

*В. И. МАМАЙ, Г. П. СТЕЛЬМАХ, Х. А. КУНДЕЛЬ,  
Е. И. КАЗАКОВ*

### **ВОЗМОЖНОСТИ УВЕЛИЧЕНИЯ ВЫХОДА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФЕНОЛОВ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУКОКСОВАНИЯ СЛАНЦА С ТВЕРДЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ**

Единственным промышленным агрегатом для полукоксования сланцевой мелочи является в настоящее время установка с твердым теплоносителем (УТТ). Другие установки пока находятся в стадии лабораторных или стендовых испытаний. Особенность УТТ состоит в том, что получившийся в ее реакторе в результате полукоксования сланца коксозольный остаток сжигается в технологической топке, а образовавшийся теплоноситель используется для процесса термического разложения сланца, чем обеспечивается автотермичность процесса.

В связи с этим переработка сланца на УТТ должна отличаться более высокими технико-экономическими показателями по сравнению с агрегатами, не использующими потенциального тепла коксозольного остатка. Однако на промышленных УТТ производительностью 200 и 500 т/сут сланца (УТТ-200 и УТТ-500) фактические преимущества данного метода реализованы не были. Удельный выход смолпродуктов на УТТ-500 составил 13—14 против 16—17% на рабочий сланец в шахтных генераторах [1]. Сланцевая смола из УТТ отличается от смолы шахтных генераторов пониженным содержанием фенолов: выход потенциально извлекаемых водорастворимых фенолов на УТТ-500 составил 0,06 против 0,43% на сухой сланец в шахтных генераторах, а выход наиболее ценных фенолов — алкилрезорцинов — соответственно 0,01 и 0,19% на сухой сланец [1, 2].

Эти обстоятельства заставили обратить серьезное внимание на изучение воздействия зольного теплоносителя на процесс полукоксования сланца методом твердого теплоносителя [3—6]. Установлено, что наиболее существенную роль в этом случае играет оксид кальция, образующийся в топочной системе установки за счет диссоциации карбоната кальция — главного составляющего минеральной массы сланца-кукерсита. Лабораторные исследования убедительно показали, что в присутствии оксида кальция протекает хемосорбция кислых компонентов с образованием фенолятов кальция и солей карбоновых кислот [4].

Содержание свободного оксида кальция в теплоносителе определяется температурным режимом в технологической топке УТТ. Теоретические расчеты свидетельствуют [5], что уменьшение температуры в технологической топке ниже 780°C препятствует диссоциации карбоната кальция, а это должно привести к ликвидации эффекта хемосорбции кислых компонентов в реакторе. В силу конструктивных особенностей и технических возможностей УТТ-500 снизить температуру в технологической топке не удалось, так как для этого требовалась значительная реконструкция. И только создание стендовой моделирующей установки производительностью 15 кг/ч сланца позволило получить достоверные данные по выходу и составу смол и фенолов при пониженной температуре в технологической топке.

**Технологический режим и выход жидких продуктов  
термической переработки сланца-кукерсита  
на экспериментальной установке с твердым теплоносителем**

Показатель	Опыт							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Температура, °С:								
в реакторе	468	465	480	470	490	480	495	495
в топке	585	615	620	690	690	720	735	795
Выход, %:								
смоли на сухую массу	18,0	15,5	21,3	21,7	21,2	17,4	18,3	13,3
смоли на органическую массу	62,1	60,2	66,6	68,1	70,3	55,2	55,7	42,9
воды на сухую массу	1,3	1,7	1,4	2,0	1,4	1,9	2,4	1,5
воды на органическую массу	4,5	6,6	4,4	6,1	4,6	6,0	7,2	4,8

Для термической переработки на экспериментальной УТТ использовали сланец-кукерсит, отобранный с конвейера сырого сланца УТТ-500, раздробленный до размеров 0—2 мм и высушенный до влажности 0,1%. Характеристика перерабатываемого сланца:

Содержание на сухое вещество, %:	
Зола	50,9
Углекислота карбонатов	19,3
Условная органическая масса	29,8
Теплота сгорания (высшая), МДж/кг	11,14
Выход продуктов при переработке сланца в алюминиевой реторте, %:	
Смола	22,9
Вода	2,0
Полукок	69,7
Газ + потери	5,4

Технологический режим опытов и выход жидких продуктов термической переработки сланца-кукерсита на экспериментальной УТТ представлен в табл. 1. Температура в реакторе поддерживалась в интервале 460—490°С (смоляной режим полукоксования), а в технологической топке менялась от 585 до 795°С. С ростом температуры в технологической топке выход смолы понижался с 67 до 43% на условную органическую массу сланца (рис. 1). Уменьшение выхода смолы в опытах 2 и 4 (табл. 1) может быть объяснено пониженной температурой в реакторе (465 и 470 против 480—490°С в других опытах).

Из сравнения характеристики суммарной смолы, полученной на стендовой УТТ при различных температурах в технологической топке, следует, что температурный режим значительно влияет на содержание суммарных фенолов (табл. 2): например, при 585°С (опыт 1) содержание суммарных фенолов составляет 30,3%, а при 795°С (опыт 8) — 6,4%.

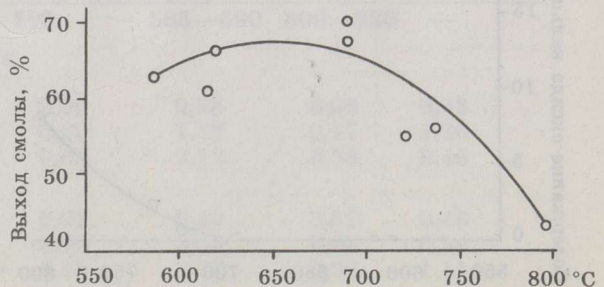


Рис. 1  
Зависимость выхода смолы (%) от температуры в технологической топке

**Характеристика суммарной смолы термической переработки  
сланца-кукерита на стендовой установке с твердым теплоносителем**

Показатель	Опыт							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Температура в технологической топке, °С	585	615	620	650	690	720	735	795
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,962	0,958	0,965	0,965	0,923	0,968	0,967	0,938
Содержание суммарных фенолов, %	30,3	30,6	19,6	10,6	24,0	24,4	20,5	6,4
Отмыто фенолов 3-кратной отмывкой воды, %	1,91	1,95	1,88	—	—	1,95	—	0,57
Состав отмытых фенолов, %:								
Одноатомные	6,1	2,8	1,2	—	—	1,2	—	8,4
2-Метилрезорцин	1,1	—	—	—	—	—	—	—
Резорцин	1,3	1,1	1,2	—	—	1,0	—	0,6
4-Метилрезорцин	3,2	—	—	—	—	—	—	—
5-Метилрезорцин	31,2	29,2	30,3	—	—	30,1	—	8,6
5-Этилрезорцин	13,7	9,7	11,0	—	—	12,9	—	3,9
2,5-Диметилрезорцин	12,0	—	—	—	—	—	—	—
4,5-Диметилрезорцин	13,2	—	—	—	—	—	—	—
Прочие двухатомные	18,2	57,2	56,3	—	—	54,5	—	78,5
Всего 5-алкилрезорцинов	46,2	40,0	42,5	—	—	44,0	—	12,5

Следовательно, снижение выхода смолы с ростом температуры в технологической топке обуславливается уменьшением содержания в ней фенолов.

Появление оксида кальция (рис. 2) наблюдается при температуре 690—700°С в технологической топке. При этой же температуре начинается резкое понижение выхода суммарной смолы и снижение содержания в ней фенолов (табл. 2). Появление оксида кальция в теплоносителе приводит к хемосорбции фенолов и выводу их из реактора в технологическую топку, а не в целевые продукты. С дальнейшим ростом температуры в технологической топке содержание оксида кальция в теплоносителе повышается и происходит понижение выхода смолы и содержания в ней фенолов, поскольку при хемосорбции количество поглощенного вещества возрастает с увеличением количества и поверхности поглопителя.

Таким образом, экспериментальные исследования на стендовой установке подтвердили правильность предположений о том, что путем уменьшения температуры в технологической топке и ликвидации эффек-

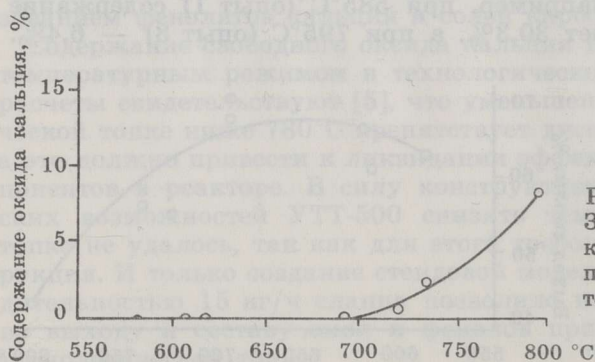


Рис. 2  
Зависимость содержания оксида кальция в теплоносителе от температуры в технологической топке

**Содержание водорастворимых фенолов в подсмольной воде  
термической переработки сланца-кукерсита на стендовой установке  
с твердым теплоносителем и их состав**

Показатель	Опыт				
	1	2	3	6	8
Содержание фенолов, г/дм <sup>3</sup>	29,8	24,0	19,0	20,0	7,4
Состав фенолов, %:					
Одноатомные	5,2	2,4	0	4,0	2,5
Резорцин	8,5	13,4	14,3	10,0	5,0
2-Метилрезорцин	1,5	6,0	0	2,7	7,0
4-Метилрезорцин	4,6	—	—	—	—
5-Метилрезорцин	51,4	55,3	56,3	54,0	51,0
5-Этилрезорцин	9,1	9,8	9,7	10,0	9,6
2,5-Диметилрезорцин	7,2	3,6	5,0	6,9	6,7
4,5-Диметилрезорцин	7,7	4,0	6,0	7,1	7,3
Прочие	4,8	5,6	8,7	5,3	10,9
Всего 5-алкилрезорцинов	69,0	78,5	80,3	74,0	65,6

та диссоциации карбоната кальция можно значительно увеличить выход смолы и фенолов. Однако температура, при которой наблюдался этот эффект, составила 650—700, а не 780—785°C, как предполагалось в расчетах. Эта разница объясняется пониженной концентрацией углекислоты в дымовых газах в опытах на стендовой установке — 12% по объему, тогда как в УТТ-500 эта величина составляет 21% по объему, в связи с чем диссоциация карбоната кальция в условиях стендовой установки начинается при более низких температурах.

Значительное влияние температура в технологической топке оказывает и на выход наиболее ценных водорастворимых фенолов (рис. 3). С ростом температуры их выход падает с 1,3 до 0,3% на условную органическую массу, причем основная масса водорастворимых фенолов сосредоточивается в смоле (до 80%). Из смолы они извлекаются трехкратной промывкой водой в соотношении смола—вода 1 : 1.

Состав отмытых фенолов представлен в табл. 2, состав фенолов подсмольной воды — в табл. 3. Составы характеризуются высоким содержанием 5-алкилрезорцинов — до 46—80% в опытах с низкой температурой в технологической топке (опыты 2, 3, 6). В опыте 8 (температура

Таблица 4

**Выход потенциально извлекаемых водорастворимых  
фенолов при переработке сланца-кукерсита  
в различных агрегатах полукоксования**

Показатель	Экспериментальная УТТ	УТТ-500	Шахтный генератор
Температура в топке, °С	795	585—690	800—820
Выход водорастворимых фенолов из смолы и подсмольной воды, %:			
на сухую массу	0,09	0,38	0,06
на органическую массу	0,29	1,32	0,17
на смолу	0,65	2,12	0,38
Выход 5-алкилрезорцинов, %:			
на сухую массу	0,02	0,19	0,01
на органическую массу	0,06	0,64	0,03
на смолу	0,15	1,02	0,06

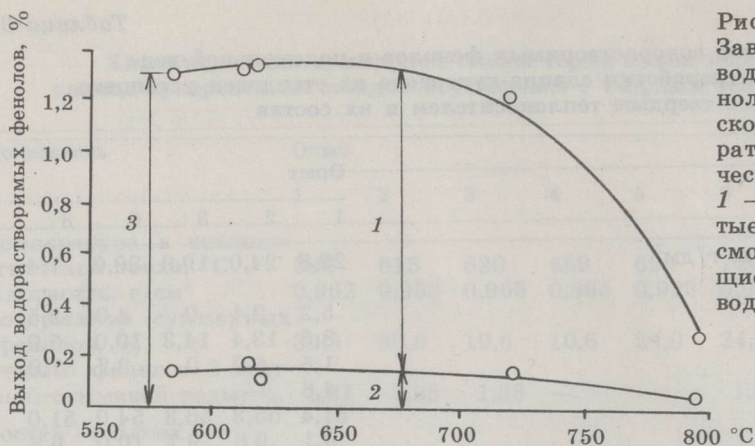


Рис. 3  
Зависимость выхода водорастворимых фенолов (% от органической массы) от температуры в технологической топке: 1 — фенолы, отмытые из суммарной смолы, 2 — содержащиеся в подсмольной воде, 3 — суммарные

в топке 795°C) содержание 5-алкилрезорцинов в фенолах, извлеченных из смолы, понижено до 12,5% (табл. 2).

Для сравнения в табл. 4 представлен выход потенциально извлекаемых водорастворимых фенолов при переработке сланца-кукерсита в различных агрегатах полукоксования. При низкотемпературном режиме в технологической топке (опыт 6) выходы водорастворимых фенолов и 5-алкилрезорцинов практически равны аналогичным показателям для шахтных генераторов, в то время как с ростом температуры в топке (опыт 8) они приближаются к показателю для УТТ-500.

На основании опытных данных по термической переработке сланца-кукерсита на экспериментальной установке можно полагать, что снижение температуры в технологической топке УТТ до 650—700°C ведет к увеличению выхода смолы и водорастворимых фенолов.

В 1982—1983 гг. на созданной в г. Нарве (Эстонская ГРЭС) энерготехнологической установке УТТ-3000 в ряде пусков был осуществлен низкотемпературный режим в технологической топке, в результате чего принципиальное положение об увеличении выхода фенолов нашло свое подтверждение в укрупненном масштабе. Эти данные ждут дальнейшего анализа.

Однако переход на низкотемпературный режим в технологической топке привел к увеличению содержания сероводорода в полукоксовом газе, что не было предусмотрено в первоначальном проекте и поставило ряд технических задач, связанных со сжиганием газа и совершенствованием технологии извлечения сероводорода с последующим получением серы как товарного продукта. Эти трудности осложняют освоение УТТ-3000, но технически преодолимы, что позволяет рассчитывать на повышение экономической эффективности процесса в целом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ефимов В. М., Кундель Х. А. О влиянии технологического режима термической переработки кукерсита на выход 5-алкилрезорцинов. — Химия тв. топлива, 1981, № 2, 86—93.
2. Кундель Х. А., Ефимов В. М., Кайдаш Н. Я. Характерные особенности состава водорастворимых фенолов установки полукоксования сланца с твердым теплоносителем. — Горючие сланцы (бюлл.), 1978, № 7, 12—16.
3. Петухов Е. Ф., Аранович Ю. В. Специфическое действие зольного теплоносителя на компоненты газа полукоксования сланца. — В кн.: Процессы переработки и продукты термического разложения горючиг сланцев. Таллин, 1975, с. 97—106.

4. Дойлов С. К., Ефимов В. М., Кундель Х. А. О влиянии свободной окиси кальция при полукоксовании сланца в установках с твердым теплоносителем на выход и свойства продуктов. — Там же, с. 87—96.
5. Иорудас К. А., Мамай В. И., Аранович Ю. В. Некоторые особенности термического разложения сланца зольным теплоносителем. — В кн.: Исследования в области комплексного энерготехнологического использования топлива. Саратов, 1979, с. 63—68.
6. Кыль А. Т. Термическое разложение сланца в условиях переработки с твердым теплоносителем. — В кн.: Горючие сланцы. Химия и технология. Вып. 1. Таллин, 1954, с. 121—130.

Представил К. Полферов

Государственный научно-исследовательский  
энергетический институт  
им. Г. М. Кржижановского  
г. Москва

Поступила в редакцию  
9. 07. 1984

V. MAMAY, G. STELMAKH, H. KUNDEL, E. KAZAKOV

#### ON POSSIBILITY OF INCREASING WATER-SOLUBLE PHENOL YIELD IN SOLID HEAT CARRIER SHALE SEMICOKING PROCESS

The experimental data obtained in thermal processing of kukersite shales on the experimental plant with a solid heat carrier reveal that decreasing the furnace temperature to 650—700°C increases the yield (relative to resin) of water-soluble phenols (5-alkylresorcins) by 15—16 times over that under traditional temperature conditions which approximates the shaft generator shale processing yield.

Krzhizhanovski State Power  
Research Institute  
Moscow