

МОДЕЛИРУЕМОСТЬ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ КУСКОВОГО СЛАНЦА В ВЕРТИКАЛЬНЫХ РЕТОРТАХ

PROCESS SIMULATION POSSIBILITIES OF LARGE-PARTICLE OIL SHALE THERMAL DECOMPOSITION IN VERTICAL RETORTS

В. М. ЕФИМОВ
С. К. ДОЙЛОВ

Институт сланцев
Таллиннского технического университета
ул. Ярвекюла, 12, Кохтла-Ярве
30328 Эстония

V. YEFIMOV
S. DOILOV

Institute of Oil Shale
at Tallinn Technical University
12 Järveküla St., Kohtla-Järve
30328 Estonia

According to good coincidence of the relationships for oil shale retorting in 1,000 tons-per-day retorts and experiments on "cold" and "hot" models of the retorting shafts of retorts with cross-current flow of the heat carrier gas, the commercial process can be well simulated and can be studied under laboratory conditions.

Введение

При создании новых агрегатов, особенно на стадии проектирования, в случаях, когда приходится использовать технические решения, не апробированные на практике, далеко не всегда существует возможность проверить их в опытно-промышленных или промышленных условиях. В такой ситуации единственный выход – проверить эффективность предлагаемых решений на «холодных» или «горячих» моделях того или иного процесса. Однако при таком подходе всегда остается сомнение в их моделируемости, особенно в наиболее ответственных случаях, и определенный риск при этом неизбежен.

В настоящей статье обобщен опыт проектирования 1000-тонных реторт, в ходе которого широко использовались «холодные» и «горячие» модели шахты полукоксования реторт с поперечным потоком теплоносителя (ППТ).

Основная часть

Принципиально новая конструкция реторты

При разработке конструкции 1000-тонной реторты для полукоксования кускового сланца было решено оформить шахту полукоксования принципиально по-новому, а именно сделать две параллельно (и вертикально) расположенные камеры полукоксования и готовить теплоноситель в центральной камере, расположенной между ними.

Вследствие этого при выборе оптимальной высоты 1000-тонной реторты встал вопрос о целесообразности проверки возможности одновременно перерабатывать сланец в двух параллельно расположенных камерах полукоксования, поскольку в мировой практике опыта эксплуатации таких агрегатов не имеется. Правда, в технической литературе еще в 20-х годах упоминалось о печах Лимберга для полукоксования кускового торфа [1], а кроме того, существует немецкий патент на реторты с двумя камерами полукоксования [2].

От экспериментов по переработке сланца в двух параллельно расположенных камерах полукоксования в габаритах 200-тонных реторт с ППТ пришлось отказаться. Ведь в этом случае толщина слоя в одной камере полукоксования достигла бы самое большее 0,5 м. При столь малой толщине пылеудерживающая способность слоя была бы очень низкой, и результатом стали бы интенсивный вынос пыли с парогазовой смесью из слоя и забивание отложениями холодных решеток, расположенных в камерах полукоксования со стороны отвода газового потока из слоя (с холодной стороны) и камер для сбора и отвода парогазовой смеси (холодных камер). Заранее можно было предсказать отрицательные результаты и неправильные выводы о работоспособности новой конструкции реторты, что поставило бы под сомнение целесообразность создания 1000-тонных реторт.

В настоящее время, когда 1000-тонные реторты успешно эксплуатируются уже много лет, можно с удовлетворением отметить, что такой отказ от был вполне оправдан.

Новое разгрузочное устройство

Две параллельно расположенные камеры полукоксования нуждались в совершенно новом разгрузочном устройстве, которое могло бы обеспечить выгрузку материала из двух камер с относительно большим гидрозатвором – примерно 1000 мм вод. ст. Такое устройство экстракторного типа было разработано конструкторами АС «Кивитер» под руководством Н. А. Назинина. Сперва оно было испытано на небольшой «холодной» модели, а затем отрабатывалось в промышленных условиях сначала на реторте с пропускной способностью по сланцу 60 т/сут, а в дальнейшем на 200-тонной [5].

«Холодная» модель шахты полукоксования

При проектировании 1000-тонных реторт целый ряд новых технических решений, которые не могли быть проверены в промышленных условиях, проверялись на «холодной» модели шахты полукоксования реторты с ППТ, имевшей линейные размеры в 35–40 раз меньше фактических. Её описание и методика проведения опытов приведены в [4, 5]. В первую очередь на «холодной» модели изучали возможность и эффективность конструктивных особенностей 1000-тонных реторт: использование двух загрузочных устройств для загрузки сланцем одной камеры полукоксования, расположение газоотводов в нижней части холодных камер, изменение характера сегрегации сланца по крупности кусков при его загрузке в реторту, изменение объема холодных камер и толщины слоя в камерах полукоксования, а также другие технические решения. Правда, в ходе этих работ не было возможности учитывать температурный фактор.

Нужно отметить, что экспериментальные результаты, полученные на «холодной» модели шахты полукоксования реторты с ППТ, хорошо совпадают с данными промышленной эксплуатации 1000-тонных реторт.

Использование двух загрузочных устройств

В экспериментах на «холодной» модели было установлено, что в том случае, когда сланец загружается в камеры полукоксования с помощью двух загрузочных устройств вместо одного, благодаря более равномерному распределению теплоносителя в слое шахты полукоксования унос пыли с воздушным потоком возрастает примерно в два раза [5].

Судя по выходу фусов, по сравнению с ретортами ГГС-5 (при использовании для загрузки сланцем камеры полукоксования одного загрузочного устройства) в промышленных условиях на 1000-тонных ретортах унос пыли с парогазовой смесью действительно возрос примерно в два раза (на ГГС-5 выход фусов в расчете на сланец составляет 1,2 %, а на 1000-тонных ретортах – около 3,0 %).

Снижение уноса пыли

Поскольку на «холодной» модели шахты полукоксования было установлено, что при использовании двух загрузочных устройств вместо одного унос пыли заметно возрастает, естественно, возникла необходимость на этой же модели найти такие технические решения, которые способствовали бы его снижению. В данном случае отказ от двух загрузочных устройств был нецелесообразным, так как они обеспечивают удовлетворительное распределение теплоносителя в слое, что очень важно при создании крупногабаритных агрегатов.

Выполненные на «холодной» модели исследования показали, что уменьшить унос пыли с парогазовой смесью из 1000-тонных реторт с ППТ можно, если [6]:

- расположить газоотводы в нижней части холодных камер;
- при загрузке в реторту направлять мелкие фракции сланца преимущественно на горячую сторону камер полукоксования;
- увеличить объем холодных камер;
- увеличить толщину слоя в камерах полукоксования.

Из этих мероприятий в промышленных условиях на 1000-тонной реторте подтверждена эффективность расположения газоотводов в нижней части холодных камер. Результаты испытаний на «холодной» модели в дальнейшем полностью подтвердились: судя по уменьшению выхода фусов, унос пыли с парогазовой смесью сократился примерно вдвое [7]. Как уже отмечалось выше, на 1000-тонной реторте ГГС-5 при отводе парогазовой смеси только через верхние газоотводы выход фусов в расчете на сланец составлял около 3,0 %, а после подключения нижних газоотводов – 1,2–1,5 %.

Изменение характера сегрегации сланца при загрузке

В промышленных условиях успешно испытаны и изменения характера сегрегации сланца при загрузке в 1000-тонную реторту № 2 на ГГС-6. В промежуточных загрузочных коробках этой реторты с холодной стороны камер полукоксования были установлены наклонные поверхности-сегрегаторы, что позволило при загрузке направить крупные куски сланца на холодную сторону камер полукоксования и переместить поток мелкого сланца ближе к горячей стороне этих камер.

Здесь следует подчеркнуть, что источник всех нарушений технологического режима в ретортах любой конструкции – это мелкие фракции загружаемого сланца: имея сравнительно большое содержание органической массы, они легко битуминизируются (в то время как крупные куски сланца с пониженным содержанием органической массы практически не битуминизируются).

Поэтому если направлять мелкие фракции сланца к горячей стороне камер полукоксования, а крупные его куски – к их холодной стороне (при этом дополнительные боковые топочные устройства должны быть включены в работу), то эти мелкие фракции будут быстро проходить стадию битуминизации и их наличие практически не отразится негативно на технологическом режиме переработки сланца в 1000-тонных ретортах. Крупные же куски сланца, находящиеся на холодной стороне камер полукоксования, будут хорошо чистить холодные решетки [8].

На 1000-тонной реторте № 2 на ГГС-6 такие сегрегаторы были установлены в конце 1996 года. Длительная практика их испытаний показала, что холодные решетки действительно стали забиваться меньше. Обычный межремонтный пробег 1000-тонных реторт составляет 5-6 месяцев. В июне 1998 года реторту № 2 на ГГС-6 остановили на шестом месяце работы, хотя, по утверждениям цехового персонала,

она могла проработать еще 2-3 месяца. В октябре 1998 года была остановлена и реторта № 1. К сожалению, из-за неконкурентоспособности сланцевой смолы на мировом рынке работа ГГС-6 была полностью прекращена.

Опыт моделирования на 1000-тонных ретортах использования двух загрузочных устройств на одной камере полукоксования, нижних газоотводов в холодных камерах и изменения характера сегрегации сланца при его загрузке в реторты, дает основание полагать, что и другие закономерности, выявленные на «холодной» модели, также будут моделироваться в промышленных условиях.

Увеличение толщины слоя в камере полукоксования

Испытания на «холодной» модели шахты полукоксования реторты с ППТ также показали, что при всех прочих практически одинаковых условиях увеличение толщины слоя в камере полукоксования с 40 до 68 мм (что моделирует толщину слоя в камере полукоксования промышленных реторт 1,0 и 1,7 м соответственно) приводит к примерно трехкратному сокращению уноса пыли с воздушным потоком [6].

Результаты промышленной эксплуатации реторт с ППТ RAS «Ээсти Кивитер» хорошо подтверждают эту закономерность. Следует отметить, что в то время там перерабатывали сравнительно бедный сланец с теплотой сгорания по бомбе 9,5–10,0 МДж/кг (2300–2400 ккал/кг). Это не помешало увеличить толщину слоя в камере полукоксования. При её увеличении с 1,0 до 1,5 м в верхней половине камеры и до 1,8 м в нижней унос пыли с парогазовой смесью из реторт, судя по уменьшению количества механических примесей в тяжелой смоле барилетного цикла (с 15–17 до 3–4 %), сократился в 4–5 раз [9], т.е. даже больше, чем на «холодной» модели. Однако здесь следует иметь в виду, что увеличение толщины слоя в камере полукоксования реторт и улучшение вследствие этого условий теплообмена в слое одновременно позволило заметно понизить и температуру парогазовой смеси в газоотводах – в среднем с 220 до 150 °С, что стало дополнительным эффективным средством для уменьшения уноса пыли с парогазовой смесью [6].

Как известно, увеличению толщины слоя в камере полукоксования реторт с ППТ препятствует битуминизация сланца при нагревании [10]. Однако негативное влияние этой особенности кукурсита можно уменьшить, если повысить скорость его нагрева в камере полукоксования, направив мелкие фракции преимущественно на её горячую сторону.

В таких условиях, вследствие понижения гидравлического сопротивления слоя в камерах полукоксования (в результате хорошего прогрева мелких фракций на горячей стороне этих камер) можно увеличить толщину слоя в камерах полукоксования 1000-тонных реторт, что очень важно для уменьшения уноса пыли с парогазовой

смесью и улучшения равномерности распределения теплоносителя в слое [8].

«Горячая» модель шахты полукоксования

Естественно, некоторые закономерности ретортного процесса на «холодных» моделях проверить просто невозможно. Поэтому нами была изготовлена «горячая» модель шахты полукоксования реторты с ППТ в масштабе 1 : 25 – модель периодического действия, в которой испытания проводились в стационарном слое. В качестве теплоносителя использовался азот, нагретый в трубчатой печи до 500 °С. Характеристика испытанного сланца и полученного полукокса приведены в Табл. 1.

Выход твердого остатка переработки

Обычно выход твердого остатка переработки при термической деструкции сланца определяется по соотношению зольности сланца и твердого остатка переработки. Судя по данным Табл. 1, в расчете на сухой сланец этот выход должен был бы составить $(44,38 : 65,32) \times 100 = 67,94 \%$. На самом же деле, по непосредственным замерам он составил $(224,87 : 350,0) \times 100 = 64,25 \%$, т.е. расчетный выход полукокса не совпадает с непосредственными замерами.

Удовлетворительное совпадение результатов получается лишь в том случае, если брать при расчетах исправленную зольность сланца, значение которой получают исходя из истинного содержания в нем органической массы [11]. Для сланца в этом случае зольность составит $100 - 15,78 - 39,84 \times 1,057 = 42,11 \%$. Тогда расчетный выход полукокса будет равным $(42,11 : 65,32) \times 100 = 64,47 \%$ (по непосредственным определениям – 64,25 %).

Образование бенз(а)пирена

На «горячей» модели шахты полукоксования реторты с ППТ удалось получить и дополнительную информацию об образовании бенз(а)пирена (БаП). Как известно [12], основное количество БаП образуется в топочных устройствах и горячей камере реторты, где происходит сжигание и дожигание газа при получении теплоносителя процесса. Часть содержащихся в обратном газе смоляных продуктов сгорает, а часть подвергается глубокому пиролизу с образованием БаП (Табл. 2).

Поэтому чем эффективнее работает конденсационная система ретортной установки, тем меньше БаП образуется при переработке сланца в вертикальных ретортах и, следовательно, тем ниже содержание этого канцерогена в смоле.

Таблица 1. Характеристика испытанного на горячей модели шахты полукokesования сланца и полученного при этом полукокса
 Table 1. Characteristics of Oil Shale Processed on the "Hot" Semicoking Shaft Model and Semicoke Obtained

Класс крупности, мм	Фракционный состав, %	Влага аналитическая, %	Содержание на сухое вещество, %				Удельная теплота сгорания по бомбе Q_d^d , МДж/кг	Выход смолы по Фишеру $T_{f,sk}$, %
			$(CO_2)^d$, М	A^d	UOM^d	S^d		
Испытанный сланец								
5,0-2,8	35,8	0,41	17,25	44,85	37,90	2,11	14,23	25,00
2,8-2,0	35,5	0,48	14,31	42,38	43,31	2,08	16,45	28,92
2,0-1,0	21,3	0,41	16,34	44,30	39,36	2,22	15,07	26,48
1,0-0,5	1,1	0,38	17,14	44,62	38,24	2,18	14,57	25,59
0,5-0,16	3,4	0,39	18,05	45,37	36,58	2,14	14,11	24,78
<0,16	2,9	0,55	12,18	41,46	46,36	2,01	17,63	30,99
Суммарная проба	100,0	0,35	15,78	44,38	39,84	2,1	15,32	26,92
Полученный полукокс								
5,0-2,8	36,4	-	21,68	65,74	10,78	1,97	4,10	-
2,8-2,0	30,4	-	20,51	65,17	11,54	2,45	4,81	-
2,0-1,0	22,7	-	21,86	65,81	10,72	2,38	4,19	-
1,0-0,5	3,8	-	22,63	63,15	12,03	2,12	4,83	-
0,5-0,16	3,8	-	23,34	62,74	11,15	2,05	4,16	-
<0,16	2,9	-	17,43	64,10	16,00	2,45	6,38	-
Суммарная проба	100,0	0,61	21,34	65,32	11,20	2,24	4,44	0,7

Таблица 2. Характеристика узких фракций ретортной смолы и пиролизатов [12]

Table 2. Characterization of the Fractions of Retort Oil and Pyrolysis Products

Показатель	Пределы кипения фракций, °С				
	до 200	200–250	250–300	300–350	Свыше 350
Исходные фракции					
Выход фракции на исходную смолу, масс. %	2,6	4,6	8,7	13,9	70,2
Плотность при 20 °С, кг/м ³	852,4	894,3	936,6	1004,8	–
Теплота сгорания по бомбе, кДж/кг	43170	43000	41530	39480	39190
Содержание серы, %	1,17	1,02	0,80	0,65	0,52
Содержание бенз(а)пирена, мг/кг	Не обнаружен				
Навеска для испытания, г	0,8524	0,8943	0,9366	1,0048	–
Пиролизаты					
Выход пиролизата, %	16,4	84,2	50,2	94,8	–
Содержание бенз(а)пирена, мг/кг:					
в пиролизате	5251	1459	3016	1560	–
в пересчете на исходную фракцию пиролизата	865	1216	1520	1482	–

Использование для процесса обессмоленного обратного газа

Практический интерес представляло бы испытать реторту, используя для процесса совершенно обессмоленный обратный газ. Естественно, такое невозможно в промышленных условиях, однако легко осуществимо на «горячей» модели шахты полукоксования вертикальной реторты: ведь применяемый в качестве газового теплоносителя азот из баллонов не содержит смоляных продуктов, что дает возможность смоделировать идеальные для данного случая условия.

Соответствующие испытания показали, что при использовании для процесса обессмоленного обратного газа содержание БаП в смоле полукоксования действительно можно было бы существенно понизить – с 80–120 до 15 мг/кг [13].

Закключение

1. С начала 1993 года, когда на 1000-тонной реторте ГГС-5 были включены не только два верхних, но и два нижних газоотвода, унос пыли, судя по выходу фусов, уменьшился примерно в два раза (при работе только верхних газоотводов он составлял в расчете на сланец около 3 %, а после включения нижних газоотводов понизился до 1,2–1,5 %). То же самое имело место и на «холодной» модели

шахты полукоксования реторты с поперечным потоком теплоносителя.

2. Изменение характера сегрегации сланца при его загрузке в 1000-тонную реторту: преимущественное направление мелких фракций на горячую сторону камер полукоксования, а крупных – на холодную – будет способствовать сокращению влияния следующих факторов:
 - негативных последствий битуминизации сланца, что положительно скажется на технологическом режиме переработки сланца в реторте и длительности ее межремонтного пробега;
 - забиваемости холодных решеток битуминизированным сланцем, поскольку крупные куски сланца с пониженным содержанием органической массы практически не битуминизируются и хорошо очищают холодные решетки, что положительно скажется на межремонтном пробеге реторт;
 - гидравлического сопротивления слоя сланца в камерах полукоксования – по указанным выше причинам; это обстоятельство, очевидно, позволит увеличить толщину слоя в камерах полукоксования, что очень важно для дальнейшего снижения уноса пыли с паргазовой смесью и улучшения равномерности распределения теплоносителя в слое;
 - содержания бенз(а)пирена в выгружаемом полукоксе – вследствие хорошего прогрева мелких фракций сланца на горячей стороне камер полукоксования, что очень важно для интенсивного испарения указанного канцерогена и быстрой эвакуации его из реакционного объема.
3. В случае использования при переработке кускового сланца в ретортах обессмоленного обратного газа содержание бенз(а)пирена в смоле удалось бы снизить с 80–120 до 15 мг/кг.
4. При расчете выхода твердого остатка переработки следует применять исправленную зольность сланца, исходя из содержания в сланце истинной органической массы.

PROCESS SIMULATION POSSIBILITIES OF LARGE-PARTICLE OIL SHALE THERMAL DECOMPOSITION IN VERTICAL RETORTS

V. YEFIMOV, S. DOILOV

Summary

Good correspondence between process relationships for the 1,000 tons-per-day retorts and those obtained on a “cold” semicoking shaft model of the crossflow

retort shows that the commercial retorting process can be easily simulated for conducting laboratory studies.

Thus, accordingly, there are good grounds to assume that the reduction of solid particles carry-over with oil vapors from the retort is achieved not only due to lower arrangement of gas outlets in the semicoking chamber, but also to controlled segregation of shale particles at the charge with the flow of smaller particles directed predominantly to the "hot" side of the retorting chamber of the 1,000-tons-per-day retort.

Test runs on the "hot" semicoking shaft model of the cross-flow retort have shown:

- in calculations of the solid residue yield the modified ash content values of the feed shale should be used calculated from the real organic matter content
- in case of the possibility of using completely deoiled recycle gas in the oil shale retorting process, the benz(a)pyrene concentration of the shale oil could be reduced from 80–120 to 15 mg/kg.

Acknowledgements

The research was financially supported by the Estonian Science Foundation (Grant 3206) and Kiviter AS (now Viru Chemistry Group AS).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Климов Б. К.* Новые методы термической переработки торфа. – ГОНТИ, Л.–М., 1939. С. 99.
2. Br. patent No. 217174. Destructive distillation / E. Hinselman. Germany. Feb. 8. 1924.
3. А. с. 558523 СССР, М. Кл.² С 10 В 3/00, С 10 В 33/00. Газогенератор / С.К. Дойлов, В.М. Ефимов, Р.Э. Йоонас, Н.А. Назинин, Э.Э. Пийк, Х.Э. Раад, И.Х. Роокс, Н.Д. Серебрянников. Ю.В. Шаганов, Л.С. Ананьев, А.С. Волков (СССР). № 1631485/26; Заявлено 16.03.71; Опубл. 15.03.81, Бюл. № 10.
4. *Yefimov, V.M., Piik, E.E., Lööper, R.A., Petaja, L.I.* Oil Shale segregation in gas generators with cross-current flow of the gas heat carrier // *Oil Shale*. 1989. Vol. 6, No. 2. P. 202–206 [in Russian, summary in English].
5. *Yefimov, V.M., Lööper, R.A., Petaja, L.I., Zhurakovsky, Yu.P.* Effect of oil shale particles segregation on dust carry-over with oil vapour from generators with cross-current flow of heat carrier // *Oil Shale*. 1990. Vol. 7, No. 2. P. 148–155 [in Russian, summary in English].
6. *Ефимов В.М., Лезнер Р.А.* Возможности уменьшения на 1000-тонных генераторах уноса пыли с парогазовой смесью // *Сланцевая промышленность / ЭстНИИТИ*. 1991. № 7. С. 8–12.
7. *Yefimov, V., Doilov, S.* Efficiency of processing oil shale in 1000 ton-per-day retort using different arrangements of outlets for oil vapours // *Oil Shale*. 1999. Vol. 16, No. 4 Special. P. 455–463 [in Russian, summary in English].

8. *Ефимов В.М., Дойлов С.К.* Влияние сегрегации сланца на эффективность его переработки в генераторах // Сланцевая промышленность / ЭстНИИНТИ. 1991. № 12. С. 2–5.
9. *Ефимов В.М., Раад Х.Э., Дойлов С.К., Шаганов Ю.В.* Об опыте переработки в газогенераторах кускового сланца с пониженной теплотой сгорания // Химия твердого топлива. 1983. № 3. С. 123–127.
10. *Ефимов В.М., Пийк Э.Э., Ранну Л.И.* О некоторых особенностях термической переработки богатых битуминизирующихся сланцев // Химия и технология горючих сланцев : Тр. НИИсланцев. 1973. Вып. 19. С. 29–43.
11. *П. Раудсепт Х.* О методе определения органической массы прибалтийских сланцев // Труды / Таллинн. политехн. ин-т. 1953. № 46. С. 3–23.
12. *Ефимов В.М., Аранович Ю.В.* О возможностях снижения концентрации бенз(а)пирена в смолах сланцевых газогенераторов // Химия твердого топлива. 1981. № 3. С. 104–110.
13. *Ефимов В.М., Кундель Х.А., Дойлов С.К.* Влияние состава газового теплоносителя при полукоксовании сланца на выход бензпирена // Химия твердого топлива. 1993. № 6. С. 60–65.

Received May 29, 2000