

V. JEFIMOV, H. KUNDEL, S. DOILOV

## EINFLUß DER BEDINGUNGEN DER THERMISCHEN ZERSETZUNG VON KUKERSIT AUF DIE BILDUNG VON BENZ(a)PYREN

Die Erforschungen im Umweltschutzgebiet, die als Ergebnis für Praxis konkrete Ratschläge geben, wie das Geraten von schädlichen Substanzen in die Umwelt wesentlich zu vermindern, sind heutzutage sehr aktuell geworden, weil entsprechende Forderungen an die Industrie von Tag zu Tag strenger werden. Bei der Verarbeitung des Brennschiefers entsteht ebenfalls eine Reihe von gefährlichen Substanzen und besonders scharf berührt dieses Problem die harten Abfälle, die in großen Mengen in Aschenablagen lagern. Bisjetzt hat man Benz(a)pyren (BaP) als ein Indikator für die Anwesenheit der krebserregenden polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe betrachtet [1]. Der BaP-Gehalt in Aschenablagen darf das Naturniveau — 1—5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  [2] nicht übersteigen, weil die toxischen Substanzen durch die Verwitterung [2], Auswaschung und Herausblasen des dünnen Staubs von dort aus leicht in die Umwelt geraten können [3].

So ein niedriges Niveau des BaP-Gehalts kann durch die richtige Auswahl der Verarbeitungsbedingungen des Brennschiefers erreicht werden. Eine bestimmte Arbeit in dieser Richtung ist von uns schon gemacht worden und vorliegender Artikel ist ein Versuch unsere Forschungsergebnisse zu verallgemeinern.

Man muß sogleich hervorheben, daß beim Schwelen des Kukersits zum Unterschied von anderen Brennschiefern der Welt wesentlich mehr BaP entsteht [4, 5]. Dieser Unterschied ist mit den spezifischen Eigenschaften des Kukersits zu erklären, und zwar mit der Mehrzahl von thermisch instabilen Sauerstoffverbindungen unter Schwelprodukten, die den sekundären pyrolytischen Umsetzungen sehr geneigt sind, welche ihrerseits zum Entstehen von BaP führen. Für die Mehrheit der Schiefer der Welt ist so eine Frage fast ohne Bedeutung, weil die bei thermischer Verarbeitung meistens paraffinische und schwefelreiche Öle geben. Aus diesem Grunde gibt es verhältnismäßig wenig Publikationen über diese Probleme in der Fachliteratur der Welt.

Vordem im industriellen Maßstab den Einfluß von einigen Faktoren, zuallererst Qualität des technologischen Rohstoffes und dessen Verarbeitungsbedingungen auf die Bildung von BaP festzustellen, ist es zweckmäßig die unter laboratorischen Bedingungen zu untersuchen. Dabei werden auch kleinere Mengen des Schiefers gebraucht.

In [6] wurde gezeigt, daß das im Schwelkoks enthaltene BaP aus der organischen Substanz des Schiefers gebildet ist. Bei der Tieftemperaturzerersetzung des Schiefers (350—400 °C) wird die Hauptmenge von BaP gebildet, die eine Ausbeute von 6000  $\mu\text{g}$  auf das Kilogramm des festen Rückstandes erreichen kann. Bei der Endtemperatur 520 °C der Erhitzung des Schiefers in der Aluminiumretorte (Fischer-Retorte) geht BaP fast völlig in die Dampfphase über, wird dann als Bestandteil des Dampf-Gas-Gemisches aus dem Reaktionsvolumen hinausgeführt und

Tabelle 1. Charakteristik der Einsatzproben von Kukersit

Versuchsnummer	Ölschiefer mit verschiedenem Gehalt an organischer Substanz							Kerogen-70 (staubförmiger)	Verwitterter Ölschiefer aus dem Block E des Tagebaus "Sirgala"	Im Brand oxydierter Ölschiefer aus der Grube "Estonia"	Feuchter Ölschiefer (Versuch Nr. 4)
	1	2	3	4	5	6	7				
Feuchtigkeit der Probe, %	0,25	0,56	0,51	0,55	0,44	0,65	0,77	0,67	0,6	9,5	10
Gehalt in Trockensubstanz, %:											
Kohlendioxid (CO <sub>2</sub> ) <sup>d</sup>	22,0	20,8	18,0	18,7	19,5	8,8	5,0	21,9	12,8	18,7	
Asche A <sup>d</sup>	52,5	46,2	46,3	44,7	42,8	30,4	18,1	52,4	39,4	44,7	
Organische Substanz 100 - (CO <sub>2</sub> ) <sup>d</sup> - A <sup>d</sup>	25,5	33,0	35,7	36,6	37,7	60,8	76,9	25,7	47,8	36,6	
Gesamtschwefel S <sup>d</sup>	1,3	1,9	1,9	1,7	-	2,5	2,1	0,5	-	1,7	
Verbrennungswärme Q <sub>d</sub> <sup>d</sup> , MJ/kg	9,46	12,43	13,9	13,94	14,61	23,57	27,34	8,04	12,56	13,94	
Gehalt an BaP, µg/kg	-	-	7	-	-	26	-	-	8420	-	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Ölschiefer mit verschiedenem Gehalt an organischer Substanz						Kerogen-70 (staubförmiger)	Verwitterter Ölschiefer aus dem Block E des Tagebaus "Sirgala"	Im Brand oxydierter Ölschiefer aus der Grube "Estonia"	Feuchter Ölschiefer (Versuch Nr. 4)
	16,7	21,8	24,2	24,8	25,5	42,2				
Schmelzprodukte nach Fischer, %:										
Öl	16,7	21,8	24,2	24,8	25,5	42,2	13,1	5,2	24,3	
Wasser	1,1	2,4	1,7	1,5	-	2,1	2,0	4,5	2,8	
Schmelzkoks	77,7	70,2	67,8	68,4	-	45,4	80,2	79,6	66,9	
Gas und Verluste	4,5	5,6	6,3	5,4	-	10,3	4,7	10,7	6,0	
Ölausbeute, bez. auf organische Substanz, %	65,5	66,1	67,8	67,7	67,7	69,4	51,0	10,9	66,4	
Schmelzprodukte (in 200 g Al-Retorte), %:										
Öl	16,2	21,3	23,9	-	23,8	-	12,1	-	-	
Wasser	1,0	2,8	1,9	-	1,8	-	1,9	-	-	
Schmelzkoks	77,5	70,3	67,7	-	68,0	-	81,0	-	-	
Gas und Verluste	5,3	5,6	6,5	-	6,4	-	5,0	-	-	
Ölausbeute, bez. auf organische Substanz, %	63,5	64,5	66,9	-	63,1	-	47,1	-	-	



danach zusammen mit Öldämpfen kondensiert. Also entsteht BaP nicht nur im Laufe der tiefen pyrolytischen Umsetzungen der flüchtigen Stoffe bei Temperaturen oberhalb 700 °C, sondern auch durch unmittelbare thermische Zersetzung von Kerogen [3, 6]. Es ist nötig zu betonen, daß die Bildung von BaP in der Anfangsstufe der Thermolyse von Braun- und Steinkohlen ebenfalls festgestellt ist [7, 8]. Das gibt den Grund zu vermuten, daß der größte Teil von dem im festen Rückstande enthaltenen BaP in dem unzulänglich durchgeschwelten Schiefer vorhanden sein muß.

Beim Schwelen des Kukersits in der Aluminiumretorte wurde die Ausbeute an BaP im Bereich 34000—46000 µg auf das Kilogramm der organischer Substanz fixiert (Tab. 1 und 2) und etwas nimmt dieser Wert noch bei der Schieferaufbereitung zu. Für die Brennschiefer aus anderen Vorkommen ist diese Kennzahl wesentlich niedriger und liegt zwischen 5000—15000 µg/kg. Die Hauptmasse dieses Kanzerogens befindet sich im Schwelöl, im Schwelkoks hat man nur die Spuren gefunden und deshalb haben wir in unseren laboratorischen Versuchen der BaP-Gehalt im Öl als dessen Gesamtausbeute fixiert.

Es ist notwendig zu beachten, daß bei der Erhitzung des Brennschiefers in der Aluminiumretorte bis zu 520 °C die BaP-Menge im Schwelkoks in meisten Fällen bis zum Naturniveau wieder abnimmt. Falls die Endtemperaturen niedriger bleiben, wird der BaP-Gehalt im Schwelkoks entsprechend höher.

Aus Kerogenkonzentraten wird beim Schwelen in der Aluminiumretorte bemerklich weniger BaP gebildet als aus dem üblichen technologischen Schiefer (Tab.2). Das ist vermutlich mit folgender Tatsache zu erklären, daß im ersten Fall die flüchtigen Stoffe aus dem Reaktionsvolumen schneller evakuiert werden. Die niedrigen Ausbeuten an BaP beim Schwelen des feuchten Schiefers unter laboratorischen Bedingungen sind mit derselben Tatsache zu erklären. Die Verkürzung der Verweilzeit der flüchtigen Produkte in der Erhitzungszone führt ebenfalls zu bemerklicher Abnahme des BaP-Gehalts im gewonnenen Öl [9, 10]. Beim Schwelen des oxydierten Brennschiefers nimmt die Ausbeute an BaP auch wesentlich ab. Daraus folgt, daß beim Schwelen des Kukersits in industriellen Anlagen ein schnelles Evakuieren der flüchtigen Produkte aus dem Reaktionsvolumen gewährleistet sein muß um die Bildung von BaP zu vermindern. Im Falle anderer Schiefer ist das nicht so wichtig. Selbstverständlich sollte die Ausbeute an BaP beim Schwelen des Kukersits im Strom des gasförmigen Wärmeträgers niedriger sein als beim Schwelen in Retorten mit äußerer Wärmezufuhr.

Die laboratorischen Versuche im Strom des gasförmigen Wärmeträgers (als Wärmeträger wurde bis zu 500 °C erhitzter Stickstoff gebraucht) zeigten ungefähr vierfache Abnahme der BaP-Ausbeute im Vergleich mit den Versuchen in der Aluminiumretorte (Tab. 3) [11]. Dieses Ergebnis erlaubt uns zu vermuten, daß beim Schwelen in der Aluminiumretorte wenigstens dreiviertel von BaP im Laufe der Pyrolyse von flüchtigen Produkten entsteht, vermutlich aus Phenolen, da deren Gehalt im gewonnenen Öl ziemlich niedrig ist — 20—22 % statt 30 % beim Schwelen des Kukersits im Strom des gasförmigen Wärmeträgers.

Die in der Tabelle 3 gegebenen Daten beweisen, daß die tiefe Vergasung von Schwelkoks den Aschenrückstand gibt, der eine minimale Menge von BaP enthält, die mit dem Naturniveau ganz zu vergleichen ist (ein Versuch auf der kleinen Pilotanlage [12]). Also kann man obenangeführte Daten (Tab. 2 und 3) zusammenfassend sagen, daß ein unschädlicher fester Rückstand (sowohl BaP- als

Tabelle 3. Benz(a)pyrengehalt in Schwelprodukten des Kukersits,  
 gewonnen im Strom des gasförmigen Wärmeträgers

	Laboratorische Retorte mit quasiflüssiger Schicht. Ölschiefereinwaage 500 g	Pilotanlage, täglicher Durchsatz 417 kg des Ölschiefers
<b>Ölschiefer</b>		
Feuchtigkeit, %	1,8	5,1
Gehalt in Trockensubstanz, %:		
Kohlendioxid (CO <sub>2</sub> ) <sub>M</sub> <sup>d</sup>	18,7	20,8
Asche A <sup>d</sup>	46,8	47,6
Organische Substanz 100 - (CO <sub>2</sub> ) <sub>M</sub> <sup>d</sup> - A <sup>d</sup>	34,5	31,6
Gesamtschwefel S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	2,2	1,85
Verbrennungswärme Q <sub>i</sub> <sup>d</sup> , MJ/kg	13,06	12,43
Fischerausbeute an Öl T <sub>ak</sub> <sup>d</sup> , %	23,5	21,8
<b>Schieferöl</b>		
Ausbeute, %, bez.:		
auf trockenem Ölschiefer	20,3	21,7
auf Fischerausbeute	86,4	99,5
Dichte bei 20 °C, kg/m <sup>3</sup>	1036	987,7
Gesamtphenole, Gew.-%	29,5	26,1
Molmasse, M	302	250
Gehalt an BaP, µg/kg	16000	60000
<b>Fester Rückstand</b>		
Ausbeute bez. auf trockenem Ölschiefer, %	69,0	51,7
Gehalt in Trockensubstanz, %:		
Kohlendioxid (CO <sub>2</sub> ) <sub>M</sub> <sup>d</sup>	24,9	5,2
Asche A <sup>d</sup>	69,2	89,0
Kohlenstoff C <sup>d</sup>	5,0	1,0
Gesamtschwefel S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	2,1	2,2
Verbrennungswärme Q <sub>i</sub> <sup>d</sup> , MJ/kg	2,13	-
Gehalt an BaF, µg/kg	22,0	6,6
BaP-Ausbeute bez. auf trockenem Ölschiefer, µg/kg:		
im Öl	3248	13020
im Schwelkoks	15,2	3,4
In r e s a m t	3263,2	13023,4
Gesamtausbeute an BaP, bez. auf organische Substanz, µg/kg	9460	41213

Tabelle 4. Charakteristik der Schwelkokse mit verschiedener Korngröße

	Korngröße, mm				Ausgangs- probe
	> 40	40—25	25—13	< 13	
AG Kiviter, Kohtla-Järve GGS-6, 1000 t Retorte №1, 20.-29. März 1990					
Verteilung, bez. auf trockenen Schwelkoks, %	19,3	21,4	16,0	43,3	100,0
Feuchtigkeit, %	23,3	26,9	34,0	38,8	33,1
Gehalt in Trockensubstanz, %:					
Kohlendioxyd (CO <sub>2</sub> ) <sub>M</sub> <sup>d</sup>	26,0	24,5	18,9	13,5	18,8
Asche A <sup>d</sup>	66,0	69,6	72,9	75,3	71,6
Kohlenstoff C <sup>d</sup>	6,6	7,3	9,2	11,6	9,4
Gesamtschwefel S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	1,02	1,50	1,86	2,3	1,9
freies Calciumoxyd	0,2	0,5	0,5	0,6	0,5
Verbrennungswärme Q <sub>t</sub> <sup>d</sup> , MJ/kg	1,45	1,84	3,36	4,55	3,19
Gehalt an:					
Öl, %	0,2	0,2	0,9	1,5	0,7
wasserlöslichem Sulfidschwefel, %	fehlt	0,02	0,04	0,12	0,07
BaP, µg/kg	389	274	494	590	418
Ölschieferbetrieb "Slantsy", GGZ, 200-t Retorten, 10—12. April 1990					
Verteilung, bez. auf trockenen Schwelkoks, %	26,3	20,4	7,6	45,7	100,0
Feuchtigkeit, %	21,5	26,3	35,1	39,6	32,6
Gehalt in Trockensubstanz, %:					
Kohlendioxyd (CO <sub>2</sub> ) <sub>M</sub> <sup>d</sup>	26,1	22,0	13,8	10,7	17,0
Asche A <sup>d</sup>	66,1	67,9	71,8	75,5	70,9
Kohlenstoff C <sup>d</sup>	7,6	8,3	11,0	11,2	9,6
Gesamtschwefel S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	0,97	1,01	1,24	1,61	1,38
freies Calciumoxyd	0,3	0,8	1,5	2,7	1,6
Verbrennungswärme Q <sub>t</sub> <sup>d</sup> , MJ/kg	2,59	2,89	3,98	4,69	3,77
Gehalt an:					
Öl, %	2,4	2,2	3,6	3,7	3,3
wasserlöslichem Sulfidschwefel, %	fehlt	0,01	0,02	0,08	0,04
BaP, µg/kg	488	795	777	2150	853

auch wasserlöslicher Sulfidschwefel-frei [13]) nicht nur durch tiefe Vergasung des Schwelkokes im unteren Teil der Vertikalretorte, sondern auch als Ergebnis des richtig organisierten Schwelprozesses zu erreichen ist.

Die Forschung der Arbeit von industriellen Retorten hat gezeigt, daß die feinkörnigen Fraktionen von Schwelkoks mehr BaP (und auch wasserlöslichen Sulfidschwefel) enthalten als die grobkörnigen (Tab. 4) [14]. Das ist auch verständlich, weil die feinkörnigen Fraktionen mehr organische Substanz, den Ausgangsstoff für die Bildung dieses Kanzerogens, enthalten. Dabei wurde erwartungsgemäß eine gerade Abhängigkeit zwischen des BaP-Gehalts im Schwelkoks und der Ölmenge festgestellt. Es ist bekannt, daß das Verdunsten als Hauptmechanismus zum Entfernen von BaP aus dem Schwelkoks gilt. Um den BaP-Gehalt im festen Rückstand zu vermindern, wäre es zweckmäßig bei der Beschickung der Retorte die feinkörnigen Fraktionen vorzüglich in die Hochtemperaturzone zu leiten, d.h. an die heiße Seite der Schwelkammer der Retorte mit Querstrom des Wärmeträgers (man kann zum Beispiel zu diesem Zweck die Schrägoberflächen der Zwischenladevorrichtungen benutzen).

Der BaP-Gehalt im festen Rückstand der 1000-tonnigen Retorten schwankt im großen Bereich. Für unsere Bestimmungen wurden die Schwelkoksproben mit verschiedenem Ölgehalt genommen (Tab. 5) und dabei wurde eine gerade

Tabelle 5. Charakteristik des Schwelkokes aus 1000-t Retorten der Anlage GGS-6

	Datum der Probeentnahme			
	19. Oktober 1988	20.—29. März 1990	21.—30. Oktober 1987	
			ohne zusätzliche Erhitzung	nach zusätzlicher Erhitzung*
Täglicher Durchsatz, t	992	998	927	-
Gehalt an:				
Öl, %	1,02	0,70	0,0	0,0
BaP, µg/kg	840	418	122	11
Gehalt in Trockensubstanz, %:				
Kohlendioxyd (CO <sub>2</sub> ) <sub>M</sub> <sup>d</sup>	13,7	18,8	18,7	-
Asche A <sup>d</sup>	75,3	71,6	74,9	-
Kohlenstoff C <sup>d</sup>	10,1	9,4	8,7	-
Gesamtschwefel S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	2,37	1,9	2,37	-
darunter:				
Sulfatschwefel	-	0,37	0,38	-
Pyritschwefel	-	0,22	0,12	-
Gesamtsulfidschwefel	0,72	0,82	0,95	-
wasserlöslicher Sulfidschwefel	0,10	0,07	0,11	-
Verbrennungswärme Q <sub>v</sub> <sup>d</sup> , MJ/kg	3,89	3,18	3,26	-

\*Bis zu 520 °C in Fischer-Retorte.

Abhängigkeit zwischen BaP- und Öl-Gehalt der Proben festgestellt. Der Ölgehalt im Schwelkoks, erhalten unter projektierten Arbeitsbedingungen (Retorte mit eingeschalteten seitlichen Heizanlagen), übertrifft nicht 1 %, wobei die Menge an BaP 100—840  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ausmacht. Täglicher Durchsatz der Anlage schwankt im Bereich 930—1000 t, die Zufuhr der Rücklaufgase in die Abkühlungszone macht 4000—5000  $\text{m}^3/\text{h}$  aus (140—160  $\text{m}^3/\text{t}$ ). Falls die seitlichen Heizanlagen abgeschaltet werden, steigen sowohl BaP- als auch Öl-Gehalt im Schwelkoks.

Die Arbeit der ersten 1000-tonnigen Retorte hat gezeigt, daß sowohl Öl- als auch BaP-Gehalt im Schwelkoks abnehmen, wenn der tägliche Durchsatz bis zu 1000—1100 Tonnen und die Zufuhr der Rücklaufgase bis zu 10000—12000  $\text{m}^3/\text{h}$  (300—400  $\text{m}^3/\text{t}$ ) vergrößert werden. Wahrscheinlich werden dann die Ölprodukte sowohl aus den Mikroporen des Schwelkokses als auch aus deren Oberfläche schneller evakuiert, infolgedessen die sekundären pyrolytischen Prozesse, die eine zusätzliche Menge des BaP produzieren können, wesentlich unterdrückt werden.

Der BaP-Gehalt im Schwelöl ist als dessen Gesamtausbeute bei der thermischen Verarbeitung des Brennschiefers fixiert (Tab. 2). Beim Schwelen des Brennschiefers in Retorten entsteht die Hauptmenge dieses Kanzerogens in Heizanlagen und an heißer Zwischenwand im Strom des Wärmeträgers als ein Pyrolyseprodukt der in den Rücklaufgasen enthaltenen Ölprodukte. Je effektiver das Kondensationssystem arbeitet, desto niedriger ist der BaP-Gehalt im erhaltenen Öl [15]. Daraus folgt, daß das Öl aus den neugebauten 1000-tonnigen Retorten, die mit neuem Kondensationssystem ausgerüstet sind, voraussichtlich weniger BaP enthalten wird, als das Öl aus alten Anlagen, die schon 40—50 Jahre in Betrieb sind (Tab. 6). Diese neue Retorten haben auch andere Konstruktionsunterschiede (seitliche zusätzliche Heizanlagen, zwei Ladevorrichtungen für jede Schwelkammer u. s. w.), die wesentlich auf den BaP-Gehalt im festen Rückstand einwirken können.

Die entscheidende Rolle der Pyrolyse von flüchtigen Produkten bei thermischer Zersetzung des Brennschiefers geht ausdrucksvoll aus den in der Tabelle 6 gegebenen Daten hervor, wo auch entsprechende Kennzahlen für Tunnel- und Kammeröfen zugeführt sind. Diese Öfen sind schon längst außer Betrieb, dennoch können die Daten beim Vergleichen von tief- und hochtemperaturigen Zersetzungsprozessen von Interesse sein.

Die Versuche mit dem Gebrauch des völlig entölten Rücklaufgases könnten von großen praktischen Interesse sein, leider sind die im industriellen Maßstab nicht durchführbar. Unter laboratorischen Bedingungen kann man solche Versuche ziemlich wahrhaft realisieren. Um diese Idee zu verwirklichen, wurde ein heißes Modell der Schwelkammer der periodischen Wirkung mit Querstrom des Wärmeträgers in Maßstab 1:25 hergestellt. Die Versuche wurden in der stationären Schicht des Brennschiefers durchgeführt. Als Wärmeträger wurde im Rohrofen bis zu 500 °C vorgeheizter Stickstoff benutzt. Als Ausgangsstoff wurde der Brennschiefer mit folgender Charakteristik gebraucht: Korngröße 1—5 mm, Verbrennungswärme (kalorimetrische Bombe) — 15,32 MJ/kg und Feuchtigkeit  $W^a$  — 0,35 %. Der Stickstoff wurde aus dem Gasballon genommen und war deshalb natürlich ölfrei. Damit wurden die idealen Reaktionsbedingungen geschaffen. Das gewonnene Öl enthielt nur 15 mg BaP pro Kilogramm. Solche niedrige Ausbeute an BaP wurde auch an der laboratorischen Anlage mit quasiflüssiger Schicht erhalten (Tab. 3). Aller Wahrscheinlichkeit nach kann man solche BaP-Menge im Schwelöl als dessen minimales Niveau betrachten. Wenn es möglich wäre die sekundären pyrolytischen Prozesse in Beheizungsanlagen und in Schwelkammer vollkommen

Tabelle 6. Benz(a)pyrenhalt in Produkten, gewonnen bei der Verarbeitung des Kukersits in Anlagen der AG Kiviter

	GG5-5 mit Schwelkoksvergasung		GG5-6, ohne Schwelkoksvergasung und mit Gaszufuhr in die Abkühlungszone 140—160 m <sup>3</sup> /t		Tunnelöfen	Kammeröfen der Versuchsbatterie
	fehlen	eingeschaltet	abgeschaltet	-		
Die seitlichen Heizanlagen						
<b>Arbeitsbedingungen</b>						
Durchsatz, t/Tag	184	927	960	388	16	20
Temperatur des Wärmeträgers, °C	969	854	900	480—500	-	-
Temperatur an Heizzwischenwänden, °C	-	-	-	-	1310	1257
<b>Schwelöl</b>						
Ausbeute, % bez.: auf Ölschiefer	16,4	16,4	16,0	20,8	2,36	6,72
auf Fischerausbeute	74,0	74,0	72,3	94,1	11,4	31,4
Dichte bei 20 °C, kg/m <sup>3</sup>	1000	1013	1017	965	1110	1048
Gesamphenole, Gew.-%	28	23	-	22,3	14,7	24,5
Gehalt an BaP, µg/kg	80000	43800	56000	35000	1700000	1100000
<b>Fester Rückstand</b>						
Ausbeute, % bez. auf Ölschiefer	50,8	53,5	53,2	61,3	57,3	56,3
Gehalt in Trockensubstanz, %:						
Kohlendioxid (CO <sub>2</sub> ) <sub>M</sub> <sup>d</sup>	12,3	18,7	13,7	25,5	12,6	13,5

Tabelle 6 (Fortsetzung)

	GG-5 mit Schwelkoks- vergasung	GG-6, ohne Schwelkoksvergasung und mit Gaszufuhr in die Abkühlungszone 140—160 m <sup>3</sup> /t	Tunnelöfen	Kammeröfen der Versuchsbatterie
Asche A <sup>d</sup>	76,2	74,9	65,3	71,2
Kohlenstoff C <sup>d</sup>	8,9	8,9	7,4	16,2
Verbrennungswärme Q <sub>4</sub> <sup>d</sup> , MJ/kg	2,68	3,26	2,68	6,24
Gehalt an:				
Öl, %	2,4	fehlt	0,4	fehlt
BaP, µg/kg	500	122	900	2000-6000
BaP-Ausbeute, bez. auf trockenen Ölschiefer (in Zähler- µg/kg, in Nenner- %):				
im Öl	$\frac{14400}{98,1}$	$\frac{7884}{99,1}$	$\frac{8000}{92,9}$	$\frac{44030}{97,0}$
im festen Rückstand	$\frac{279}{1,9}$	$\frac{72}{0,9}$	$\frac{607}{7,1}$	$\frac{2476}{3,0}$
<b>I n s a m m t</b>	$\frac{14679}{100,0}$	$\frac{7956}{100,0}$	$\frac{8607}{100,0}$	$\frac{46548}{100,0}$
Dieselbe, bez. auf organische Substanz, µg/kg	40107	21738	23516	127180
		28210		228568

\*Charakteristik des verarbeiteten Ölschiefers: W<sup>r</sup> = 8,9 %; Gehalt in Trockensubstanz, %: (CO<sub>2</sub>)<sub>M</sub><sup>d</sup> = 17,6;  
A<sup>d</sup> = 45,8; organische Substanz — 36,6. Q<sub>4</sub><sup>d</sup> = 13,86 MJ/kg, T<sub>κ</sub><sup>d</sup> = 24,3 %.

auszuscheiden, könnte man auch im industriellen Maßstab solche niedrige BaP-Ausbeute bezüglich organischer Substanz (etwa 9 mg/kg) erreichen.

**Tabelle 7. Annähernde Bewertung der Bildungsquellen des Benz(a)pyrenes bei thermischer Verarbeitung des Ölschiefers in verschiedenen Anlagen (auf die organische Substanz des Schiefers gerechnet). In Zähler- mg/kg, in Nenner- %.**

Laboratorische und industrielle Anlagen	Gesamtmenge	Minimale Menge, die beim Schwelen des Ölschiefers entsteht*	Die Menge, die wegen Pyrolyse der Ölprodukte entsteht
Laboratorische Retorten mit äußerer Wärmezufuhr zu Prozess	$\frac{40}{100}$	$\frac{9}{22}$	$\frac{31}{78}$
Tunnelöfen	$\frac{23}{100}$	$\frac{9}{39}$	$\frac{14}{61}$
1000-t Retorten, etwa 10 Jahre in Betrieb	$\frac{25}{100}$	$\frac{9}{36}$	$\frac{16}{64}$
200-t Retorten, mehr als 40 Jahre in Betrieb	$\frac{40}{100}$	$\frac{9}{22}$	$\frac{31}{78}$
Kammeröfen			
Arbeitsbedingungen:			
"mild"	$\frac{127}{100}$	$\frac{9}{7}$	$\frac{118}{93}$
"hart"	$\frac{228}{100}$	$\frac{9}{4}$	$\frac{219}{96}$

\*Es ist angenommen, daß dieses Niveau beim Schwelen des Ölschiefers unter laboratorischen Bedingungen im Strom des ölfreien Gaswärmeträgers erreicht wird.

Das Zusammenfassen der Versuchsergebnisse ermöglicht uns einen annähernden Wert für die durchschnittliche Ausbeute an BaP, die wegen Pyrolyse der Ölprodukte entsteht, festzustellen. Diese Menge macht sowohl unter laboratorischen als auch industriellen Bedingungen mindestens 60—80 % aus der Gesamtmenge von Benz(a)pyren aus (15—30 mg/kg der organischen Substanz) (Tab. 7). Bei der Verarbeitung des Brennschiefers in Kammeröfen bei mittleren Temperaturen hat dieser Wert sogar 93—96 % erreicht (120—220 mg/kg).

### Schlußfolgerung

Im Verlaufe des Schwelprozesses sowohl unter laboratorischen Bedingungen in der Fischer-Retorte als auch in industriellen Anlagen wird aus Kukersit im Durchschnitt 20—40 mg BaP aus dem Kilogramm der organischen Substanz gebildet. Wenigstens 60—80 % von dieser Menge entsammt wegen Pyrolyse der Ölprodukte. (Als Beispiel kann man nochmals obenerwähnte Zahlen 93—96 % und 120—220 mg/kg abdrucken, die der Verarbeitung des Schiefers in Kammeröfen gehören).

Der BaP-Gehalt im Schwelöl hängt hauptsächlich von der Effektivität des Kondensationssystems der Retorte ab. Der Gehalt dieses Kanzerogens im festen Rückstand ist direkt von konstruktiven Eigenarten der Anlage und von Arbeitsbedingungen abhängig. Obwohl die Hauptmenge von BaP (> 95 %) im Öl erhalten ist, ist es äußerst notwendig solche Verarbeitungsbedingungen auszuarbeiten, die das Bleiben des BaP-Gehalts im festen Rückstand auf dem Naturniveau garantieren. Der BaP-Gehalt im festen Rückstand schwankt im großen Bereich — von 50 bis zu 840  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Als Hauptquelle für die Bildung des BaP ist der primäre Zerfall der organischen Substanz beim unvollendeten Schwelprozeß zu nennen, da in diesem Falle eine erhöhte Menge des Thermobitumens im Schwelkoks erhalten bleibt (d.h. zu viel unzulänglich abgeschwelten Schiefer im abgeladenen Rest). So eine Verschlechterung der Arbeitsbedingungen wird von der ungleichmäßigen Erhitzung der Brennschieferschicht im Schwelschacht und von uneffektiver Abkühlung des Kokses mit Rücklaufgas (falls im unteren Teil der Retorte eine Abkühlungszone gibt) verursacht. Man muß auch die Endtemperatur der Schwelkokserhitzung im Schwelschacht in Betracht ziehen. Mit gleichmäßiger Erhitzung der Schicht bis zu 520 °C wird die Abnahme des BaP-Gehalts im Schwelkoks bis auf Naturniveau erreicht. Daraus folgt, daß in erster Linie die gleichmäßige Erhitzung der Brennschieferschicht im Schwelschacht zu gewährleisten ist. Zu diesem Zweck dienen zum Beispiel: doppelseitige Erhitzung der Schicht, die Verdickung der Brennschieferschicht, garantierte gleichmäßige Verteilung des Brennschiefers beim Laden der Korngröße nach, die Steigerung der Leistung der Retorte u. s. w.

Die allerbesten Bedingungen für die gleichmäßige Verteilung des Wärmeträgers im Schwelschacht werden, wie es aus Praxis sichtbar ist, in Retorten mit Ringschwelkammer gewährleistet. Für mehr vollkommene Entfernung von BaP aus den Schwelkoksstücken muß aber neben gleichmäßiger Verteilung des Wärmeträgers noch das bessere Entfernen von BaP aus den feinkörnigen Fraktionen des Brennschiefers garantiert sein, weil die in Schwelkoks übergehend verhältnismäßig BaP-reich sind. Um das zu erreichen, wäre es nötig die feinkörnigen Fraktionen bei der Beschickung an die heiße Seite des Schwelschachtes zuzuführen und deren Verweilzeit in der hochtemperaturiger Zone möglichst verlängern. Für das Entfernen von BaP aus dem mikroporischen Rest wäre es günstig den Schwelprozeß bei erhöhten Temperaturen (z.B. 900—950 °C) des Wärmeträgers durchzuführen und dabei noch in der Abkühlungszone eine vergrößerte Rücklaufgasmenge zu benutzen (300—400  $\text{m}^3$  pro Tonne des Brennschiefers), was alles der Verkürzung der Verweilzeit des reagierenden Stroms in Poren dient.

Beim Schwelen des Schiefers in 1000-tonnigen Retorten unter projektierten Arbeitsbedingungen (eingeschaltete seitliche Heizanlagen, erhöhte Rücklaufgaszufuhr in die Abkühlungszone, ca. 1000  $\text{m}^3/\text{h}$ ) bleibt der BaP-Gehalt im Schwelkoks auf dem Niveau 50—150  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Wenn es in Zukunft gelingt, die Durchlaßfähigkeit der Retorten wesentlich zu erhöhen, die Verteilung des Brennschiefers bei Beschickung der Korngröße nach zu garantieren und dabei noch die feinkörnigen Fraktionen vorzüglich an die heiße Seite der Schwelkammer zuzuführen, wird dieses Niveau bestimmt herabgesetzt. Also es gibt die Möglichkeiten zur Verminderung den Gehalt des Schwelkokses an BaP in 1000-tonnigen Retorten ohne Schwelkoksvergasung. Dennoch weiß man, wie schwer es ist im industriellen Maßstab die projektierten Arbeitsbedingungen zu erreichen und unveränderlich zu verfolgen, weil die oft aus verschiedenen Gründen beeinflusst werden. Es wäre zweckmäßig die chemische

Wärme des Schwelkokses für den Prozeß auszunutzen, was von dem ökologischen Standpunkt auch richtig wäre und dabei noch das volle Ausnützen der organischen Substanz des Brennschiefers garantieren würde. Als eine entscheidende Lösung wird von uns entweder die zusätzliche völlige Verbrennung des Schwelkokses in Sondernanlagen oder die tiefe Schwelkoksvergasung im unteren Teil der Retorte vorgeschlagen (bis zum Kohlenstoff-Gehalt im Aschenrest nicht höher als 1—2 %). Um den BaP-Gehalt im Öl zu vermindern, wäre es zweckmäßig der vermittels innerer Gasverbrennung produzierte Wärmeträger gegen den im Wärmeaustauscher erhitzten Kreislaufwärmeträger auszutauschen. Die technischen Möglichkeiten um diese Ideen zu verwirklichen sind vorhanden und von uns auch schon in [16] behandelt worden.

## Dank

Die Autoren danken dem Estnischen Fonds der Wissenschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

**В. М. ЕФИМОВ, Х. А. КУНДЕЛЬ, С. К. ДОЙЛОВ**

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА НА ОБРАЗОВАНИЕ БЕНЗ(А)ПИРЕНА

### Резюме

При полукоксовании кукерсита, в отличие от подавляющего большинства других горючих сланцев мира, образуется повышенное количество бенз(а)пирена (BaП). Это объясняется специфическими свойствами кукерсита и в первую очередь — преобладанием в продуктах полукоксования термически нестабильных кислородных соединений, которые легко подвергаются вторичным пиролитическим превращениям с образованием BaП.

При полукоксовании в лабораторных ретортах Фишера и в промышленных агрегатах, в случае кукерсита BaП образуется 20—40 мг/кг (в расчете на органическое вещество сланца), а в случае сланцев других месторождений — лишь 5—15 мг/кг (таблицы 1 и 2). При этом 60—80 % образовавшегося BaП образуется за счет пиролиза смоляных продуктов, а источником остального BaП является, следовательно, органическое вещество сланца. При среднетемпературном коксовании кукерсита в камерных печах, эксплуатация которых прекращена, выход указанного канцерогена составлял 130—230 мг/кг, причем 93—96 % от этого количества давал пиролиз смоляных продуктов (таблицы 6 и 7).

При переработке сланца в вертикальных ретортах (генераторах) концентрация BaП в смоле зависит главным образом от количества смоляных продуктов в обратном газе, поступающем в топочные устройства и камеру для приготовления и распределения теплоносителя в реторте, где происходит глубокий пиролиз этих продуктов с образованием BaП. Поэтому с повышением эффективности работы конденсационной системы установок содержание BaП в смоле понижается. При использовании, например, в лабораторных установках, в качестве теплоносителя нагретого до 500 °С азота содержание BaП в смоле понижается с 80—120 до 15 мг/кг, а выход его на органическую массу сланца достигает примерно 10 мг/кг (табл. 3).

Основное количество образующегося при переработке сланца в ретортах BaП приходится на смолу (свыше 95 %). Несмотря на это изучение возможностей снижения уровня загрязнения BaП твердых остатков переработки крайне необходимо, поскольку концентрация указанного канцерогена в данном случае не должна превышать природный фон — 1—5 мкг/кг. Содержание BaП в твердом остатке переработки во многом зависит от конструктивных особенностей агрегата и технологии переработки сланца и колеблется в больших пределах — в основном от 50 до 840 мкг/кг. Причем главным источником образования BaП в твердом остатке переработки является первичный распад органического вещества сланца при незавершенном процессе его полукоксования, когда в полукоксе остается повышенное количество термобитума, т.е. при наличии в выгружаемом из реторты материале недостаточно отшвелеванного сланца.

Такое ухудшение состояния реторт происходит в основном тогда, когда нарушается равномерность нагрева слоя в шахте полукоксования и понижается эффективность охлаждения полукокса обратным газом (при наличии зоны охлаждения в нижней части реторты). Естественно, что в данном случае важно и то, до какой температуры удастся нагреть полукокк в шахте полукоксования. Так, если слой удастся равномерно нагреть до 520 °С, то содержание BaП в полукоксе будет практически на уровне природного фона.

Из изложенного следует, что для того, чтобы уменьшить содержание BaП в выгружаемом твердом остатке переработки, необходимо в первую очередь обеспечить равномерный нагрев слоя в шахте полукоксования реторт. Возможные пути этого: организовать двухсторонний его нагрев, увеличить толщину слоя, равномерно сегрегировать сланец по крупности кусков при загрузке в агрегат, увеличить пропускную способность по сланцу и т.д.

Как показала практика, наилучшие условия для равномерного распределения теплоносителя в шахте полукоксования обеспечиваются в ретортах с кольцевой камерой полукоксования. Но для более полного испарения BaП из кусков полукокса при переработке сланца в ретортах необходимо не только равномерно распределять теплоноситель в слое, но и создать благоприятные условия для удаления BaП из мелких фракций сланца, в полукоксе которых указанного канцероген содержится в наибольшем количестве (табл. 4). Для этого при загрузке сланца в агрегат мелкие фракции целесообразно направлять на горячую сторону шахты полукоксования (со стороны ввода в слой газового теплоносителя) и, по возможности, увеличить продолжительность их пребывания в зоне высоких температур.

Для интенсификации испарения BaП из кусков полукокса с микропористой структурой желательнее также перерабатывать сланец в ретортах при повышенных температурах теплоносителя (например, при 900—950 °С), а в зоне охлаждения использовать повышенное количество обратного газа (в расчете на сланец 300—400 м<sup>3</sup>/т), что способствует сокращению времени пребывания реагирующего потока в порах кускового материала.

При переработке сланца в 1000-тонных агрегатах на проектном технологическом режиме (при включенных в работу боковых топочных устройствах и повышенном расходе обратного газа в зону охлаждения — около 10 тыс. м<sup>3</sup>/ч) уровень содержания BaП в полукоксе составляет 50—150 мкг/кг (табл. 5). Если в дальнейшем удастся повысить пропускную способность реторт по сланцу, а также изменить характер сегрегации сланца при его загрузке в агрегат и направить мелкие фракции преимущественно на горячую сторону камер полукоксования, то указанный уровень загрязнения полукокса BaП несомненно будет понижен.

Таким образом, при переработке сланца в 1000-тонных агрегатах на режиме без газификации существуют возможности получать полукокк с пониженным содержанием BaП. Однако в промышленных условиях заданный проектный технологический режим переработки сланца трудно поддерживать на постоянном

уровне. По разным причинам имеют место отклонения от проектного режима. Поэтому с точки зрения экологии и тем более для лучшего использования органической части сланца при его полукоксовании целесообразно использовать для процесса химическое тепло полукоккса.

Радикальным решением было бы дожигание полукоккса в специальных установках или организация в нижней части реторт его глубокой газификации с доведением содержания углерода в зольном остатке до 1—2 %. Что же касается уменьшения концентрации BaП в смоле, то наибольшего эффекта следует ожидать в том случае, если отказаться от того, чтобы получать теплоноситель за счет сжигания газа в топочных устройствах реторт, и не применять для процесса циркуляционный теплоноситель, нагреваемый в теплообменнике. Технические возможности такой организации процесса имеются, и они рассмотрены в [16].

## SCHRIFTUM

1. *Боговский П. А.* Канцерогенное действие продуктов переработки эстонского сланца. — Таллинн, 1961.
2. *Ильницкий А. П., Мищенко В. С., Шабад Л. М.* Природные источники канцерогенных углеводородов // Канцерогенные вещества в окружающей среде. М., 1979. С. 25—28.
3. *Губергриц М. Я.* Защита среды от канцерогенных загрязнений при термической переработке твердых топлив // Химия тв. топлива. 1978. № 5. С. 24—29.
4. *Ефимов В. М., Кундель Х. А., Халевина Т. А.* Бенз(а)пирен в смолах полукоксования горючих сланцев различных месторождений // Горючие сланцы. 1986. Т. 3, № 2. С. 193—198. Benzo(a)pyrene in low-temperature carbonization oils from oil shales of various deposits: Summary // Oil Shale. 1986. Vol. 3. No. 2. P. 199.
5. *Ефимов В. М., Кундель Х. А., Серковская Г. С., Халевина Т. А.* Бенз(а)пирен в твердых остатках термической деструкции горючих сланцев // Там же. 1987. Т. 4. № 2. С. 176—179. Benzo(a)pyrene in retorted oil shale : Summary // Ibid. 1987. Vol. 4. No. 2. P. 180.
6. *Кундель Х. А., Ефимов В. М., Халевина Т. А.* Закономерности образования бенз(а)пирена при термической деструкции горючих сланцев // Там же. 1984. Т. 1. № 4. С. 408—413. Regularities of benzo(a)pyrene formation with thermal decomposition of oil shale: Summary // Ibid. 1984. Vol. 1. No. 4. P. 413.
7. *Казаков Е. И., Молчанова И. В.* О канцерогенности жидких продуктов пиролиза бурых углей // Химия тв. топлива. 1981. № 2. С. 66—69.
8. *Сухоруков Е. А., Харлампович Г. Д., Слышкина Т. В.* и др. О возможности снижения содержания 3,4-бензпирена в каменноугольных пеках // Кокс и химия. 1984. № 7. С. 36—38.
9. *Молчанова И. В., Казаков Е. И., Щипакова Л. Д.* Влияние времени пребывания летучих продуктов скоростного пиролиза бурого угля в зоне нагрева на их состав и свойства // Химия тв. топлива. 1974. № 2. С. 98—100.
10. *Кирей О. Н., Соловьева Л. И., Аманалиева С. Т.* О канцерогенности смол, получающихся при высокоскоростном пиролизе каменных углей // Там же. 1983. № 6. С. 67—69.
11. *Ефимов В. М., Дойлов С. К., Кундель Х. А., Петая Л. И.* О влиянии различных теплоносителей на выход и свойства продуктов полукоксования сланца-куксерита // Там же. 1984. № 2. С. 107—113.
12. *Ефимов В. М., Пийк Э. Э.* К характеристике сланцев некоторых месторождений // Там же. 1967. № 6. С. 65—72.
13. *Ефимов В. М., Дойлов С. К., Лёэпер Р., Соо М.* Возможности предотвращения образования водорастворимой сульфидной серы при переработке сланца в

- генераторах // Горючие сланцы. 1984. Т. 1. № 2. С. 179—187. On the possibility of preventing the formation of water-soluble sulfide sulfur at processing of oil shale in gas generators : Summary // Oil Shale. 1984. Vol. 1. No. 2. P. 188.
14. Ефимов В. М., Дойлов С. К. Влияние сегрегации сланца на эффективность его переработки в генераторах // Сланцевая промышленность. 1991. № 12. С. 2—5.
15. Ефимов В. М., Аранович Ю. В. О возможности снижения концентрации бенз(а)пирена в смолах сланцевых газогенераторов // Химия тв. топлива. 1981. № 3. С. 104—110.
16. Yefimov V., Rooks I., Nazinin N., Vakulov K. Experience of improving retort technology for processing large particle kukersite // Oil Shale. 1993. Vol. 10. No. 1. P. 3—14.

Institut für Ölschieferforschung  
Kohlla-Järve, Estland

Eingegangen am 03.08.1993

ситуацию, отражающую комплекс взаимосвязанных геологических и гидрогеологических процессов, происходящих в зоне разгрузки и накопления осадочных пород. В настоящее время в области исследования гидрогеологических процессов в осадочных породах широко применяются методы геофизики, в частности, сейсмический метод. Сейсмический метод позволяет изучать процессы, происходящие в осадочных породах, в том числе и процессы, связанные с разгрузкой и накоплением осадочных пород. В настоящее время в области исследования гидрогеологических процессов в осадочных породах широко применяются методы геофизики, в частности, сейсмический метод. Сейсмический метод позволяет изучать процессы, происходящие в осадочных породах, в том числе и процессы, связанные с разгрузкой и накоплением осадочных пород.

Специфические особенности массивного и трещиновато-пористых карбонатных пород связаны прежде всего с гетерогенностью такого рода пород, то есть с присутствием в породах карбонатной толщи

\* Опытный кусок предназначен для проведения опытно-исследовательских работ, результаты которых будут рассмотрены отдельно.