	—	—	—	—
XII	—	—	—	4	—	6	—	—
I	—	—	—	—	7	1	—	—
II	—	2	2	—	2	—	—	—
Девятый пробег								
10.03.84—5.06.84	5	33	9	1	4	—	—	—
III	2	6	3	1	—	—	—	—
IV	3	17	—	—	—	—	—	—
V	—	10	6	—	4	—	—	—
Десятый пробег								
24.09.84—9.06.85	—	11	23	36	28	19	12	6
X	—	3	6	10	—	—	—	—
XI*	—	6	5	—	5	2	—	—
XII*	—	—	3	6	2	2	—	3
I*	—	2	—	4	6	—	4	—
II*	—	—	6	2	3	3	2	—
III*	—	—	—	—	5	8	—	3
IV*	—	—	3	3	6	—	6	—
V*	—	—	—	9	1	2	—	—
VI*	—	—	—	2	—	2	—	—
Всего	33	132	127	109	80	41	14	18
В том числе на режиме:								
проектном	32	104	70	27	6	1	—	1
распределение, %	13,3	43,2	29,0	11,2	2,5	0,4	—	0,4
не проектном*	1	28	57	82	74	40	14	17
распределение, %	0,3	8,9	18,2	26,3	23,6	12,8	4,5	5,4

Следовательно, можно ожидать, что одним из эффективных мероприятий, способствующих дальнейшему сокращению количества ВСС в полукоксе 1000-тонного генератора, станет увеличение его пропускной способности по сланцу. Это предположение удалось проверить — в течение одной недели пропускную способность генератора поддерживали на уровне 1100 т/сут. Как видно из табл. 3, в этом случае содержание в полукоксе ВСС и смолы действительно оказалось минимальным. Более того, содержание этой формы серы было таким же, как и при глубокой газификации полукокса на пилотном генераторе — 0,015 %.

Вообще же, как вытекает из обобщенных нами данных (табл. 3), на практике отсутствие водорастворимого моносульфида кальция в твердых остатках переработки сланца в генераторах достигается как при наличии в их нижней части полной газификации полукокса, так и при хорошей организации процесса полукоксования сланца при сравнительно малой диссоциации карбонатов — не выше уровня 20—25 %.

Это предположение подтверждает и большой опыт эксплуатации туннельных печей, в которых полукоксы не газифицировались, а диссоциации карбонатов практически не происходило. Тщательное исследование состава полукокса указанных печей выявило полное отсутствие в нем сульфида кальция — основной разновидности ВСС [3].

Характеристика твердых остатков термической деструкции сланца-кукерсита

Номер пробы, или дата отбора проб, или место отбора проб	Навеска сланца в лабораторной реторте, г	Пропускная способность ретортов по сланцевым бомбам, т/сут	Удельная теплота сгорания сланца по бомбе, МДж/кг	Содержание в твердых остатках переработки, %				Степень диссоциации карбонатов, %		
				(CO ₂) _M	A ^d	C ^d	S ^d		BCC	Остаточное количество смолы
Полукоксы лабораторной реторты										
Номер пробы по [1]:										
7	20	—	12,43	29,0	64,5	7,8	1,43	0,00	0,00	Диссоциация не происходит
7	50	—	12,43	28,2	64,7	7,6	1,36	0,00	0,00	
7	200	—	12,43	28,1	64,8	7,6	1,40	0,00	0,00	
12	50	—	13,65	26,2	64,7	8,6	1,33	0,00	0,00	
13	50	—	12,14	26,2	65,7	7,6	1,16	0,00	0,00	
13	200	—	12,14	26,3	66,8	8,5	1,18	0,00	0,00	
Среднее	—	—	12,54	27,3	65,2	7,9	1,31	0,00	0,00	
Зольный остаток пилотного генератора										
1961 г., 3—5 октября	—	0,427	12,43	5,8	91,6	1,2	1,97	—	0,00	85,2
1971 г., 26—27 апреля	—	0,623	12,35	6,7	88,0	1,9	2,23	0,04	0,00	83,6
27—28 апреля	—	0,752	12,43	8,5	86,3	2,4	2,23	0,01	0,00	79,2
15—16 ноября	—	0,467	12,89	7,7	89,6	0,8	2,98	0,02	0,00	79,5
16—17 ноября	—	0,445	13,61	10,2	86,2	0,6	2,64	0,02	0,00	71,0
17—18 ноября	—	0,642	12,64	4,4	90,4	0,5	2,71	0,00	0,00	88,9
1974 г., 19—20 апреля	—	0,418	13,52	2,5	95,9	0,6	2,50	0,00	0,00	92,9
Среднее	—	0,539	12,84	6,5	89,7	1,1	2,46	0,015	0,00	82,9
Зольный остаток промышленных генераторов										
ГТС-1-3, 1981 г., XI—XII	—	44	13,19	12,7	73,8	10,6	2,28	0,06	4,10	60,4
ГТС-4, 1981 г., XI—XII	—	60	”	16,1	76,3	7,6	2,43	0,03	1,30	51,5
ГТС-5, 1978 г., III	—	189	”	6,7	85,6	6,0	2,05	0,12	0,72	82,0
1981 г., XI—XII	—	187	”	9,4	81,0	7,1	1,80	0,16	3,00	73,3
1982 г., I—III	—	184	”	10,4	79,3	6,8	2,01	0,06	1,50	69,8
IV	—	185	”	11,0	82,3	4,6	1,72	0,04	1,15	69,2
V	—	195	”	13,4	79,1	5,2	1,87	0,08	1,15	61,1

Таблица 3 (окончание)

Характеристика твердых остатков термической деструкции сланца-кукерсита

Номер пробы, или дата отбора пробы, или место отбора пробы	Навеска сланца в лабора- торной репорте, г	Пропуск- ная способ- ность ге- нераторов сланца по ЦУ, т/сут	Удельная теплога- стораня бомбе, МДж/кг	Содержание в твердых остатках переработки, %					Степень диссо- циации карбо- натов, %	
				(CO ₂) ^d /M ^d	A ^d	C ^d	S ^d	BCC		Оста- точное количество смолы
Полукокс первого 1000-тонного генератора										
За 1981—1985 гг. (табл. 1)	—	850	13,8	19,18	69,18	10,84	2,02	0,122	1,93	28,7
В том числе с боковыми топочными устройствами:	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
включенными	—	874	„	20,39	70,84	9,46	1,99	0,053	1,03	25,1
выключенными	—	834	„	18,26	69,90	11,91	2,05	0,176	2,62	32,0
1984 г., периоды с повышенной пропускной способностью:										
24 апреля	—	1116	„	21,0	70,7	6,3	—	0,01	0,25	22,7
В том числе камера полукоксования:	—	—	„	—	—	—	—	—	—	—
левая	—	—	„	21,4	71,5	6,1	—	0,00	0,50	—
правая	—	—	„	20,7	70,0	6,6	—	0,02	0,00	—
25 апреля	—	1106	„	—	—	—	—	—	—	—
26 апреля	—	1142	„	21,0	71,1	7,7	—	0,02	0,20	23,2
В том числе камера полукоксования:	—	—	„	—	—	—	—	—	—	—
левая	—	—	13,8	20,7	70,3	8,8	—	0,02	0,40	—
правая	—	—	„	21,3	71,9	6,7	—	0,02	0,00	—
27 апреля	—	1114	„	—	—	—	—	—	—	—
28 апреля	—	1058	„	22,6	66,5	12,4	—	0,015	0,10	11,5
В том числе камера полукоксования:	—	—	„	—	—	—	—	—	—	—
левая	—	—	„	23,6	64,9	8,9	—	0,02	0,00	—
правая	—	—	„	21,7	68,1	10,4	—	0,01	0,20	—
Среднее	—	1107	„	21,6	69,5	7,9	—	0,015	0,18	19,3

С учетом того, что при полной газификации полукокса в промышленных генераторах нормальная их эксплуатация практически невозможна из-за интенсивного шлакования материала в газификаторе, основным направлением работ по снижению содержания в полукоксе 1000-тонных генераторов ВСС следует считать поиск путей уменьшения степени диссоциации карбонатов минеральной части при термической деструкции сланца. Как было показано выше, в этом отношении наиболее эффективны следующие мероприятия:

- ведение процесса переработки с включенными боковыми топочными устройствами;
- повышение пропускной способности генераторов;
- увеличение удельного расхода циркуляционного газа, подаваемого в зону охлаждения агрегата.

Диссоциация карбонатов кукурсита при его переработке в генераторах зависит, как известно из [4], и от концентрации диоксида углерода в газообразном теплоносителе (о чем можно судить по содержанию диоксида углерода в генераторном газе). При меньшей концентрации диссоциация карбонатов начинается при более низкой температуре и термолит их интенсифицируется. Поэтому для нормального протекания генераторного процесса очень важно поддерживать концентрацию диоксида углерода на сравнительно высоком уровне (например, 20—22 %). Как видно из табл. 4, для 1000-тонного генератора характерно как раз пониженное содержание диоксида углерода в генераторном газе — 15—17 %. Причем на составе генераторного газа работа боковых топочных устройств здесь не сказывается.

Возможной причиной пониженной концентрации диоксида углерода в генераторном газе 1000-тонного генератора является неудачная с точки зрения технологии сегрегация сланца по крупности кусков при загрузке его в агрегат. Известно, что такое изменение в составе газа характерно для случая, когда в зоне высоких температур, то есть на горячей стороне камеры полукоксования генераторов с поперечным потоком теплоносителя, концентрируются преимущественно крупные куски сланца. Из-за более медленного их прогрева какая-то часть диоксида углерода, образовавшегося при диссоциации карбонатов, успевает прореагировать с углеродом полукокса, и поэтому содержание диоксида углерода в газе уменьшается, а оксида углерода — возрастает [5].

Следовательно, еще одним возможным мероприятием, способствующим уменьшению диссоциации карбонатов за счет увеличения парциального давления диоксида углерода в газе, является регулирование сегрегации сланца в процессе его загрузки в генераторы — направление мелких фракций сланца преимущественно на горячую сторону камер полукоксования. Благодаря быстрому нагреву мелких частиц сланца карбонаты интенсивно разлагаются, а образующийся при этом диоксид углерода не успевает прореагировать с углеродом полукокса и удаляется с поверхности куска, увеличивая тем самым концентрацию в газе этого компонента и уменьшая концентрацию оксида углерода [5].

Эффективным мероприятием, обеспечивающим уменьшение содержания в твердом остатке ВСС, является, естественно, и окисление полукокса в генераторе. Как показали специальные исследования [6], для этого не обязательна глубокая газификация полукокса. Наличие в газовом теплоносителе более 5 % кислорода уже достаточно для окисления сульфидной серы до сульфатной. В работе также показано, что соединения кальция обладают высокой хемосорбционной способностью в температурном интервале 970—1270 К.

Таким образом, можно ожидать, что добавление небольших количеств воздуха (примерно 30—50 м³/т) к циркуляционному газу, посту-

Характеристика генераторного газа 1000-тонного генератора за 1981—1985 гг.

Период отбора проб	Объемная доля компонентов, %						Удельная теплота сгорания, МДж/м ³		Удельный выход газа, м ³ /т	
	CO ₂ + H ₂ S	C _n H _m	O ₂	H ₂	N ₂	CO	CH ₄	высшая		низшая
Второй пробег										
30.05.81—20.10.81	17,0	1,1	0,7	8,2	66,0	4,4	2,6	3,56	3,22	388
VI	17,3	1,0	0,6	8,9	65,0	4,3	2,9	3,60	3,26	347
VII	16,8	1,0	0,8	8,0	66,4	4,4	2,6	3,43	3,10	341
VIII*	17,0	1,1	0,7	8,7	66,0	3,8	2,7	3,60	3,26	410
IX*	17,1	1,5	0,7	7,2	66,7	4,3	2,5	3,60	3,31	398
X*	16,8	0,8	0,6	8,5	65,0	5,8	2,5	3,43	3,14	469
Четвертый пробег										
15.01.82—10.05.82*	17,7	0,9	0,8	7,5	65,6	4,4	3,1	3,52	3,22	389
I	19,0	1,0	0,2	7,3	64,8	4,6	3,1	3,56	3,26	433
II	17,8	0,9	0,8	7,3	65,2	4,7	3,3	3,64	3,31	575
III	18,2	0,9	0,5	7,4	66,2	4,0	2,8	3,35	3,06	348
IV	16,8	1,0	1,2	7,9	66,1	4,3	2,7	3,47	3,18	406
Пятый пробег										
15.08.82—28.12.82	17,2	0,9	0,7	8,0	65,4	4,6	3,2	3,64	3,31	466
VIII	17,0	0,9	0,8	7,6	66,0	4,4	3,3	3,64	3,31	368
IX	17,6	1,1	0,6	8,1	64,9	4,5	2,2	3,72	3,43	419
X	17,4	1,0	0,6	8,4	65,1	4,5	3,0	3,68	3,35	415
XI*	17,3	0,8	0,8	8,0	65,1	4,7	3,3	3,64	3,31	519
XII*	17,7	0,7	0,8	7,7	65,9	4,9	3,3	3,60	3,26	567
Шестой пробег										
3.02.83—3.04.83*	16,6	1,2	0,7	7,8	66,0	4,3	3,4	3,85	3,60	—
II	17,0	1,3	0,5	8,4	64,9	4,4	3,5	4,06	3,68	—
III	16,2	1,0	0,8	7,3	67,2	4,2	3,3	3,64	3,31	—
Седьмой пробег										
21.04.83—24.07.83	16,6	0,8	0,9	7,1	67,3	4,4	2,9	3,35	3,06	531
V	17,6	0,6	0,8	7,5	66,6	3,8	3,1	3,26	2,97	510
VI	16,7	0,8	1,0	7,3	67,1	4,5	2,6	3,22	2,93	539
VII	15,0	1,1	1,0	6	68,5	5,0	3,0	3,56	3,26	552

Характеристика генераторного газа 1000-тонного генератора за 1981—1985 гг.

Период отбора проб	Объемная доля компонентов, %						Удельная теплота сгорания, МДж/м ³		Удельный выход газа, м ³ /т	
	CO ₂ + H ₂ S	C _n H _m	O ₂	H ₂	N ₂	CO	CH ₄	высшая		низшая
Восьмой пробег										
24.08.83—15.02.84	16,5	1,0	0,6	7,6	66,8	4,8	2,7	3,52	3,22	—
IX	16,0	1,2	0,3	8,5	66,4	4,6	2,8	3,77	3,39	—
XI	17,3	0,9	0,5	7,5	66,2	4,9	2,7	3,35	3,10	372
XII*	16,1	0,9	0,7	8,0	67,2	4,2	2,9	3,47	3,18	348
I*	15,6	1,0	0,8	6,3	67,9	5,4	3,0	3,52	3,22	343
II*	15,7	1,2	0,6	7,4	67,1	5,2	2,8	3,68	3,35	—
Девятый пробег										
10.03.84—5.06.84	15,5	0,9	0,9	6,7	68,2	5,1	2,7	3,31	3,06	—
III	15,9	1,1	1,1	6,4	67,9	4,8	2,8	3,43	3,14	—
IV	15,1	0,8	0,8	7,3	67,3	5,9	2,8	3,43	3,18	—
V	15,6	1,0	0,9	6,5	68,9	4,5	2,6	3,14	2,93	—
Десятый пробег										
24.09.84—9.06.85	15,9	0,9	1,0	6,1	68,8	4,7	2,6	3,18	2,89	—
IX и X	16,1	1,0	0,9	5,8	68,9	4,7	2,6	3,22	2,97	421
XI*	15,4	0,9	0,9	6,1	69,2	4,9	2,6	3,18	2,93	406
XII*	16,4	0,8	0,9	6,8	67,7	4,8	2,6	3,22	2,93	445
I*	16,3	0,7	0,6	6,9	68,1	4,8	2,6	3,14	2,85	—
II*	15,5	0,9	0,9	6,0	69,2	4,8	2,7	3,22	2,97	418
III*	16,0	1,0	0,9	5,6	69,1	4,7	2,7	3,22	2,93	440
IV*	15,8	0,8	1,2	6,1	68,8	4,7	2,6	3,14	2,85	421
V*	15,8	0,8	1,0	5,8	69,3	4,7	2,6	3,06	2,81	—
VI*	16,8	0,8	1,6	5,8	67,7	5,0	2,3	2,93	2,68	—
Среднее	16,6	0,9	0,8	7,2	67,1	4,7	2,7	3,43	3,14	446
В том числе на режиме:										
проектном	16,6	0,9	0,8	7,5	67,1	4,6	2,5	3,43	3,14	422
не проектном*	16,6	0,9	0,8	7,1	67,1	4,7	2,8	3,43	3,14	463

пающему в зону охлаждения генераторов, также даст заметный эффект в плане уменьшения содержания в полукоксе водорастворимого моносульфида.

Еще несколько слов о температуре газового теплоносителя. При 600—650 °С интенсивное разложение карбонатов можно предотвратить, но для этого потребуются очень большие удельные (на сланец) расходы теплоносителя в процессе — примерно 1500 вместо обычных 1 тыс. м³/т. В случае 1000-тонных генераторов это составит 60—70 вместо 40—45 тыс. м³/ч. Однако такие большие объемы теплоносителя, вернее исходных его компонентов (воздуха и газа), невозможно ввести из-за резко возрастающего гидравлического сопротивления самого генератора и находящегося в нем слоя топлива. Поэтому одновременно со снижением уровня температуры теплоносителя до 600—650 °С необходимо существенно (в 1,5—2,0 раза) сократить количество подаваемого на переработку сланца. Иначе из-за недостатка теплоты для процесса неизбежно ухудшатся условия нагрева слоя сланца в шахте полукоксования, а содержание остаточной смолы в полукоксе достигнет 5—7 % [2].

При переработке зарубежных сланцев, например колорадских в США или сланцев месторождения Ирати в Бразилии, такой проблемы не возникает, поскольку удельные затраты теплоты на процесс там примерно в два раза меньше, чем в случае кукуерсита. Это позволяет даже при очень низких температурах теплоносителя (500—600 °С) использовать для процесса небольшие количества воздуха и газа — 500—600 м³/т [7].

Заключение

Длительный опыт эксплуатации первого 1000-тонного генератора подтверждает, что в промышленных условиях при переработке сланца в генераторах на режиме без газификации полукокса вполне реально получать твердый остаток переработки с небольшим содержанием водорастворимой сульфидной серы — не более 0,01—0,02 %. Непременное условие для этого — ведение переработки кукуерсита при неполном разложении карбонатов минеральной части — не более 20—25 %.

В случае 1000-тонных генераторов это условие может быть обеспечено включением в работу боковых топочных устройств, увеличением пропускной способности агрегатов до 1100 т/сут и организацией направленной сегрегации сланца по крупности кусков при загрузке его в генераторы (чтобы мелкие фракции концентрировались преимущественно на горячей стороне камер полукоксования). При этом желательно существенно увеличить поступление в зону охлаждения циркуляционного газа (пока удельный расход составляет 130—150 м³/т).

Уменьшению содержания водорастворимой сульфидной серы в выгружаемом из генераторов полукоксе должно способствовать и добавление к циркуляционному газу, направляемому в нижнюю часть агрегата на охлаждение твердого остатка, небольших количеств воздуха (30—50 м³/т). Следует ожидать, что сочетание всех рассмотренных выше мероприятий позволит полностью предотвратить образование в полукоксе 1000-тонных генераторов водорастворимого моносульфида кальция.

1. Ефимов В. М., Дойлов С. К., Лёзнер Р., Соо М. Возможности предотвращения образования водорастворимой сульфидной серы при переработке сланца в газогенераторах // Горючие сланцы. 1984. Т. 1, № 2. С. 179—187.
2. Ефимов В. М., Роокс И. Х., Пийк Э. Э. и др. К исследованию особенностей полукоксования сланца в газогенераторах с поперечным потоком теплоносителя // Процессы переработки и продукты термического разложения горючих сланцев : Тр. / НИИсланцев. 1975. Вып. 20. С. 40—58.
3. Торпан Б. К. О химическом составе полукокса горючих сланцев Эстонской ССР // Тр. Таллинн. политех. ин-та. 1974. № 210. С. 89—91.
4. Кундель Х. А., Полякова Т. Н., Петял Л. И. Количественный критерий для управления процессом термической диссоциации кальцита // Сланцевая пром-сть. 1985. № 10. С. 5—7.
5. Безмозгин Э. С. Влияние минеральной части на выход и состав газа при высокотемпературном разложении и газификации прибалтийских сланцев // Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки : Тр. / ВНИИПС. 1955. Вып. 3. С. 76—85.
6. Шпирт М. Я. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых. — М., 1986. С. 55.
7. Ефимов В. М. Особенности полукоксования в вертикальных ретортах горючих сланцев с низким содержанием керогена // Горючие сланцы. 1989. Т. 6, № 3. С. 305—310.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию
20.06.89

Научно-исследовательский
институт сланцев
г. Кохтла-Ярве

Производственное объединение
«Сланцехим» им. В. И. Ленина
г. Кохтла-Ярве

V. M. YEFIMOV, R. A. LÖOPER, H. A. KUNDEL,
Yu. P. ZHURAKOVSKY

WATER SOLUBLE SULFIDES IN THE SOLID RESIDUE FROM PROCESSING KUKERSITE IN 1,000 T/D GENERATORS

The content of water soluble sulfides in the spent shale from retorting kukersite in generators depends primarily on the decomposition of the carbonates present in the shale mineral part. In 1,000 t/d generators the decomposition of carbonates is strongly influenced by the operation of the retort side burners. If the generator is operated under the design conditions, i. e. with the side burners in operation, the degree of decomposition does not exceed 20—25 per cent, whereas the content of the sulfur present in spent shale as water soluble sulfides is as low as 0.04—0.06 per cent. But if the unit is operated with side burners shut down, the level of carbonates decomposition increases to 30—40 per cent, leading to an increase in the content of water soluble sulfides in the retorting residue (0.16—0.18 per cent).

The content of water soluble sulfides in spent shale depends also on the retort's throughput rate. Already its slight increase (to 1,100 tons per day of oil shale) under the design operating conditions results in the reduction of water soluble sulfide sulfur content in spent shale to a minimum of 0.01—0.02 per cent.

A substantial increase in the specific consumption of the recycle gas injected into the cooling zone (to 130—150 m³ per ton of shale) with some amount of air added (30—50 m³ per ton of shale) should also lead to a further reduction of water soluble sulfides concentration in the spent shale discharged from the retort. It is expected that the above measures enable us to completely avoid the formation of water soluble calcium monosulfide in spent shale.

Oil Shale Research Institute
Kohltla-Järve
Production Association "Slantsekhim"
Kohltla-Järve