

К ВОПРОСУ О ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ СЛАНЦА

А. КЫЛЛЬ,

кандидат химических наук

Т. ЛАУС, А. ЭЛЕНУРМ

При термической переработке сланца на действующих установках органическое вещество его нагревается до требуемой температуры и выдерживается при ней до полного выделения летучих. Время нагрева и время выдержки в ходе процесса различно и зависит от конструкции установки, а качество летучих компонентов — смолы и газа — зависит в основном от температуры термического разложения.

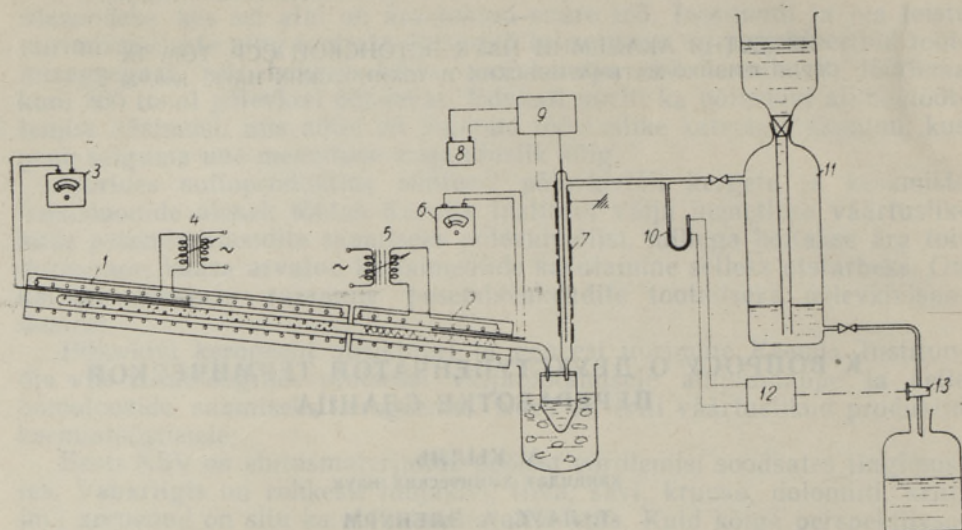
В опытах на установке при заводе «Ильмарине» [1] были исследованы основные закономерности процесса термического разложения сланца в условиях переработки его с твердым теплоносителем. Было показано, что с повышением температуры пиролиза сланца увеличивается выход газовых компонентов, особенно ценных непредельных углеводородов, а в смоле увеличивается содержание низкокипящих ароматических углеводородов. Там же было показано, что количество органического вещества, переходящего в коксовый остаток, возрастает с ростом температуры пиролиза. В связи с тем, что в этих опытах процессы термического разложения и последующего пиролиза парогазовой смеси были территориально совмещены и применение теплоносителя оказало сильное влияние на качество летучих продуктов, возникла необходимость исследовать возможность проведения процессов полукоксования сланца и последующего пиролиза парогазовой смеси на насадке отдельно и, в частности, определить оптимальные условия максимальных выходов этилена, пропилена с наименьшей затратой органического вещества сланца в виде кокса. Большой интерес представляет также получение некоторых данных о поведении летучих продуктов и кислородных соединений в процессе пиролиза парогазовой смеси непосредственно после полукоксования сланца. Раздельное проведение полукоксования сланца и пиролиза парогазовой смеси (двухступенчатая переработка) дает не только возможность регулировать качество продукции, но имеет ряд преимуществ и с теплотехнической точки зрения.

Исследование пиролиза летучих продуктов полукоксования сланцев в различных условиях проводилось рядом авторов [2-4]. В результате лабораторных и полупромышленных исследований предложена схема переработки твердого топлива, предусматривающая полное превращение летучей части топлива в газообразные продукты, используемые либо в качестве бытового газа, либо для химического синтеза. В указанных работах, однако, обращается недостаточно внимания на выход и характер жидких продуктов.

Для получения данных об оптимальных условиях процесса, обеспечивающего получение как газовых, так и жидких продуктов пиролиза определенного качества, нами была проведена серия опытов на лабораторной установке.

Методика опытов

Пиролиз парогазовой смеси проводился в кварцевой реторте диаметром 21 мм и длиной 100 мм непосредственно после выделения летучих продуктов, образовавшихся в процессе полукоксования сланца, без их предварительной конденсации и охлаждения. Реторта обогревалась электропечью с двумя секциями обогрева — для зоны полукоксования и для зоны пиролиза (фиг. 1).



Фиг. 1. Схема опытной установки для пиролиза летучих продуктов полукоксования. 1 — электропечь (зона полукоксования); 2 — электропечь (зона пиролиза); 3, 6 — милливольтметры; 4, 5 — автотрансформаторы; 7 — электрофильтр-холодильник; 8 — аккумулятор; 9 — катушка Румкорфа; 10 — контактный манометр; 11 — газометр; 12 — реле; 13 — клапан.

Ход опыта был следующим. Навеска сланца засыпалась в конец реторты, зона пиролиза летучих продуктов полукоксования заполнялась насадкой. Между навеской сланца и зоной пиролиза (в зоне полукоксования) оставалось незаполненное пространство.

В качестве насадки использовался прокаленный шамот, измельченный до зерен диаметром 3 мм. Соотношение навески сланца к весу насадки составляло 4:7. Температура обогрева зон измерялась на внешней поверхности реторты при помощи двух термомпар. Температура опыта определялась специальными измерениями непосредственно в слое полукокса и насадки.

Конденсация жидких продуктов осуществлялась в приемнике с ледяным охлаждением, газ собирался в газометре. Давление газа в системе во время опыта поддерживалось на постоянном уровне при помощи автоматического регулятора давления.

Поскольку при температуре пиролиза выше 650°С происходит интенсивное выделение паргазовой смеси в виде устойчивого тумана, не конденсирующегося в обычных условиях, то для дополнительной конденсации был применен лабораторный электрофильтр, обеспечивающий полную конденсацию жидких продуктов.

Заполненная реторта помещалась в электропечь и соединялась с системой конденсации. После проверки аппаратуры на герметичность включался электрообогрев зоны пиролиза. При достижении заданной температуры в зоне пиролиза начинался нагрев

Таблица 1

Характеристика исходного сланца

Состав сухого сланца, %						Выход продуктов полукоксования в алюминиевой реторте, % на сухой сланец			
A	CO ₂ минер.	C	H	S	O+N	Смола	Пирогенетическая влага	Полукок	Газ+потери
34,46	11,79	42,65	5,26	0,90	6,96	38,1	2,9	51,4	7,6

зоны полукоксования. Полукоксование во всех опытах проводилось при постоянном режиме, скорость нагрева составляла 25° в минуту. Конечной температурой в зоне полукоксования было принято 510° , эта температура поддерживалась здесь в течение 30 минут, т. е. практически до прекращения выделения газа.

Опыты по пиролизу парогазовых продуктов полукоксования проводились в температурном интервале от 560 до 830° в зоне пиролиза.

Во всех опытах применялся просеянный сланец с размером зерен от $0,25$ до $1,0$ мм в количестве $40,0$ г. Характеристика его приведена в табл. 1. Содержание органического вещества в сланце, определенное по методу, предложенному Х. Раудсеппом [5], составляло $55,77\%$.

По окончании опыта замерялось количество газа и жидких продуктов и составлялся материальный баланс.

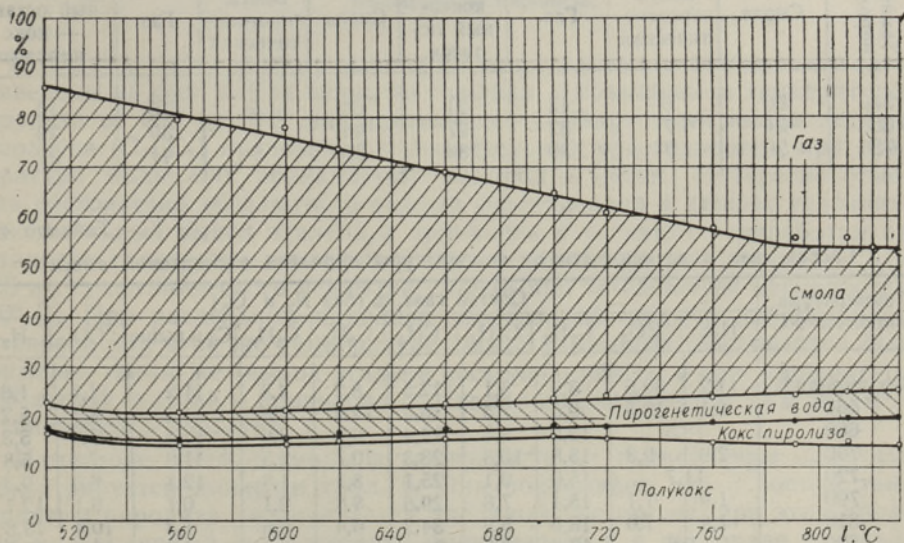
Для каждого режима опыта производились соответствующие анализы и определения. Газ анализировался на аппарате ВТИ. Состав углеводородной части определялся методом газовой хроматографии на аппарате ХЛ-2. Содержание сероводорода в газе устанавливалось непосредственно после опыта йодометрически, после осаждения в растворе ацетата кадмия [6].

Ввиду малого количества полученного продукта, для суммарной смолы определяли удельный вес, элементарный состав и содержание функциональных групп $-\text{OH}$ и $>\text{CO}$ [7, 8]. Содержание серы в продуктах определялось методом Гроте [9].

Результаты опытов

Материальные балансы термического разложения сланца при разных режимах пиролиза парогазовой смеси приведены в табл. 2. Данные распределения органического вещества сланца между продуктами термического разложения в зависимости от температуры пиролиза представлены на фиг. 2.

Как видно из таблицы и рисунка, с ростом температуры пиролиза закономерно увеличивается выход газа за счет уменьшения выхода смоляных продуктов. Одновременно растет количество кокса, образующегося в процессе пиролиза, достигая при температуре 800° $5,0\%$ от



Фиг. 2. Распределение органического вещества сланца между продуктами термического разложения в зависимости от температуры пиролиза парогазовой смеси.

Таблица 2

Материальные балансы термического разложения сланца при разных температурах пиролиза

Температура пиролиза*, °С	Выход продуктов, % на исходный сланец				
	Смола	Влага пиро-генетиче-ская**	Полукоксо-вый остаток	Кокс пиролиза	Газ
Без пиролиза	34,98	3,00	53,70	—	7,22
560	32,28	3,15	51,72	0,28	11,47
600	30,77	3,03	50,83	0,90	13,37
620	28,67	2,90	51,75	1,28	14,30
660	25,07	2,90	52,87	1,13	16,93
700	22,58	2,80	53,22	0,83	19,47
720	20,00	2,90	53,12	1,53	21,35
760	18,77	2,90	52,05	2,08	23,00
790	17,00	2,78	52,24	2,43	24,45
810	16,75	2,65	52,50	2,38	24,62
820	15,30	2,90	52,75	2,60	25,35
830	14,50	2,90	53,00	3,08	25,42

* Температура полукоксования во всех опытах была одинакова — 510° С.

** Выход гигроскопической влаги при всех температурах пиролиза составлял 1,10%.

Таблица 3

Сравнительные данные распределения органического вещества сланца в условиях термической переработки с применением твердого теплоносителя и при раздельном пиролизе парогазовой смеси

Температура пиролиза, °С	Выход продуктов, % на органическое вещество сланца							
	В установке с твердым теплоносителем [1]				В лабораторной установке с раздельным пиролизом			
	Смола	Влага пиро-генетиче-ская	Газ	Полу-коксо-вый остаток	Смола	Влага пиро-генетиче-ская	Газ	Полукоксо-вый остаток + кокс пиролиза
510	60	6	13	21	63	5	13	19
650	34	7	32	27	45	5	30	20
750	20	7	39	34	33	5	41	21

Таблица 4

Состав газа в зависимости от температуры пиролиза парогазовой смеси

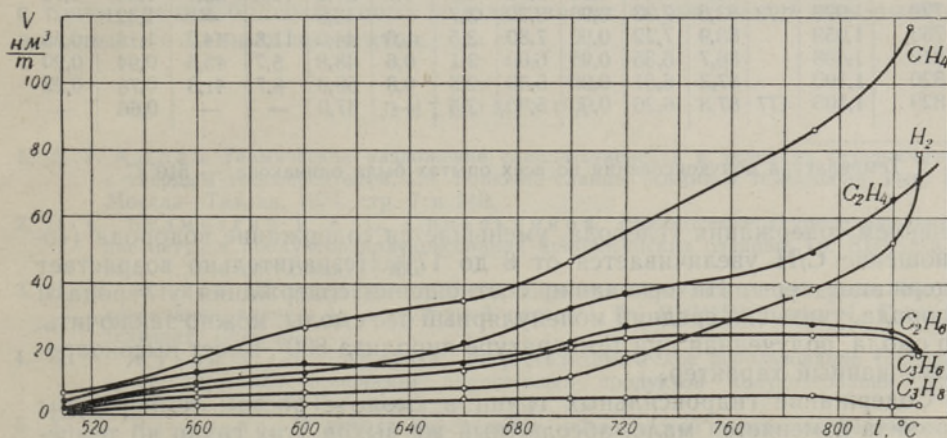
Температура пиролиза*, °С	Состав газа, % (без N ₂ и O ₂)									
	H ₂ S	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ и выше	CO	H ₂
Без пиролиза	11,2	30,6	3,0	5,1	12,5	8,2	4,8	11,2	11,5	1,8
560	6,1	18,3	9,5	7,5	16,4	12,6	4,8	11,1	8,5	5,2
660		18,5	12,9	8,4	19,4	9,9	3,0	10,1	7,8	5,3
700	2,9	9,3	15,8	10,3	23,3	10,7	2,5	11,8	7,6	5,8
720		11,7	15,0	9,1	25,1	8,1	1,6	12,1	8,0	9,3
790	1,9	7,1	15,4	7,8	29,6	8,8	2,1	6,1	9,1	12,1
810	1,8	7,0	18,6	5,9	34,2	6,4	0,6	1,3	10,4	13,8
820		9,6	17,3	6,5	30,0	6,4	0,8	2,7	10,8	15,9
830	1,7	6,3	17,7	4,8	28,7	4,9	0,9	3,9	11,0	20,1

* Температура полукоксования во всех опытах была одинакова — 510° С.

органического вещества. Заметного влияния процесса пиролиза на выход пирогенетической влаги в данных условиях не наблюдается.

При сравнении распределения органического вещества в процессе раздельного пиролиза парогазовой смеси и в установке с твердым теплоносителем (табл. 3) в одинаковых температурных условиях в первом случае наблюдается повышенный выход смоляных продуктов и пониженный выход твердого остатка. Выход газа в обоих случаях почти одинаков.

Данные табл. 4 иллюстрируют изменение состава газа в зависимости от температуры пиролиза. По мере повышения последней заметно возрастает содержание водорода и уменьшается содержание CO_2 и сероводорода в газе. Содержание непредельных углеводородов достигает максимального значения при $700\text{--}750^\circ$; содержание предельных углеводородов заметно падает при температуре около 800° .



Фиг. 3. Выходы индивидуальных углеводородов газа в зависимости от температуры пиролиза.

Показатели абсолютного выхода индивидуальных углеводородов газа приведены на фиг. 3. Как видно из графика, с повышением температуры пиролиза от 650 до 800° интенсивно растет абсолютный выход первых гомологов (C_1 , C_2) предельных и непредельных углеводородов, при температуре выше 800° превалируют водород и метан. Интересно отметить постоянство абсолютного выхода сероводорода в данных условиях. Максимальный выход этилена и пропилена в условиях переработки на установке с твердым теплоносителем составлял соответственно $44,5$ и $20,3$ н.м.³/т органического вещества сланца при температуре переработки 750° [1]. При раздельном пиролизе парогазовой смеси в лабораторной установке при этой же температуре выход указанных компонентов был примерно таким же (выход этилена несколько ниже), а при температуре 820° выход этилена и пропилена составлял соответственно 65 и 25 н.м.³/т органического вещества.

Изменение состава смолы в зависимости от температуры пиролиза иллюстрируется данными табл. 5. Она показывает, что с ростом температуры пиролиза увеличивается удельный вес смолы, при этом средний молекулярный вес несколько уменьшается и в интервале температуры пиролиза $700\text{--}800^\circ$ уже не меняется, находясь в пределах 180 . В зависимости от температуры пиролиза изменяется элементарный состав смолы. По мере роста температуры пиролиза в смоле, наряду с уве-

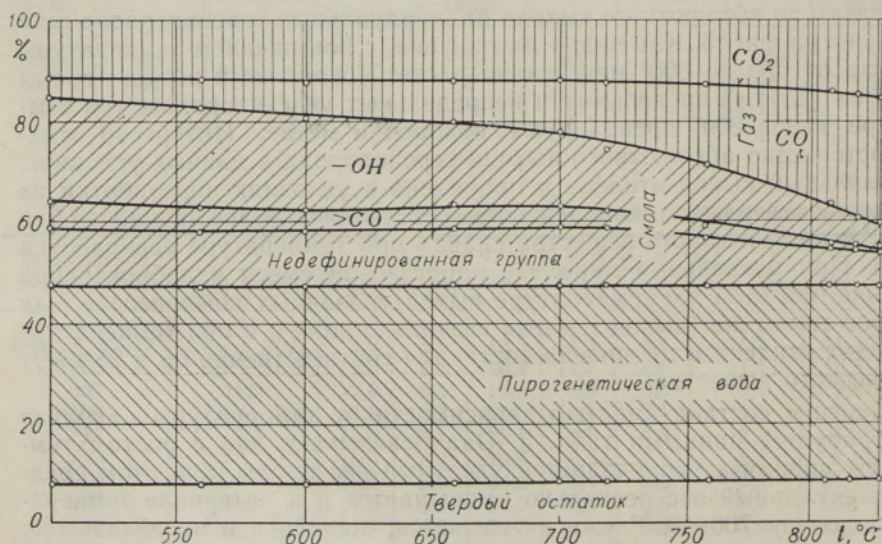
Характеристика смоляных продуктов пиролиза

Температура пиролиза*, °С	Удельный вес d_{20}^{20}	Средний молеку- лярный вес	Элементарный состав, %				Содержа- ние функ- циональ- ных групп, %		Распределение кислорода меж- ду группами, %			Выход функцио- нальных гр упп, % на органическое вещество	
			С	Н	S	O+N	-OH	>CO	-OH	>CO	Недефини- рованная	-OH	>CO
												-OH	>CO
Без пиро- лиза	0,9530	190	82,5	10,26	0,75	6,49	3,8	1,4	55,0	12,3	32,7	2,38	0,88
560	0,9539		82,7	9,73	0,77	6,80	4,0	1,5	55,3	12,6	32,1	2,28	0,85
600	0,9781		83,2	9,30	0,75	6,75	4,1	1,5	57,4	12,6	30,0	2,28	0,84
660	0,9945		82,2	8,83	0,80	8,00	4,0	—	47,0	—	—	1,81	—
700	1,033		83,4	7,44	0,86	8,30	4,5	1,7	51,0	12,3	35,7	1,83	0,70
720	1,073	173	83,6	7,23	0,90	8,30	3,7	—	42,0	—	—	1,42	—
760	1,059		83,9	7,22	0,90	7,80	3,5	1,6	44,0	11,8	44,2	1,18	0,55
810	1,098		86,7	6,35	0,95	6,00	3,1	0,6	48,8	5,7	45,5	0,94	0,20
820	1,100		87,3	6,51	0,90	5,30	2,8	0,8	50,0	8,7	41,3	0,78	0,22
820	1,105	177	87,8	6,26	0,90	5,00	2,5	—	47,0	—	—	0,66	—

* Температура полукоксования во всех опытах была одинакова — 510° С.

личением содержания углерода, уменьшается содержание водорода (соотношение С/Н увеличивается от 8 до 17). Незначительно возрастает содержание серы. На основании соотношения содержания углерода и водорода, учитывая средний молекулярный вес смолы, можно заключить, что смола, полученная при температуре пиролиза 800°, имеет высокоароматизованный характер.

Содержание гидроксильных групп в смоле с ростом температуры пиролиза изменяется мало, абсолютный же выход этих групп до температуры 650° не меняется, а в интервале температур 650—820° уменьшается почти вдвое. При этом смола содержит еще значительное количество соединений с гидроксильной группой.



Фиг. 4. Распределение кислорода органического вещества сланца между продуктами пиролиза.

Исходя из баланса распределения кислорода органической части сланца между продуктами пиролиза (фиг. 4), можно заключить, что выход газа, в частности выход CO, растет главным образом за счет разложения кислородных соединений смолы с гидроксильной группой.

Выводы

1. При пиролизе парогазовой смеси полукоксования сланца непосредственно после газовыделения образуется меньше кокса и больше ароматической смолы, чем при пиролизе продуктов полукоксования после их охлаждения.

2. Термическую переработку сланца на установке с твердым теплоносителем с целью получения легких непредельных углеводородов и ароматических соединений предпочтительно проводить в две ступени как с точки зрения более полного использования сырья, так и максимального выхода ценных продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Қылль, Термическое разложение сланца-кукерсита в условиях переработки с твердым теплоносителем, Сб. Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 1, Москва—Таллин, 1954, стр. 7 и 246.
2. Э. С. Безмозгин и А. С. Синельников, Высокотемпературное разложение летучих продуктов полукоксования прибалтийских сланцев, Тр. ВНИИПС, вып. 4, Гостоптехиздат, 1955.
3. В. В. Жуков, Исследование процесса пиролиза парогазовых продуктов полукоксования сланца на огнеупорной насадке, Тр. ВНИИПС, вып. 4, Гостоптехиздат, 1955.
4. В. А. Жуков, С. Л. Терехов, Энергогазохимическое использование топлива с регулируемым пиролизом парогазовых продуктов полукоксования, Тр. ВНИИПС, вып. 7, Гостоптехиздат, 1959.
5. Х. Т. Раудсепп, О методе определения органической массы прибалтийских сланцев, Тр. Таллинск. политехн. ин-та, серия А, № 46, 1953.
6. А. Н. Блаженова, А. А. Ильинская и Ф. М. Рапопорт, Анализ газов в химической промышленности, Госхимиздат, 1954.
7. H. Dewalt, H. Glenn, Analytical Acetylation, *Analyt. Chem.*, **24**, 1952, 1789.
8. А. Я. Аарна и В. Т. Палуоя, Вопросы определения кислородсодержащих функциональных групп в сланцевой смоле, Тр. Таллинск. политехн. ин-та, серия А, № 63, 1955.
9. H. Grote, A. Krekeler, Die quantitativen Bestimmungen von Schwefel und Halogenen in verbrennlichen Stoffen, *Angew. Chemie*, **46**, Nr. 6, 1933, 106—109.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
17. II 1960

PÕLEVKIVI KANEASTMELISEST TERMILISEST TÖÖTLEMISEST

A. Kõll,
keemiakandidaat

T. Laus, A. Elenurm

Resümee

Nagu põlevkivi termilise töötlemise katsed pooltööstuslikul tahke soojusekandjaga seadmel näitasid, saadakse kõrgemal lagunemistemperatuuril väärtuslike gaasiliste külastamata ühendite ja aromaatsete vedelproduktide kõrval suurel hulgal tahket jääki. Eesmärgiga maksimaalselt ära kasutada põlevkivis sisalduvat orgaanilist ainet väärtuslike lenduvate produktide saamiseks, töödeldi laboratoorses seadmes põlevkivi termi-

liselt kahes astmes. Esimeses neist uteti põlevkivi 510°C juures, teises astmes toimus utimisel eraldunud auru ja gaaside segu täiendav pürolüüs šamott-täidisel temperatuuril 560—830°.

Selgus, et kaheastmelise termilise töötlemise puhul saadakse kõrgemal temperatuuril rohkem õli ja vähem koksi kui üheastmelisel termilisel töötlemisel sama temperatuuri juures. Temperatuuri tõusuga pürolüüsitsoonis kasvab intensiivselt vesinikusisaldus gaasis ning väheneb süsihappegaasi ja väävelvesiniku osa. Küllastamata süsivesinike sisaldus gaasis saavutab maksimumi temperatuuril 700—750°. Pürolüüsitemperatuuri tõusuga toimub nii küllastatud kui ka küllastamata süsivesinike osas nihkumine nimeetatud homologiliste ridade madalamate liikmete, s. o. metaani ja etüleenini suunas. Pürolüüsil 820° juures saadi 1 tonnis põlevkivis sisalduva kerogeeni kohta 65 nm³ etüleenini ja 25 nm³ propüleeni. Pürolüüsitsoonis tekkinud koksi hulk ei ületanud 5% kerogeenist. Pürolüüsitemperatuuri tõusuga suureneb aromaatsete ühendite sisaldus õlis. Põlevkivi hapnikubilansist selgub, et gaasi, eriti süsinikoksüüdi hulga suurenemine kõrgemal pürolüüsitemperatuuril toimub õli hüdroksüülrühma sisaldavate hapnikuühendite lagunemise arvel.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
17. II 1960

ZUR ZWEISTUFIGEN THERMISCHEN VERARBEITUNG DES BRENSCHIEFERS

A. Kõll, T. Laus, A. Elenurm

Zusammenfassung

In einer halbindustriellen Experimentalanlage mit festem Wärmeträger angestellte Versuche haben nachgewiesen, dass bei höheren Zersetzungstemperaturen neben wertvollen ungesättigten gasförmigen Verbindungen und aromatischen flüssigen Produkten eine beträchtliche Menge festen Rückstandes erhalten wird.

Mit dem Ziel, die organische Substanz des Brennschiefers für die Gewinnung flüchtiger Produkte meistmöglich auszuwerten, wurde der thermische Verarbeitungsprozess laboratorisch in zwei Stufen durchgeführt. In der ersten Stufe erfolgte die Schwelung des Brennschiefers bei einer Temperatur von 510°C; in der zweiten Stufe wurde eine zusätzliche Pyrolyse der flüchtigen Schwelprodukte auf einer Schamottfüllung vorgenommen, wobei die Temperatur von 560 bis 830°C gesteigert wurde.

Bei den Versuchen stellte es sich heraus, dass die zweistufige thermische Verarbeitung bei hoher Temperatur mehr Öl und weniger Koks liefert als die einstufige bei der gleichen Temperatur. Der Wasserstoffgehalt des Gases wächst intensiv mit dem Steigen der Temperatur in der Pyrolysezone; gleichzeitig nimmt der Anteil der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffes ab. Sein Maximum erreicht der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Gas bei einer Temperatur von 700—750°C. Mit dem Steigen der Pyrolysetemperatur erfolgt sowohl bei den gesättigten als auch bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine Verschiebung in der Richtung der niedrigen Glieder der homologen Reihen, d. h. in der Richtung des Methans und Äthylens.

Die Menge des Äthylens und Propylens bei der Pyrolyse betrug bei 820°C 65 resp. 25 Nm³ für die aus einer Tonne Brennschiefer gewonnene Menge Kerogen. Die Menge des in der Pyrolysezone entstandenen Kokes überstieg nicht 5% des Kerogens. Mit dem Steigen der Pyrolysetemperatur vergrößert sich der Gehalt an aromatischen Verbindungen im Öl. Die Sauerstoffbilanz des Brennschiefers zeigt, dass die Zunahme der Gasmenge, namentlich des Kohlenoxyds, bei hoher Pyrolysetemperatur auf Kosten der die Hydroxylgruppe des Öles enthaltenden Sauerstoffverbindungen erfolgt.

Institut für Chemie
der Akademie der Wissenschaften
der Estnischen SSR

Eingegangen
am 17. Febr. 1960