

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

**ВЛИЯНИЕ ВТОРИЧНЫХ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
НА ВЫХОД И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ
ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА**

V. M. YEFIMOV, H. A. KUNDEL, S. K. DOILOV

**INFLUENCE OF SECONDARY PYROLYSIS PROCESSES
UPON THE YIELD AND CHARACTERISTICS
OF OIL SHALE THERMAL DECOMPOSITION PRODUCTS**

Термическое разложение твердых топлив, в том числе горючих сланцев, как известно, сопровождается большим или меньшим пиролизом летучих продуктов. Причем глубина развития вторичных пиролитических процессов зависит от условий организации того или иного процесса и в конечном счете влияет на выход и свойства образующихся при этом газообразных и жидких продуктов. С целью определить количественные зависимости между этими показателями нами обобщены данные по эксплуатации промышленных, опытно-промышленных и опытных агрегатов, а также результаты специальных исследований полукоксования сланца в алюминиевой реторте.

В первую очередь рассмотрены процессы с внешним подводом теплоты на разложение сланца-кукерсита и применением твердого теплоносителя: полукоксование сланца в алюминиевой [1, 2] и горизонтальной вращающейся [3] ретортах, установке с твердым теплоносителем УТТ-500 [4] и среднетемпературное коксование сланца в камерных печах [5, 6]. Общими для названных процессов являются два момента: сравнительно длительное время пребывания летучих продуктов в реакционном объеме аппарата и отсутствие возможностей для поступления в этот объем значительных количеств кислорода.

Наиболее полно глубину вторичных пиролитических процессов при термической деструкции сланца характеризует выход отдельных компонентов газа, и в первую очередь водорода и углеводородов [7]. Чтобы лучше сопоставить агрегаты, в которых перерабатывается сланец с различным содержанием органического вещества, выход отдельных компонентов газа рассматривается в расчете на условную органическую массу (УОМ), так как в этом случае влияние качества технологического сырья на выход этих компонентов сводится к минимуму.

Как видно из табл. 1, наименьший удельный выход водорода, углеводородов и оксида углерода имеет место при полукоксовании сланца, особенно влажного, в алюминиевой реторте. При переработке мелкозернистого сланца в установке с твердым теплоносителем УТТ-500 их выход выше, что свидетельствует о более жестких в термическом отношении условиях полукоксования и более глубоком пиролизе летучих

Таблица 1. Технологический режим переработки сланца в аппаратах с внешним обогревом и твердым теплоносителем, выход жидких и газообразных продуктов
 Table 1. Operating mode of oil shale processing in retorts with external heating and solid heat carrier; yield of liquid and gaseous products

Показатель	Алюминиевая реторта			ГВР**	УГТ-500	Камерные печи								
	1	2	3			4	5	6	7	8	9	10		
Номер испытания														
Содержание в рабочем сланце, %:														
влаги	0,58	19,13	0,56	11,5	12,8	12,0	12,0	12,0	9,3	8,5	7,8			
УОМ	36,3	29,5	32,8	32,9	29,1	28,7	28,8	28,8	32,4	32,4	29,4			
Навеска сланца, г	20	20	200	—	—	—	—	—	—	—	—			
Пропускная способность по сланцу, г/сут	—	—	—	24	466	460	491	491	20,0	17,5	15,9			
Температура, °С:														
нагрева сланца в алюминиевой реторте	510	510	520	—	—	—	—	—	—	—	—			
теплоносителя	—	—	—	—	785	795	800	800	—	—	—			
в отопительных простенках	—	—	—	—	—	—	—	—	1257	1244	1310			
Выход продуктов на рабочий сланец:														
смолы, %	24,6	20,7	21,2	19,2	14,56	14,52	14,43	14,43	6,72	4,91	2,36			
газа, * м ³ /т	36,9	25,5	38,0	100	35	49	54	54	302	348	398			
Удельный выход компонентов газа на рабочий сланец (в числителе) и УОМ (в знаменателе), м ³ /т:														
H ₂	2,44	1,71	2,02	5,50	4,83	7,10	8,15	8,15	77,92	90,48	136,91			
CO	6,72	5,79	6,16	16,72	16,60	24,74	28,30	28,30	240,49	279,26	465,68			
C _n H _m	2,80	1,94	1,60	4,40	1,99	4,21	3,94	3,94	38,35	43,50	75,60			
C _n H _{2n+2}	7,72	6,57	4,88	13,38	6,84	14,67	13,68	13,68	118,36	134,26	257,14			
O ₂	3,21	2,65	6,30	5,50	8,96	12,89	15,50	15,50	20,23	23,00	17,91			
C _n H _{2n+2}	8,84	8,99	19,21	16,72	30,80	44,92	53,82	53,82	62,44	70,98	60,92			
C _n H _{2n+2}	12,62	9,13	13,45	13,10	9,87	11,87	16,74	16,74	51,00	59,86	74,82			
O ₂	34,76	30,95	41,00	39,82	33,92	41,36	58,12	58,12	157,41	184,75	254,49			
O ₂	—	—	—	3,20	0,10	0,39	0,16	0,16	3,92	3,83	3,58			
O ₂	—	—	—	9,73	0,34	1,36	0,55	0,55	12,10	11,82	12,18			

* Выход и характеристика газа здесь и в табл. 3 — при 20 °С и 101,3 кПа.

** Горизонтальная вращающаяся реторта.

продуктов, чем в алюминиевой реторте. И самый высокий выход рассматриваемых компонентов среди агрегатов полукоксования с внешним обогревом характерен для горизонтальной вращающейся реторты.

В камерных печах удельный выход водорода, углеводородов и оксида углерода по причине значительно более глубокого пиролиза продуктов был самым высоким и зависел от технологического режима переработки сланца. Причем с усилением пиролиза летучих продуктов возрастала и ароматизация легкосредних фракций суммарных смол (табл. 2).

Таблица 2. Характеристика вторичных пиролитических превращений летучих продуктов при термической деструкции сланца в аппаратах с внешним обогревом и твердым теплоносителем

Table 2. Characteristics of secondary pyrolytic transformations of volatiles upon oil shale thermal processing in retorts with external heating and solid heat carrier

Показатель	Номер испытания								
	3	4	5	6	7	8	9	10	
Выход смолы от лабораторного потенциала, %	<i>y</i>	97,8	87,5	77,8	76,7	75,5	31,4	22,7	11,4
Удельный выход на УОМ сланца, м ³ /т:									
водорода	<i>x</i> ₁	6,16	16,72	16,60	24,74	28,30	240,49	279,26	465,68
углеводородов	<i>x</i> ₂	60,21	56,54	64,72	86,28	111,96	219,85	255,73	315,41
оксида углерода	<i>x</i> ₃	4,88	13,38	6,84	14,67	13,68	118,36	134,26	257,14
Объемные отношения наиболее характерных углеводородных компонентов, содержащихся в газе:									
СН ₄ : С ₂ Н ₆	<i>x</i> ₄	1,7	1,2	2,2	—	2,2	5,3	5,0	7,5
СН ₄ : С _{<i>n</i>} Н _{2<i>n</i>+2}	<i>x</i> ₅	0,41	0,42	0,59	—	0,55	0,82	0,82	0,88
С ₂ Н ₄ : С ₂ Н ₆	<i>x</i> ₆	0,39	0,42	1,5	—	1,4	1,9	2,4	1,6
С ₂ Н ₄ : С ₄ Н ₈	<i>x</i> ₇	0,70	1,2	1,8	—	1,8	8,2	12,5	18,0
С ₂ Н ₄ : С _{<i>n</i>} Н _{<i>m</i>}	<i>x</i> ₈	0,20	0,35	0,44	—	0,38	0,73	0,76	0,80
Содержание ароматических углеводородов во фракциях, %:									
до 200 °С	<i>x</i> ₉	19	13	24	28	35	52	56	80
200—300 °С	<i>x</i> ₁₀	33	32	41	43	45	55	63	71

Как видно из приведенных ниже регрессионных уравнений, полученных при математической обработке и анализе данных табл. 2, все показатели (*x*₁—*x*₁₀) связаны с выходом смолы:

$$\begin{aligned}
 \lg y &= 1,9519 - 1,965 \cdot 10^{-3} x_1 & (r &= 0,995; & \bar{s} &= 0,0354); \\
 y &= 106,5 - 0,3169 x_2 & (r &= 0,982; & \bar{s} &= 6,6); \\
 \lg y &= 1,9454 - 3,669 \cdot 10^{-3} x_3 & (r &= 0,988; & \bar{s} &= 0,0576); \\
 \lg y &= 2,1996 - 0,1502 x_4 & (r &= 0,984; & \bar{s} &= 0,0660); \\
 y &= 170,6 - 174,7 x_5 & (r &= 0,979; & \bar{s} &= 7,1); \\
 y &= 112,5 - 38,06 x_6 & (r &= 0,790; & \bar{s} &= 21,8); \\
 \lg y &= 1,9885 - 0,0524 x_7 & (r &= 0,996; & \bar{s} &= 0,0331); \\
 y &= 134,2 - 145,7 x_8 & (r &= 0,986; & \bar{s} &= 5,8); \\
 y &= 113,6 - 1,394 x_9 & (r &= 0,956; & \bar{s} &= 10,4); \\
 y &= 170,0 - 2,296 x_{10} & (r &= 0,974; & \bar{s} &= 8,0).
 \end{aligned}$$

В практическом плане наиболее интересно определить зависимости между выходом и свойствами жидких и газообразных продуктов, получаемых при полукоксовании сланца в потоке газового теплоносителя, в частности для самого распространенного на сланцеперабатывающих предприятиях процесса переработки кускового сланца

(25—125 мм) в генераторах. В данном случае время пребывания летучих продуктов в реакционном объеме агрегата незначительно, а в газовом теплоносителе возможно присутствие остаточного кислорода в количестве, достаточном для окисления сланца и уменьшения вследствие этого выхода смолы [8, 9]. Поэтому при полукоксовании сланца в таких условиях очень важно в первую очередь оценить влияние на выход смолы каждого из обоих факторов: глубины вторичных пиро-литических превращений летучих продуктов и удельного расхода воздуха на процесс.

Для математической обработки и анализа данных, характеризующих эффективность полукоксования сланца в потоке газового теплоносителя, были взяты показатели за длительный период эксплуатации генераторов ГГС-5 ПО «Сланцехим», которые отражают основные этапы развития этой установки: генераторы «Ленгипрогаза», генераторы с центральным вводом теплоносителя (ЦВТ) и с поперечным потоком теплоносителя (ППТ), а также генератор с поперечным потоком теплоносителя на режиме без газификации полукокса [3, 10—14].

Таблица 3. Технологический режим переработки сланца в потоке газового теплоносителя, выход жидких и газообразных продуктов

Table 3. Operating mode of oil shale processing in retorts with gas heat carrier flow; yield of liquid and gaseous products

Показатель	Тун- нель- ные печи ПО «Слан- цехим»	Генераторы ГГС-5			Газо- сжига- тель- ная ре- торта	Реторта «Петро- сикс»	Пилот- ный ге- нера- тор	
		«Лен- гипро- газа»	ЦВТ	ППТ				
Номер испытания	11	12	13	14	15	16	17	18
Содержание в рабочем сланце, %:								
влаги	8,6	9,1	8,6	8,7	8,4	0,7	5,3	7,7
УОМ	31,5	32,4	31,0	30,6	31,8	15,6	16,9	31,4
Пропускная спо- собность по сланцу, т/сут	388	92	143	182	172	5,4	1600	0,6
Температура теплоносителя, °С	480—500	660	810	970	960	500—600		Не изм.
Удельный расход воздуха на про- цесс, м ³ /т	Вн.*	500	390	405	344	109	Вн.*	715
Выход продуктов на рабочий сланец:								
смолы, %	21,17	14,4	15,3	16,4	17,8	9,8	5,6	20,16
газа, м ³ /т	28	655	555	507	386	180	17	830
Удельный выход компонентов газа на рабочий сланец (в числителе) и УОМ (в знаменателе), м ³ /т:								
Н ₂	1,57	55,6	41,6	27,9	26,2	9,2	6,6	19,9
СО	4,98	171,6	134,2	91,1	82,4	59,0	39,0	63,4
С _n Н _m	2,49	38,0	25,5	19,8	24,7	7,7	0,3	45,6
С _n Н _{2n}	7,91	117,3	82,3	64,7	77,7	49,4	1,8	145,2
С _n Н _{2n+2}	2,97	11,1	6,1	4,6	3,1	2,2	0,7	4,1
О ₂	9,42	34,3	19,7	15,0	9,7	14,1	4,1	13,1
УОМ	9,24	20,3	16,6	13,7	7,3	6,5	5,5	10,0
УОМ	29,34	62,6	53,5	44,7	23,0	41,7	32,8	31,8
О ₂	0,34	5,9	3,3	3,0	1,2	0,4	0,1	38,2
УОМ	1,08	18,2	10,6	9,8	3,8	2,6	0,6	121,6

* С внешним обогревом.

Для получения надежных результатов при анализе необходимо, чтобы показатели и технологические параметры изменялись как можно больше. Чем шире эти пределы, тем более достоверными будут выявленные закономерности. Поэтому при рассмотрении агрегатов полукоксования сланца в потоке газового теплоносителя наряду с генераторами учтены и туннельные печи [3, 10], а также газосжигательная реторта и реторта «Петросикс» [15—17]. В этих ретортах перерабатывался сланец с пределами крупности 10—76 и 6—70 мм соответственно (табл. 3, испытания 11—17).

В качестве основного параметра, характеризующего глубину пиролиза летучих продуктов при полукоксовании сланца, нами принят удельный выход водорода на УОМ переработанного сланца. Как было показано выше, этот показатель связан с выходом смолы самым высоким коэффициентом корреляции и, следовательно, наилучшим образом характеризует глубину вторичных пиролитических превращений летучих продуктов. Кроме того, уже из более ранних исследований известно, что пиролиз сланцевого полукоксового газа приводит к увеличению его объема и повышению содержания в газе водорода [18].

Удельный выход водорода на УОМ переработанного сланца при полукоксовании сланцев различных месторождений в стандартных условиях не может быть одинаковым и зависит от специфических свойств и состава органической массы. Поэтому, с целью обеспечить сопоставимость данных для сланцев различных месторождений, глубину пиролиза летучих продуктов при полукоксовании определяли по отношению удельного выхода (на УОМ) водорода, полученного в агрегате к его выходу в стандартной алюминиевой реторте.

Конечно, при переработке сланца в генераторах источником водорода является не только пиролиз летучих продуктов. Водород может образоваться в результате реакции водяного газа и, возможно, других процессов. Причем эти процессы могут быть более существенным источником водорода, чем пиролиз самих летучих продуктов. Например, в работе [19] показано, что на генераторах с ППТ основная часть водорода в газе появляется уже на горячей стороне камеры полукоксования, до контакта с активной зоной термической деструкции сланца. Китайские специалисты [20] подчеркивают важность реакции между остаточным углеродом полукокса и продуктами горения газа (водяной пар и углекислый газ).

Тем не менее, сопоставляя генераторы различных конструкций и различные технологические режимы переработки сланца, мы можем оценить изменения условий, определяющих глубину вторичных пиролитических превращений летучих продуктов, поскольку указанные источники образования водорода, хотя, возможно, и в разной степени, характерны для генераторного процесса и имеют место во всех случаях.

Математическая обработка показателей и технологических параметров переработки сланца в потоке газового теплоносителя (табл. 4) показала, что выход смолы от лабораторного потенциала (y , %) зависит не только от удельного расхода воздуха на процесс (x_0 , м³/т сланца), но и от удельного выхода водорода на УОМ сланца (x_1 , м³/т, или k), т. е. от глубины пиролиза летучих продуктов. Эта зависимость описывается следующим уравнением:

$$y = 100,3 - 0,029x_0 - 0,102x_1 \quad (r = 0,986; \tilde{s} = 1,9).$$

При этом указанные параметры сказываются на выходе смолы примерно в одинаковой степени: с увеличением удельного расхода воздуха на процесс возрастает и глубина пиролиза летучих продук-

тов. Эта зависимость является линейной и описывается регрессионными уравнениями

$$k = 0,051x_0 - 0,26 \quad (r = 0,956; \tilde{s} = 3,55);$$

$$x_1 = 0,250x_0 + 20,9 \quad (r = 0,913; \tilde{s} = 0,8).$$

Следовательно, при рассмотрении особенностей переработки сланца в генераторах следует признать, что на выход смолы решающим образом влияет удельный расход воздуха на процесс. При этом необходимо иметь в виду, что указанная закономерность имеет место только в том случае, если снижение удельного расхода воздуха не сопровождается ухудшением организации процесса и, как следствие, увеличением потерь горючих с твердым остатком переработки.

Ниже приведены полученные нами регрессионные уравнения, характеризующие зависимость между основными показателями с высоким коэффициентом корреляции:

$$y = 98,3 - 0,056x_0 \quad (r = -0,9660; \tilde{s} = 3,4);$$

$$y = 98,1 - 1,097k \quad (r = -0,9927; \tilde{s} = 1,6);$$

$$y = 99,7 - 0,1949x_1 \quad (r = 0,9783; \tilde{s} = 2,8);$$

$$y = 106,0 - 0,415x_2 \quad (r = 0,8584; \tilde{s} = 7,0);$$

$$y = 97,8 - 0,259x_3 \quad (r = 0,9566; \tilde{s} = 4,0);$$

$$y = 118,9 - 57,87x_5 \quad (r = 0,8406; \tilde{s} = 7,4);$$

$$y = 100,8 - 4,687x_7 \quad (r = 0,9371; \tilde{s} = 4,8);$$

$$y = 117,4 - 72,99x_8 \quad (r = 0,9450; \tilde{s} = 4,5).$$

Таблица 4. Характеристика вторичных пиролитических превращений летучих продуктов при полукоксовании сланца в потоке газового теплоносителя

Table 4. Characteristics of secondary pyrolytic transformations of volatiles upon oil shale carbonization in gas heat carrier flow

Показатель		Номер испытания							
		11	12	13	14	15	16	17	18
Выход смолы от лабораторного потенциала, %	y	98,0	68,0	72,5	78,3	83,3	94,2	95,7	95,3
Отношение удельных выходов водорода на УОМ сланца, полученных в агрегате и стандартной алюминиевой реторте	k	1,02	28,83	22,38	15,98	14,47	2,27	1,93	11,98
Удельный расход воздуха на процесс, м ³ /т	x_0	—	500	390	405	344	109	—	715
Удельный выход на УОМ сланца, м ³ /т:									
водорода	x_1	4,98	171,6	134,2	91,1	82,4	59,0	39,0	63,4
углеводородов	x_2	38,76	96,9	73,2	59,7	32,7	55,3	36,9	44,9
оксида углерода	x_3	7,91	117,3	82,3	64,7	77,7	49,4	1,8	145,2
Объемные отношения наиболее характерных углеводородных компонентов, содержащихся в газе:									
$CH_4 : C_2H_6$	x_4	1,35	13,5	4,4	1,75	4,67	—	3,34	—
$CH_4 : C_nH_{2n+2}$	x_5	0,46	0,87	0,73	0,52	0,74	—	0,44	—
$C_2H_4 : C_2H_6$	x_6	0,30	5,5	1,2	0,75	1,33	—	0,26	—
$C_2H_4 : C_4H_8$	x_7	1,06	5,5	6,0	6,0	4,0	—	0,70	—
$C_2H_4 : C_nH_m$	x_8	0,31	0,65	0,54	0,60	0,50	—	0,26	—
Содержание ароматических углеводородов во фракциях, %:									
до 200 °С	x_9	11	16	14	22	23	—	—	20
200—300 °С	x_{10}	28	29	29	30	27	—	—	28

Как видно, глубина вторичных пиролизических превращений летучих продуктов наиболее полно описывается с помощью коэффициента k (лучше, чем при помощи показателя удельного выхода водорода в расчете на УОМ — x_1). Это и естественно, так как на указанном коэффициенте практически не сказываются специфические особенности керогена горючих сланцев того или иного месторождения. Существенны также связи между выходом смолы от лабораторного потенциала и параметрами x_2, x_3, x_5, x_7 и x_8 . С параметрами x_4, x_6, x_9 и x_{10} такой связи не выявлено.

Из сопоставления регрессионных уравнений, полученных для термической деструкции сланца в агрегатах с внешним подводом теплоты на процесс или с твердым теплоносителем и в агрегатах, в которых полукоксование ведется в потоке газового теплоносителя, следует, что в последнем случае удельный выход водорода на УОМ сланца при всех прочих равных условиях примерно в два раза, а оксида углерода в три раза больше, чем при термической деструкции сланца в агрегатах с внешним обогревом. Отсюда можно заключить, что примерно половина водорода и две трети оксида углерода при переработке сланца в генераторах образуются не за счет пиролиза летучих продуктов, а в результате других процессов (например, реакция водяного газа, углекислотная газификация полукокса, неполное горение газа и др.).

Исходя из изложенного выше материала, представляется возможным уточнить наши представления о некоторых особенностях переработки сланца-кукерсита в генераторах различной конструкции. Уменьшение удельного выхода водорода и углеводородов на генераторах с ППТ в ПО «Сланцехим» дает основание считать, что глубина пиролиза летучих продуктов на этих агрегатах по сравнению с генераторами других конструкций протекает в наименьшей степени, что можно объяснить лучшей организацией процесса, и в первую очередь более равномерным распределением теплоносителя в слое шахты полукоксования. Об этом свидетельствуют и более высокие выходы смолы.

В плане оценки влияния глубины пиролиза летучих продуктов на выход смолы при переработке сланца-кукерсита в генераторах практический интерес представляют результаты опытных работ на пилотном генераторе (табл. 3, испытание 18). Судя по высокому выходу смолы и низкому удельному выходу водорода, содержащегося в генераторном газе, вторичные пиролизические превращения летучих продуктов в пилотном генераторе протекали неглубоко. Это было обусловлено в первую очередь использованием хорошо отсортированного сланца с небольшой крупностью кусков (10—50 мм), достаточно длительным временем пребывания его в зонах полукоксования и газификации (в 4—6 раз дольше, чем в промышленных генераторах) и равномерным распределением теплоносителя в слое [21]. Большая доля кислорода в генераторном газе объясняется главным образом подсосом воздуха через неплотности загрузочного устройства пилотного генератора. Поэтому этот кислород не мог заметно сказаться на выходе смолы при переработке сланца в агрегате.

Следует также иметь в виду, что пилотный генератор не имел гидрозатвора в нижней части и зольный остаток удалялся в сухом виде. Поэтому в данном случае испарения воды с последующим протеканием реакции водяного газа не происходило. Однако оценить влияние каждого из этих факторов (малая глубина пиролиза летучих продуктов при полукоксовании и отсутствие гидрозатвора в нижней части генератора), обусловивших низкий уровень удельного выхода

водорода в расчете на УОМ сланца ($60-65 \text{ м}^3/\text{т}$), не представляется возможным.

Можно лишь предполагать, что если при переработке сланца-кукерсита в промышленных агрегатах будут достигнуты такие условия, когда пиролиз летучих продуктов минимален, а испарение воды из гидрозатвора разгрузочного устройства отсутствует (возможно, при наличии в нижней части агрегатов эффективной зоны охлаждения полукокса, обеспечивающей снижение его температуры ниже 100°C , или при сухом удалении твердого остатка переработки), удельный выход водорода (на УОМ) удастся снизить до указанного выше уровня. Пока же при обычном, сравнительно неглубоком пиролизе летучих продуктов в генераторах содержание водорода в генераторном газе не превышает $6-8\%$, а выход этого компонента в расчете на УОМ сланца — $80-90 \text{ м}^3/\text{т}$.

Заключение

При полукоксовании сланца-кукерсита в потоке газового теплоносителя выход смолы от лабораторного потенциала (y , %) примерно в одинаковой степени зависит как от удельного расхода воздуха на процесс (x_0 , $\text{м}^3/\text{т}$), так и от удельного выхода водорода на УОМ переработанного сланца (x_1 , $\text{м}^3/\text{т}$), то есть от глубины вторичных пиролитических превращений летучих продуктов. Поскольку удельный выход водорода в свою очередь зависит от удельного расхода воздуха (зависимость хорошо описывается линейным уравнением $x_1 = 0,250 x_0 + 20,9$), то именно этот технологический параметр решающим образом влияет на выход смолы при полукоксовании сланца в потоке газового теплоносителя. Указанная зависимость описывается линейным уравнением ($r = -0,9660$ и $s = 3,4$):

$$y = 98,3 - 0,056x_0.$$

Чтобы обеспечить возможность сопоставления данных о глубине пиролиза летучих продуктов горючих сланцев различных месторождений, предлагается использовать отношение удельных выходов водорода (на УОМ), полученных при полукоксовании сланца в агрегате и в стандартной алюминиевой реторте (коэффициент k). Зависимость выхода смолы от этого коэффициента описывается линейным уравнением с самым высоким показателем корреляции ($r = -0,9927$ и $\bar{s} = 1,6$):

$$y = 98,1 - 1,097k.$$

Судя по удельному выходу водорода в расчете на УОМ сланца-кукерсита ($80-90 \text{ м}^3/\text{т}$), наименьшая глубина пиролиза летучих продуктов достигнута на генераторах с поперечным потоком теплоносителя ГГС-5 ПО «Сланцехим». Она свидетельствует о более равномерном распределении теплоносителя в шахте полукоксования этих агрегатов по сравнению с генераторами других конструкций, в которых процесс организован в противотоке.

Основываясь на результатах опытной переработки сланца-кукерсита в пилотном генераторе, можно ожидать, что в случае небольшой глубины пиролиза летучих продуктов, при которой достигается практически лабораторный выход смолы, и отсутствии испарения воды из гидрозатвора разгрузочного устройства удельный выход водорода на УОМ сланца снизится до уровня $60-65 \text{ м}^3/\text{т}$.

SUMMARY

The degree of secondary pyrolysis processes is to a great extent characterized by the yield of individual gas components, especially hydrogen and hydrocarbons. All the indices, x_1-x_{10} , specifying the yield and composition of gas upon the thermal decomposition of kukersite oil shale in units with external heating or in those with solid heat carrier (i. e. upon oil shale carbonization in Fisher or horizontal-rotary retorts, UTT-500-type units with solid heat carrier or upon medium-temperature oil shale carbonization in chamber ovens) are highly correlated with oil yield (see Tables 1 and 2).

The aim of this study was to determine the relationship between the yield and properties of liquid and gaseous products recovered upon carbonization (semicoking) of oil shale in the gas heat carrier flow in generators, i. e. units widely employed in the U.S.S.R. to process lumpy oil shale (the *Kiviter* process). The residence time of volatiles in the working zone of the retort may be considered negligible, whereas the amount of residual oxygen left in the gas heat carrier may be still sufficient to cause oil shale oxidation resulting in oil yield reduction. Hence, it seems essential to evaluate separately the influence of both the factors, i. e. the degree of secondary pyrolytic transformations of volatiles and specific air consumption for the process, upon shale oil yield.

Mathematical processing and analysis of data specifying the efficacy of oil shale carbonization in generators of different design, as well as that in tunnel ovens, gas combustion and Petrosix retorts (Table 3) indicated that Fischer Assay oil yield (y , %) upon oil shale processing in retorts with gas heat-carrier depends practically equally on both the specific air consumption for the process (x_0 , m^3/t) and specific hydrogen yield from the relative organic matter of the oil shale processed (x_1 , m^3/t), i. e. on the degree of secondary pyrolytic transformation of volatiles (Table 4). As the specific hydrogen yield depends in its turn on the specific air consumption (this dependence being in good agreement with a linear equation $x_1 = 0.250x_0 + 20.9$), the influence of this particular process variable upon shale oil yield appears to be of decisive importance. The above dependence is described by a linear equation ($r = -0.9660$, $\bar{s} = 3.4$):

$$y = 98.3 - 0.056x_0.$$

To evaluate the degree of volatiles pyrolysis upon retorting different oil shales we suggest introducing a factor k represented by the ratio of specific hydrogen yields from the relative organic matter of the oil shale processed in a retorting unit and the Fisher retort. The dependence of oil yield upon the above ratio is determined by a linear equation characterized by a very high correlation index ($r = -0.9927$, $\bar{s} = 1.6$):

$$y = 98.1 - 1.097k.$$

Upon retorting oil shale in generators, the specific hydrogen yield varies widely, from 80 to 175 m^3/t , depending upon the retorting unit design and mode of operation. Based upon the specific hydrogen yield, ranging within 80—90 m^3/t , the lowest degree of volatiles pyrolysis has been achieved in generators with the cross-current flow of the heat carrier. This fact points to a more uniform distribution of the heat carrier in the retorting shaft of generators of this type compared to those with the countercurrent flow of the heat carrier.

The results of test runs of retorting kukersite in a pilot-generator show that a reduction in the specific hydrogen yield from the relative organic matter of oil shale down to 60—65 m^3/t may be expected in the case of a low degree of volatiles pyrolysis (resulting in the oil yield practically equal to that of the Fischer Assay), and no water vaporization from the hydraulic seal of the discharging device, ensured by either an efficient operation of the cooling zone or by a dry discharge of the spent shale from the retort.

1. Некоторые особенности термической переработки кукурсита в промышленных условиях / В. М. Ефимов, Е. Ф. Петухов, С. К. Дойлов, Х. А. Кундель // *Химия тв. топлива*. 1981. № 1. С. 56—64.
2. Исследование физико-химических свойств продуктов полукоксования кукурсита в лабораторной реторте / В. М. Ефимов, С. К. Дойлов, Х. А. Кундель, Н. А. Пурре // *Там же*. 1979. № 2. С. 150—159.
3. Барщевский М. М., Безмозгин Э. С., Шапиро Р. Н. *Справочник по переработке горючих сланцев*. — Л., 1963.
4. О влиянии температурного режима полукоксования сланца в установках с твердым теплоносителем на физико-химические свойства получаемых смол / В. М. Ефимов, С. К. Дойлов, Е. Ф. Петухов, Т. А. Пурре, М. О. Соо // *Химия и технология горючих сланцев* : Тр. / НИИсланцев. 1973. Вып. 19. С. 63—72.
5. О химическом групповом составе смол камерных печей / В. М. Ефимов, Э. Э. Пийк, М. О. Соо, Д. Х. Вахер // *Там же*. С. 73—77.
6. *Справочник сланцепереработчика* / Под ред. М. Г. Рудина и Н. Д. Серебрянникова. — Л., 1988.
7. Хисин Я. И. *Термическое разложение горючих сланцев*. — М.; Л., 1948. С. 147—149.
8. Митюрев А. К. Кинетика окисления сланца Прибалтийского месторождения // *Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки* : Тр. / ВНИИПС. 1956. Вып. 5. С. 79—87.
9. Аарна А. Я. О влиянии кислорода воздуха при термическом разложении горючих сланцев // Сб. ст. по химии и химической технологии горючего сланца : Тр. / Таллинн. политехн. ин-т. 1958. № 5. С. 3—9.
10. Исследование влияния конструкции и технологического режима газогенераторов на химический групповой состав смолы / В. М. Ефимов, Э. Э. Пийк, М. О. Соо, Н. А. Пурре // *Добыча и переработка горючих сланцев* : Тр. / НИИсланцев. 1968. Вып. 17. С. 58—66.
11. Безмозгин Э. С., Синельников А. С. Сланцевые газогенераторы повышенной производительности // *Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки* : Тр. / ВНИИПС. 1955. Вып. 4. С. 63—84.
12. Ефимов В. М., Роокс И. Х. Характеристика и выход продуктов термической переработки сланца в газогенераторах с центральным вводом теплоносителя // *Добыча и переработка горючих сланцев* : Тр. / НИИсланцев. 1966. Вып. 15. С. 136—143.
13. Освоение и внедрение в производство газогенераторов с поперечным потоком теплоносителя / В. М. Ефимов, Т. М. Волков, Э. Э. Пийк, И. Х. Роокс // *Там же*. С. 144—151.
14. Освоение режима полукоксования кускового сланца в газогенераторах без газификации полукоккса / В. М. Ефимов, Т. М. Волков, Э. Э. Пийк, И. Х. Роокс // *Добыча и переработка горючих сланцев* : Тр. / НИИсланцев. 1967. Вып. 16. С. 79—89.
15. 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 исполнз. запасов горючих сланцев, 26 авг.—4 сент. 1968 г., Таллинн. Таллинн, 1970. С. 294—302.
16. Development of the Bureau of Mines gas-combustion oil shale retorting process / By Arthur Matzick, R. O. Dannenberg, J. R. Ruark *et al.* — Washington, 1966. P. 35 (Bureau of Mines; Bull. 635).
17. Пат. 3887453 США, МКИ С 10в 53/06. Process for obtaining oil, gas and byproducts from pyrobituminous shale or other solid materials impregnated with hydrocarbons.
18. Безмозгин Э. С., Синельников А. С. Высокотемпературное разложение летучих продуктов полукоксования прибалтийских сланцев // *Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки* : Тр. / ВНИИПС. 1955. Вып. 4. С. 92—99.
19. Роокс И. Х., Ефимов В. М. О некоторых закономерностях газообразования в газогенераторах с поперечным потоком теплоносителя // *Процессы переработки и продукты термического разложения горючих сланцев* : Тр. / НИИсланцев. 1975. Вып. 20. С. 59—66.

20. Пын Чен-линь. Хуадяньская прямоугольная печь, работающая на газообразном топливе, и возможности ее использования для переработки маоинских сланцев // *Shiyou lianzhi*. 1959. № 14. С. 14—17.
21. Результаты термической переработки эстонского сланца на малом опытном газогенераторе / В. М. Ефимов, Ю. Лилле, Э. Пийк, М. Тульп, А. Мурд // *Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки* : Тр. / НИИсланцев. 1963. Вып. 12. С. 90—105.

Научно-исследовательский
институт сланцев
г. Кохтла-Ярве

Поступила в редакцию
19.10.89

Oil Shale Research Institute
Kohvila-Järve

Received 19.10.89