

**ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. Г.М. КРЖИЖАНОВСКОГО»**

На правах рукописи



Хасхачих Владимир Владимирович

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОМАССОБМЕННЫХ
ПРОЦЕССОВ ПИРОЛИЗА ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА ТВЕРДЫМ
ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ**

Специальность 01.04.14 - Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
К.т.н., с.н.с. Потапов О.П.

Москва 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ.....	12
1.1 Краткие сведения о горючих сланцах.....	12
1.2 Ресурсы горючих сланцев.....	15
1.3 Направления использования горючих сланцев.....	17
1.4 Современные технологии термической переработки горючих сланцев.....	19
1.4.1 Процессы пиролиза горючего сланца газовым теплоносителем.....	20
1.4.2 Процессы пиролиза горючего сланца твердым теплоносителем.....	23
1.5 Оценка эффективности процессов переработки горючего сланца.....	30
1.6 Пути повышения эффективности переработки топлив в УТТ.....	33
1.7 Выводы по главе.....	35
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ В АППАРАТАХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ УСТАНОВКИ С ТВЕРДЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ.....	36
2.1 Существующие представления о смешении сыпучих материалов.....	36
2.1.1 Постановка задачи.....	36
2.1.2 Современные конструкции смесителей.....	36
2.1.3 Методы оценки качества смеси.....	42
2.1.4 Исследования в области смешения материалов.....	43
2.2 Исследование движения твердых материалов в камере смешения УТТ	47
2.3 Экспериментальное исследование процесса смешения горючего сланца и твердого теплоносителя в реакторе пиролиза барабанного типа УТТ.....	51
2.3.1 Экспериментальная установка.....	51
2.3.2 Методика эксперимента.....	56
2.3.3 Результаты эксперимента и их анализ.....	58
2.4 Выводы по главе.....	65
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОМАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ	

ПИРОЛИЗА ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА В УСТАНОВКЕ С ТВЕРДЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ.....	68
3.1 Постановка задачи исследования.....	68
3.2 Анализ экспериментальных и теоретических исследований теплообмена в условиях пиролиза топлива твердым теплоносителем.....	69
3.3 Экспериментальное исследование пиролиза горючего сланца Ленинградского месторождения твердым теплоносителем.....	73
3.3.1 Экспериментальная установка.....	73
3.3.2 Математическая модель пиролиза горючего сланца.....	75
3.3.3 Характеристики исследуемого материала.....	77
3.3.4 Методика эксперимента.....	79
3.3.5 Результаты эксперимента и их анализ.....	80
3.3.5.1 Теплопередача между частицами горючего сланца и твердого теплоносителя.....	80
3.3.5.2 Массообмен при фазовых превращениях органической массы горючего сланца.....	84
3.3.5.3 Выход пирогенетической воды и газа пиролиза.....	85
3.3.5.4 Выход полукокса пиролиза горючего сланца.....	86
3.3.5.5 Выход смолы пиролиза горючего сланца.....	87
3.4 Влияние скорости нагрева на процесс пиролиза горючего сланца.....	88
3.5 Выводы по главе.....	91
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ВЫХОД ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА.....	94
4.1 Анализ исследований пиролиза горючего сланца в присутствии минеральных компонентов.....	94
4.2 Постановка задачи.....	103
4.3 Экспериментальное исследование пиролиза горючего сланца Ленинградского месторождения в смеси с оксидом кальция.....	106

4.3.1	Экспериментальная установка.....	106
4.3.2	Методика эксперимента.....	106
4.3.3	Результаты эксперимента и их анализ.....	107
4.3.3.1	Выход продуктов пиролиза горючего сланца.....	107
4.3.3.2	Анализ смолы пиролиза горючих сланцев.....	109
4.3.3.3	Анализ газа пиролиза горючих сланцев.....	110
4.4	Зависимость степени разложения карбонатов минеральной части сланца от температуры термообработки.....	111
4.5	Выводы по главе	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....		113
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		116

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Постоянное увеличение потребления энергии в мире приводит к истощению традиционных энергетических ресурсов, таких как нефть и газ, поэтому поиск альтернативных источников энергии становится все более важной задачей. Одним из этих источников, в первую очередь из-за огромных запасов и химического состава, может стать горючий сланец (ГС). ГС характеризуется высоким содержанием минеральных компонентов, тесно связанных с органическим веществом, что существенно усложняет прямое сжигание данного топлива из-за загрязнения золовыми отложениями топочных экранов и пароперегревателей, а также коррозионного и абразивного износов пароперегревателей и водяных экономайзеров. Альтернативой прямому сжиганию ГС является термическая переработка (пиролиз), позволяющая перевести до 90% их органической массы в парообразные продукты и производить не только котельное топливо высокого качества, но и моторные топлива, а также ценное химическое сырье.

В настоящее время наиболее востребованной технологией термической переработки сланца является процесс «Галотер», реализованный в установках с твердым теплоносителем (УТТ). Создание и внедрение в промышленную эксплуатацию данной технологии стало возможно благодаря проведенным научно-исследовательским работам И.С. Галынкера, Б.И. Тягунова, М.Я. Губергрица, Д.А. Вороны и др. Однако, несмотря на продолжительную эксплуатацию существующих установок, основной фактор, определяющий эффективность переработки сланца - выход сланцевой смолы, в них ниже, чем при полукоксовании в лабораторных условиях с использованием стандартной реторты Фишера. Это негативно сказывается на себестоимости получения синтетической нефти из ГС и снижает конкурентоспособность процесса по отношению к традиционным способам получения жидких топлив.

Решение данной технической проблемы возможно только за счет комплексного исследования тепломассообменных процессов пиролиза сланца в

основных аппаратах установок с твердым теплоносителем. При этом особое влияние на выход и свойства получаемых продуктов оказывают скорость нагрева исходного топлива и конечная температура процесса. Так, повышение скорости нагрева снижает влияние вторичных процессов преобразования исходных продуктов пиролиза, что, в свою очередь, приводит к увеличению выхода смолы. Скорость нагрева определяется двумя факторами: временем подвода тепла к частице топлива, зависящим от условий теплопередачи на её поверхности, и временем, необходимым для непосредственного прогрева, которое зависит от её размера и теплофизических свойств. Необходимо отметить, что в условиях реального процесса подвод тепла к частице топлива существенно усложняется активным встречным выделением газообразных продуктов термического разложения органической массы топлива, что непосредственно сказывается и на механизме теплопередачи. При переработке сланца твердым теплоносителем особую роль играет смешение материалов (сланца и твердого теплоносителя), от которого зависит интенсивность и равномерность нагрева частиц топлива. Среди факторов, приводящих к снижению выхода смолы, следует отметить взаимодействие минеральных компонентов золы, используемой в качестве твердого теплоносителя, с продуктами термического разложения.

Таким образом, детальное исследование тепломассообменных процессов при пиролизе сланца твердым теплоносителем весьма актуально, поскольку позволяет установить причину более низкого выхода смолы в промышленных установках типа УТТ по сравнению с данными, получаемыми в реторте Фишера.

Степень разработанности. В разное время исследованиями термической переработки горючих сланцев занимались Энергетический институт им. Г.М. Кржижановского (ЭНИН), Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина (СГТУ), Институт горючих ископаемых (ИГИ), НИИ Сланцев, Таллиннский технологический университет (ТТУ) и другие организации. Большой вклад в исследование горючих сланцев внесли советские ученые: М.Я. Губергриц, Я.И. Хисин, З.Ф. Чуханов, В.М. Ефимов, К.Э. Уров. Современное состояние исследований термической переработки горючих сланцев

отражено в работах российских и зарубежных ученых: Э.П. Волкова, Г.Я. Герасимова, А.Л. Лапидуса, В.Г. Каширского, A. Ots, I. Aarna, X. Jiang, S.Li, J. Qian, D. Van Puuyvelde. В работах указанных авторов в основном приводятся данные по исследованию элементного и минерального составов, теплофизических характеристик горючих сланцев известных месторождений во многих странах мира, результаты термического разложения топлив при различных температурных режимах и способах воздействия. Что касается исследований технологии термического разложения сланца твердым теплоносителем, то в современных работах отражены, как правило, результаты численного моделирования процесса, в то время как результаты физического моделирования практически отсутствуют. Анализ этих работ позволил сформировать цель и поставить задачи проведенных исследований.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование механизмов переноса массы и энергии при сложном теплообмене и физико-химических превращениях в условиях пиролиза сланца твердым теплоносителем и выявление закономерностей, позволяющих повысить эффективность данного процесса. Для изучения смешения материалов был разработан экспериментальный стенд, имитирующий движение материалов в реакторе барабанного типа УТТ. При создании стенда учитывалось как геометрическое подобие модели и натуры, так и критерии подобия, характеризующие движение материалов внутри барабана (удельное напряжение реактора по твердой фазе, центробежный критерий Фруда, время пребывания и степень заполнения реактора). При моделировании процесса смешения использовался горючий сланец и его зола, при этом фракционный состав и соотношения материалов были сопоставимы с применяемыми в промышленных условиях. Особый интерес представляло исследование теплопередачи и фазовых превращений органической массы сланцев при их пиролизе твердым теплоносителем, т.е. в состоянии, максимально приближенном к промышленному. На разработанном экспериментальном стенде создавались условия идеального смешения для прогнозирования получаемого эффекта от внедрения интенсификации смешения материалов на промышленных установках. При

моделировании процесса учитывались температуры материалов, их соотношение и фракционный состав. Для исключения воздействия минеральных компонентов золы на пиролиз сланца в качестве теплоносителя использовался инертный материал (кварцевый песок). При оценке влияния зольного теплоносителя на процесс пиролиза ГС была использована стандартная реторта Фишера, в которой происходило термическое разложение сланца с добавкой минерального компонента. Для достижения поставленной цели необходимо было **решить следующие задачи:**

1. Исследовать закономерности движения (смещения) материалов в аппаратах термического разложения установки с твердым теплоносителем.
2. Выявить механизм теплопередачи при термическом разложении горючего сланца твердым теплоносителем.
3. Исследовать процесс переноса массы при фазовых превращениях органического вещества горючего сланца в условиях его пиролиза твердым теплоносителем.
4. Оценить влияние минеральных компонентов зольного теплоносителя на выход продуктов термического разложения горючего сланца.

Научная новизна:

1. Разработан новый способ определения качества смешения материалов в аппаратах барабанного типа и впервые получена зависимость изменения коэффициента неоднородности смеси горючего сланца и теплоносителя по длине реактора в установках с твердым теплоносителем.
2. Разработана математическая модель процесса пиролиза горючего сланца твердым теплоносителем и впервые выявлена преобладающая роль лучистого теплообмена в условиях активного газовыделения из отдельно взятых частиц топлива.
3. Получены новые экспериментальные данные по выходу продуктов пиролиза горючего сланца в условиях высокоскоростного нагрева твердым теплоносителем.
4. Впервые получены экспериментальные данные по влиянию оксида кальция на выход продуктов пиролиза горючего сланца Ленинградского месторождения.

Практическая значимость работы:

1. Проведенные экспериментальные исследования по смешению горючего сланца и твердого теплоносителя показали, что в реакторе барабанного типа полное смешение материалов наступает после прохождения только 65% длины барабана. Предложены решения для повышения эффективности смешения материалов и как следствие увеличения интенсивности передачи тепла от теплоносителя к сланцу.

2. Полученные экспериментальные данные по термическому разложению (пиролизу) горючего сланца твердым (инертным) теплоносителем в условиях идеального смешения показывают возможность увеличения выхода сланцевой смолы более чем на 30% по сравнению с выходом жидких продуктов в существующих промышленных установках с твердым теплоносителем.

3. Экспериментально установлено, что при пиролизе горючего сланца присутствие свободного оксида кальция может приводить к потере до 20% смолы и значительного количества газа пиролиза вследствие поглощения их кислых компонентов. Показано, что снижение температуры термообработки коксозольного остатка в топке аэрофонтанного типа до 780 °С позволит избежать разложения карбоната кальция и соответственно образования свободного оксида кальция.

4. Получены патенты РФ на полезную модель №127879 «Устройство для исследования процесса термического разложения твердых топлив» и №154252 «Устройство для определения коэффициента неоднородности смеси сыпучих материалов».

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментального исследования процесса смешения горючего сланца и теплоносителя в модели реактора барабанного типа установки с твердым теплоносителем.

2. Доказательство преобладающей роли лучистой составляющей теплообмена при пиролизе сланца твердым теплоносителем в условиях активного газовыделения из отдельно взятых частиц топлива.

3. Результаты экспериментального исследования термического разложения горючего сланца в условиях высокоскоростного нагрева твердым теплоносителем.

4. Результаты экспериментального исследования влияния оксида кальция на выход продуктов пиролиза горючего сланца.

Достоверность. В работе были применены фундаментальные законы механики, тепломассообмена, а также использованы методы, широко апробированные и подтвержденные инженерной практикой и экспериментальными исследованиями. Достоверность полученных результатов определяется использованием при проведении экспериментальных исследований поверенной современной измерительной аппаратуры и удовлетворительным согласованием результатов с расчетными данными.

Личный вклад автора:

1. Постановка проблемы интенсификации тепломассообменных процессов при термическом разложении (пиролизе) горючего сланца твердым теплоносителем с целью повышения выхода целевых продуктов пиролиза сланца в установках с твердым теплоносителем.

2. Создание модели реактора барабанного типа и проведение экспериментальных исследований процесса смешения горючего сланца и твердого теплоносителя.

3. Создание установки для термического разложения (пиролиза) горючего сланца твердым теплоносителем в условиях идеального смешения и проведение экспериментальных исследований по изучению особенностей тепломассообменных процессов при фазовых превращениях органической массы горючего сланца.

4. Экспериментальное исследование влияния минеральных компонентов на выход продуктов пиролиза горючего сланца;

5. Проведение анализа и обобщение полученных результатов, формулирование основных положений и выводов работы.

Апробация работы. Основные положения работы, результаты теоретических и расчетных исследований докладывались и обсуждались на:

Конкурсе работ молодых специалистов ОАО «ЭНИН» - диплом за 3-е место (Москва, 2013); XIII Всероссийской школе-конференции с международным участием «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики» (Новосибирск, 2014); XXI Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов “Радиоэлектроника, электротехника и энергетика” (Москва, 2015); XVIII Международной научно-технической конференции Бенардосовские чтения: «Состояние и перспективы развития электро- и теплотехнологии» (Иваново, 2015); Конференции «Крым - территория зеленой экономики» (Симферополь, 2015); Конкурсе-конференции молодых ученых и специалистов ОАО «ЭНИН» - диплом за 2-е место (Москва, 2015); I-й Межвузовской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Проблемы энерго- и ресурсосбережения» (Саратов, 2015).

Публикации. Материалы, отражающие содержание диссертационной работы и полученные в ходе ее выполнения результаты, представлены в 11 публикациях, в том числе в 3-х статьях в журналах, входящих в перечень ВАК и 2-х патентах РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и выводов по работе, списка литературы. Работа содержит 128 страниц текста, 17 таблиц, 33 рисунка. Список литературы содержит 122 наименования.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

1.1 Краткие сведения о горючих сланцах

Горючие сланцы (ГС) относятся к твердым горючим ископаемым (ТГИ) осадочно-органического происхождения с различным содержанием органического вещества (керогена). При сжигании ГС выделяют тепло, а при термическом разложении - жидкие продукты и высококалорийный газ [1]. Образование в условиях термического разложения значительного количества смолы (для сланцев большинства месторождений от 20 до 70% на органическую массу) - главная особенность ГС, отличающая их от других ТГИ. К другим отличительным признакам ГС относятся: повышенная зольность (в большинстве случаев больше 50%), нерастворимость керогена в органических растворителях и его обогащенность водородом, способность гореть в пламени спички, издавая специфический запах. В зависимости от количества органического вещества и состава минеральной части цвет сланцевой породы может меняться от светло-серого и желтого до темно-коричневого и черного [2 - 3].

Качество и технологические свойства ГС связаны с содержанием в них органического вещества и обусловлены их происхождением и степенью преобразования. Органическая часть ГС произошла из водных растительных и животных организмов в результате их гниения без доступа кислорода на дне водоемов. Каждая молекула керогена является уникальной, поскольку она представляет собой случайное сочетание мономеров.

Ниже приведены данные по составу органической части некоторых месторождений горючих сланцев и выходу продуктов их пиролиза (табл. 1.1).

Таблица 1.1 Элементный состав органического вещества горючих сланцев, % по данным [4 - 9]

Месторождение (страна)	Элементарный состав керогена, %	Выход продуктов, % (на органическую массу)
------------------------	---------------------------------	---

	С	Н	О	S	Смола	Пир. вода	Полукокс	Газ
Грин-Ривер (США)	78,3	9,9	8,1	1,6	59,3	6,2	11,8	22,7
Фушуньское (Китай)	73,7	9,9	11,0	2,4	36,8	16,0	27,8	19,4
Прибалтийское (РФ, Эстония)	77,3	9,8	10,8	1,7	65,6	5,4	18,3	10,7
Кашпирское (РФ)	67,1	8,0	13,5	10,2	39,3	15,7	33,8	11,2
Ротем (Израиль)	65,0	7,0	15,4	10,7	28,1	20,9	33,1	17,9
Эль-Ладжун (Иордания)	77,1	5,1	1,5	14,3	60,8	7,4	15,2	16,6
Ирати (Бразилия)	68,1	10,3	16,3	3,7	40,9	9,8	34,1	15,2

Неорганическая часть ГС образовалась в результате процесса осадконакопления, а также за счет накопления минеральных частей животных и растений: их панцирей, раковин, костей и т.д. [10]. Некоторые элементы минеральных частей хорошо просматриваются в структуре ГС (рис. 1.1).



Рис. 1.1 Структура горючего сланца

Таким образом, ГС – это разновидность ТГИ, в которой органическое вещество тесно связано с его минеральной частью и равномерно распределено по

его структуре. Эта особенность ГС существенно усложняет его обогащение. Так, даже при очень тонком помоле до размера частиц 30-80 мкм и после обогащения методом флотации невозможно полностью отделить кероген от минеральной структуры ГС. Данные по составу минеральной части горючих сланцев представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2 Состав минеральной части горючих сланцев, % по данным [11 - 14]

Месторождение (страна)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
Грин-Ривер (США)	50,4	20,9		-	14,8	6,0	-	-	-	-
Фушуньское (Китай)	61,1	24,7	8,3	-	1,2	1,7	-	3,0	-	-
Прибалтийское (РФ, Эстония)	31,0	8,2	5,9	0,5	39,5	4,8	5,0	4,2	0,3	0,1
Кашпирское (РФ)	39,8	11,1	6,2	0,5	25,4	1,7	11,0	1,8	1,5	1,0
Ирати (Бразилия)	61,9	21,0	10,2	-	2,2	2,4	0,7	0,03	1,6	-

В минеральной части ГС также содержатся редкоземельные и радиоактивные элементы, концентрация которых может представлять интерес для промышленного извлечения.

ГС редко залегают одним пластом, чаще они встречаются пачками, пласты которых разделяются между собой минеральными прослойками. Некоторые месторождения ГС имеют до 12 пластов, вертикальное расстояние между которыми достигает 25 метров. В горизонтальном направлении протяженность пластов ГС от одного-двух до десятков и даже сотен километров, занимаемая ими площадь достигает несколько тысяч квадратных километров. ГС большинства месторождений залегают практически горизонтально, с незначительным уклоном, причем угол падения обычно не превышает одного градуса. Они могут залегать как непосредственно под почвой или небольшим слоем наносов, так и на глубине нескольких сотен метров. Добыча ГС происходит как открытым, так и шахтным способом, как правило, буровзрывными работами.

Формирование ГС осуществлялось в виде последовательных биохимических, химических и геохимических реакций и происходило в течение

длительного периода во всех зонах земного шара, поэтому их месторождения присутствуют на всех континентах в большинстве стран мира. Однако ГС разных бассейнов и месторождений значительно различаются по генезису, вещественному составу и физико-химическим свойствам.

1.2 Ресурсы горючих сланцев

Большинство бассейнов и месторождений ГС еще плохо изучены, а сведения о мировых запасах весьма противоречивы. Частичное или полное отсутствие информации о конкретных месторождениях объясняется направленностью большинства стран на разведку месторождений нефти и природного газа, являющихся в настоящее время более востребованным сырьем для энергетической, топливной и химической промышленности. Однако увеличение потребления энергии в мире, а также истощение наиболее доступных месторождений приведет к необходимости поиска альтернативных источников энергии, одним из которых может стать ГС. Несмотря на недооцененность ГС как энергетического ресурса, только разведанные его запасы в пересчете на эквивалентное топливо в несколько раз превосходят суммарные запасы нефти и природного газа. Ресурсы сланцевой смолы в разных странах по данным [15] представлены в табл. 1.3.

Таблица 1.3 Мировые ресурсы сланцевой смолы

Занимаемое место	Страна	Запасы сланцевой смолы, млн. т
1	США	708500
2	Китай	47500
3	РФ	41900
4	Израиль	38300
5	Иордания	15200
6	Бразилия	11700
7	Марокко	5800
8	Австралия	3400
9	Эстония	2500
10	Канада	2200

11	Швеция	950
12	Таиланд	910
13	Египет	820
14	Украина	600
15	Казахстан	420
16	Турция	300
Мировые ресурсы		881000

Как видно из таблицы, наибольшие запасы сланцевой смолы находятся в США, Китае, России и Израиле. Учитывая недостаточную изученность месторождений ГС, есть основание полагать, что при проведении последующих разведочных работ ресурсы сланцевой смолы в отдельных регионах могут увеличиваться.

По запасам горючих сланцев РФ занимает одно из первых мест в мире и обладает большим опытом в области технологии переработки и применения этих ресурсов. Значительные сланцевые месторождения имеются в Прибалтийском (Ленинградское месторождение), Волжском, Оленекском, Синско-Ботомском и Вычегодском бассейнах [16]. Данные по запасам некоторых месторождений РФ представлены в таблица 1.4.

Таблица 1.4 Ресурсы горючих сланцев и сланцевой смолы (РФ), млн. т [17]

Бассейн	Ресурсы горючих сланцев	Ресурсы сланцевой смолы
Прибалтийский	10246,7	1386,2
Тимано-Печорский	4888,0	351,4
Вычегодский	58105,8	4590,0
Центральный	59,6	5,4
Волжский	25822,4	2805,5
Южно-Уральский	47,6	2,8
Оленекский	380000,0	19000,0
Синско-Ботомский	220000,0	5500,0

1.3 Направления использования горючих сланцев

С самого начала своего развития сланцевая промышленность была направлена на получение жидких топлив. Еще в XIX в. были организованы предприятия по термической переработке ГС в Австрии, Германии, Франции, Великобритании, Швеции, Южной Африке и т.д [1 - 2, 10, 18]. Но по ряду экономических и политических причин, а также конкуренции со стороны более дешевой нефти эти предприятия не получили дальнейшего развития. В России сланцевая промышленность начала развиваться в период 1914-1920 гг. во время Первой мировой и Гражданской войн, когда из-за нехватки традиционных энергоресурсов потребовалось освоение местных видов топлив. В 1916 г. была начата добыча ГС в Эстонии, а в 1918 - и в Поволжье. В этот период были получены первые представления о физико-химических свойствах горючих сланцев, организованы работы по их термической переработке и изучению получаемых продуктов. В период 1920-1940 гг. в СССР были проведены всесторонние научно-исследовательские и конструкторские работы по использованию ГС. Дальнейшее развития сланцевой отрасли сопровождалось в основном восстановлением сланцевых предприятий Эстонской ССР после разрушительной Великой Отечественной войны. За короткий срок после войны были построены два крупных сланцехимических предприятия: СХК (Сланцехимический комбинат) в г. Кохтла-Ярве и СХЗ (Сланцехимический завод) в г. Кивиули, а также крупнейшие в мире ТЭС на сланцевом топливе — Прибалтийская (до 1 400 МВт), Эстонская (до 1 600 МВт). В городах Сланцы и Сызрань (РФ) также были пущены небольшие по сравнению с эстонскими сланцеперерабатывающие заводы [19].

Начиная с 1944 г. специалистами ЭНИН им Г.М. Кржижановского велась работа по освоению нового метода термической переработки ГС в установках с твердым теплоносителем (УТТ). Пилотная установка была построена в г. Таллинне в 1950 г., опытно-промышленная установка (УТТ-200) была введена в эксплуатацию в 1953 г, а промышленная (УТТ-500) - в 1963 г.

Первая установка УТТ-3000 пропускной способностью 3000 тонн ГС в сутки была построена в г. Нарва в 1980 г., вторая - в 1984 г. До настоящего времени они

остаются наиболее крупными коммерчески эксплуатируемыми установками для термической переработки ГС твердым теплоносителем.

После распада СССР практически весь потенциал сланцеперерабатывающей промышленности Советского Союза перешел под контроль Эстонии. На данный момент эстонские специалисты не только эксплуатирует доставшиеся им по наследству промышленные установки, но и создают их аналоги на своей территории.

В настоящее время целесообразно возродить сланцевую отрасль, начав с освоения разреза «Междуреченский» Ленинградского месторождения, с переработкой добываемого ГС в установках УТТ-3000 [20]. Создание комплексов, включающих в себя как добычу, так и переработку ГС могло бы восстановить не используемый в настоящее время сектор экономики, позволяющий получать широкий спектр химических продуктов, высококачественных топлив, а также тепло и электроэнергию. Помимо приведенных выше факторов, подобный комплекс позволил бы создать большое количество новых рабочих мест, существенно снизить нагрузку на традиционные виды топлив в отдельных регионах.

Из приведенных выше материалов следует, что распространение получили несколько направлений использования горючего сланца: энергетическое (с целью получения тепла и электроэнергии) и энерготехнологическое (получение энергии, жидких топлив, ценной химической продукции). Для нашей страны энергетическое использование ГС также не является целесообразным, потому что сжигание ГС сопровождается рядом проблем из-за его высокой зольности и низкой теплоты сгорания.

Таким образом, из-за особенностей своего строения и физико-химических свойств основным направлением использования ГС является энерготехнологическое с целью получения жидких и газообразных топлив, а также широкого спектра химических продуктов.

1.4 Современные технологии термической переработки горючих сланцев

При термическом разложении (пиролизе) ГС его органическое вещество распределяется между получаемыми продуктами: смолой, пирогенетической водой, газом и полукоксом. Количество продуктов, в свою очередь, зависит от элементного состава исходного ГС. Начало термического разложения ГС (изменение внешнего вида) происходит при температуре 170 - 180 °С. При температуре 270 - 290 °С начинается выделение пирогенетической воды, диоксида углерода и сероводорода, а при температуре 325 - 350 °С - выделение углеводородов в виде газа и смолы пиролиза. Процесс активного газовыделения, как правило, заканчивается в диапазоне температур 480 - 540 °С, а дальнейшее повышение температуры сопровождается уплотнением молекул в полукоксе и разложением минеральных компонентов ГС.

Изначально при пиролизе ГС происходит деполимеризация макромолекул керогена, при этом сам сланец переходит в пластичное состояние и образуется термобитум. Продукты разложения макромолекулы различны по размерам. Более мелкие молекулы покидают систему в виде газов и паров, а более крупные взаимодействуют друг с другом, обмениваясь радикалами, вплоть до образования относительно стабильных соединений. Таким образом, дальнейшему термическому разложению подвергается уже не исходная макромолекула керогена, а продукты стабилизации и уплотнения ее крупных обломков. Важнейшими факторами, влияющими на выход и свойства продуктов пиролиза ГС, являются температура процесса, скорость и способ нагрева, а также условия эвакуации парогазовой смеси (ПГС). Так, для предотвращения вторичных реакций пиролиза ПГС и достижения максимального выхода жидких продуктов необходимо руководствоваться следующими правилами: обеспечить быструю эвакуацию ПГС из реакционной зоны, а ее отвод осуществлять через холодную сторону; использовать мелкий сланец, поскольку крупные частицы невозможно моментально нагреть, а образование градиента температур между центром и стенкой частиц приведет к тому, что выходящая из центра ПГС будет проходить через зону более высоких температур и соответственно разлагаться [3].

Все процессы термической переработки ГС основаны на нагреве исходного топлива до определенной температуры, при которой достигается максимальное извлечение полезных продуктов (смолы и газа пиролиза). Основная техническая задача - подвод теплоты в необходимом количестве в течение определенного периода времени. В качестве источника теплоты могут быть использованы: газовый теплоноситель, твёрдый теплоноситель, жидкий теплоноситель, плазменный нагрев, СВЧ нагрев, электронагрев и пр. Однако в сланцевой промышленности основное применение получили два метода термической переработки: с газовым и твёрдым теплоносителями, каждый из которых имеет свои технологические особенности.

1.4.1 Процессы пиролиза горючего сланца газовым теплоносителем

Процесс «Кивитер»

Данный процесс представляет собой переработку крупнокускового (25 - 125 мм) ГС в 1000-тонном генераторе [21 - 22]. Термическое разложение происходит в двух параллельно расположенных шахтах полукоксования, отделённых друг от друга центральной (горячей) камерой для приготовления и распределения теплоносителя. Температура в горячей камере генератора поддерживается в пределах 800 - 900 °С и обеспечивается подачей на горение в строгом соотношении обратного газа и воздуха. Скорость выгрузки полукокса из генератора является важным управляющим воздействием, которое определяет не только его производительность, но технологические и качественные показатели процесса [23]. При высокой скорости выгрузки материала время нахождения частиц ГС в генераторе уменьшается, и они не успевают нагреться до необходимой температуры.

Следует отметить, что процесс «Кивитер» является сложным в управлении, поскольку в одном аппарате последовательно проходят процессы нагрева, сушки и пиролиза. Выход смолы при переработке сланца в генераторах ниже выхода при полукоксовании в стандартной реторте Фишера (~ 80%), что объясняется перегревом частиц ГС на одних участках и неполном их разложением на других.

Процесс «Фушунь»

Сланцеперерабатывающая промышленность Китая существует достаточно давно, уже в начале 1920-х гг. в небольших количествах велась переработка ГС в простых вертикальных ретортах [24 - 27]. Реторты типа «Фушунь», как и генераторы «Кивитер», основываются на применении газового теплоносителя. Поступающий в реторту сланец движется вниз, контактируя с горячим газом. В зоне полукоксования температура сланца достигает 550°C . Полукокс газифицируется в нижней части реторты при $700 - 800^{\circ}\text{C}$ смесью воздуха и водяного пара, предварительно нагреваемой за счет физической теплоты горячей золы. Парогазовая смесь выводится из верхней части реторты. В среднюю часть реторты в качестве теплоносителя подается обратный газ, подогретый в специальной печи до $500 - 700^{\circ}\text{C}$. Выход смолы составляет в среднем 65 % от выхода в стандартной реторте Фишера. Сланцевая зола частично используется для производства цемента.

Несмотря на общую схожесть с процессом «Кивитер», реторты типа «Фушунь» имеют ряд отличий [28]:

- 1) Приготовление газового теплоносителя происходит в печах, расположенных рядом с ретортами;
- 2) Реторты работают в модулях (наборах), некоторое оборудование предназначено для всего модуля, а не для единичной реторты. Так, например, каждый модуль имеет общую систему приготовления газового теплоносителя, а разгрузочное устройство полукокса приводится в действия сразу для 10 реторт;
- 3) Нагретая парогазовая смесь перемещается в реторте снизу-вверх, а не по диагонали, как в генераторах «Кивитер»;
- 4) Полукокс дожигается в нижней части реторты;
- 5) В системе конденсации не предусмотрено разделение на фракции, а продукт получают в виде суммарной смолы.

Недостатками реторт типа «Фушунь» являются их низкая пропускная способность (200 тонн / сутки), а также меньший выход смолы в сравнении с

генераторами «Кивитер».

Основным преимуществом реторт типа «Фушунь» является простота их конструкции, возможность быстрого тиражирования. Также необходимо отметить полное выжигания органической массы полукокса в данных технологии. Во-первых, это благоприятно сказывается на защите окружающей среды, а во-вторых, открывает перспективы для использования золы ГС в цементной промышленности.

Процесс «Петросикс»

Процесс «Петросикс» («PetroSix») реализован в промышленном масштабе и достаточно успешно работает в настоящее время. Эта технология разработана национальной Бразильской корпорацией «Петробраз» («Petrobras»), специализирующейся в области добычи, переработки нефти и ее экспорта. С 1954 г. эта корпорация начала заниматься пиролизом ГС Бразилии [29].

Процесса «Петросикс», как и рассмотренные ранее процессы, основан на применении газового теплоносителя. ГС фракционного состава примерно 6 - 70 мм вводится в верхнюю часть реторты и движется под действием собственного веса через зоны сушки (200 °C), пиролиза (480 °C) и охлаждения (250 °C). Особенностью процесса является использование в качестве теплоносителя собственной парогазовой смеси, возвращаемой в реторту после предварительного нагрева в специальном теплообменном устройстве до температуры 580 °C. На пилотной установке, построенной в Сан-Матеус-ду-Сул, выход смолы достигал 85-90% от выхода, получаемого в стандартной реторте Фишера [24, 30]. В настоящее время в Сан-Матеус-ду-Сул работает реторта «Петросикс» пропускной способностью 6200 тонн ГС в сутки.

К преимуществам процесса «Петросикс» относятся: использование внешнего нагрева парогазовой смеси, что позволяет свести к минимуму (за счет возможности контроля температуры) проблему шлакования внутри реторты; внешний нагрев газового теплоносителя (парогазовой смеси) повышает качество сланцевого газа благодаря отсутствию в нем атмосферного азота и небольшой доле продуктов горения; процесс пиролиза происходит в потоке рециркулируемой

парогазовой смеси (содержащей углеводороды), что способствует образованию более длинных углеводородных цепочек, т.е. смоляных продуктов.

Существенным недостатком процесса «Петросикс» следует считать невозможность использования сланцевой мелочи. В месторождении Сан-Матеус-ду-Сул доля ГС мельче 6 мм составляет 15 % от общего объема добычи [10].

1.4.2 Процессы пиролиза горючего сланца твердым теплоносителем

Процесс «Лурги-Рургаз»

Компания «Лурги» («Lurgi») совместно с компанией «Рургаз» («Ruhrigas») разработала процесс «Лурги-Рургаз» («Lurgi-Ruhrigas») [31]. На первой опытной установке в качестве твердого теплоносителя применяли камни и муллит размером примерно 12-15 мм. Несмотря на то, что немецким специалистам удалось реализовать данный процесс на опытных установках, использование в качестве теплоносителя камней и муллита оказалось технологически сложным и экономически нецелесообразным. Поэтому для газификации угля стали использовать образующийся из него полукокс, а затем и золу [32]. Успешными оказались испытания установки «Лурги-Рургаз» во Франкфурте для пиролиза битуминозных песков из США, Канады, Мадагаскара, Нигерии, Анголы, а также битуминозного диатомита из США. На основе опытных данных в Калифорнии в 1981 г. была создана пилотная установка для термической переработки битуминозного диатомита пропускной способностью 220 тонн в сутки.

В процессе «Лурги-Рургаз» реактор выполнен в виде смесителя винтового (шнекового) типа, в котором при взаимодействии горячего твердого теплоносителя (650 - 700 °С) с ГС происходит его быстрый нагрев и пиролиз при температуре 500 - 540 °С. Для процесса используется ГС размером не более 6 мм, а в качестве теплоносителя - собственная зола сланца, нагреваемая в самом процессе – в контуре циркуляции твердого теплоносителя.

К положительным сторонам процесса необходимо отнести более высокий выход жидких продуктов, чем получаемый полукоксованием в стандартной реторте Фишера. Такой выход объясняется быстрым смешением твердого

теплоносителя и сланцевой мелочи в реакторе и соответственно практически моментальным ее нагревом до заданной температуры без потерь смолы.

Недостаток же метода заключается в высокой запыленности жидких продуктов, а из-за использования шнекового реактора - в невозможности более существенного масштабирования процесса.

Процесс «Тоско-II»

Название «Тоско» («Tosco») – аббревиатура первых букв The Oil Shale Corporation. Данный процесс был разработан Денверским НИИ в период с 1956 по 1966 гг. С 1967 по 1974 гг. компания «Колони девелопмент» («Colony Development»), в состав которой входила компания «Тоско», создала пилотную установку пропускной способностью 1000 тонн ГС в сутки. Установка работала в районе Парашют-Крик (штат Колорадо) сланцевого бассейна Грин-Ривер. В процессе «Тоско-II» мелкозернистый сланец (размер частиц до 12 мм) перерабатывается во вращающемся реакторе барабанного типа, контактируя с твердым теплоносителем — горячими керамическими шариками. В данном случае реактор (наклонный барабан) одновременно действует и как шаровая мельница, измельчая ГС. Процесс полукоксования протекает при температуре 480 °С. Керамические шарики отделяются от полукокса в цилиндрическом грохоте и подаются элеватором в шаронагреватель (подогреватель) и нагреваются до 750 °С за счет теплоты сжигания пиролизного газа. Нагретые шарики возвращаются в реактор, а дымовые газы поступают в сушилку исходного сланца и после сепаратора и скруббера выбрасываются в атмосферу [33 - 35].

Недостатками процесса являются: его технологическая сложность, связанная с применением керамических шаров; низкий энергетический КПД из-за высокого содержания остаточного углерода в полукоксе; а также большой расход воды для предотвращения пылеобразования.

К достоинствам процесса следует отнести высокий коэффициент теплопередачи между двумя твердыми фазами в реакторе и применение инертного теплоносителя, позволяющего получить высокий выход смолы – до 93 % от

полукоксования в стандартной реторте Фишера [2].

Процесс «АОСТРА-Тасиук»

Процесс «АОСТРА-Тасиук» («AOSTRA-Taciuk Process» - «АТР») был изобретен Уильямом Тасиюком из провинции Альберта (Канада) [36] и разработан совместно двумя канадскими компаниями «Альберта Ойл Сендс Технолоджи анд Ресерч Афорети» («Alberta Oil Sands Technology and Research Authority» - «AOSTRA») и «Юматек Индастриал Процесс» («UMATAC Industrial Process»), в настоящее время являющейся подразделением компании «ТайссенКрупп Индастриал Солюшенс» («ThyssenKrupp Industrial Solutions») - крупнейшего промышленного концерна Германии, ведущего свою историю с 1860 г. На основе проведенных исследований в период с 1997 - 1999 гг. в 15 км севернее г. Гладстона в штате Квинсленд (Австралия) была создана промышленная установка «АТР» пропускной способностью 5000 тонн в сутки ГС. [37].

Добываемый открытым способом в карьере ГС подавался в дробилки для измельчения до размера не более 6 мм, далее высушивался в сушилках барабанного типа до влажности 4% и поступал в установку «АТР», состоящую из двух концентрических труб, жестко связанных друг с другом, вращающихся с частотой около 4 оборотов в минуту [38 - 39]. Установка «АТР» с помощью специальных устройств разделена на четыре зоны. Зона подогрева (сушки) частично высушенного ранее ГС работает по принципу противоточного теплообменника. Нагрев осуществляется через стенку внутренней трубы уходящими дымовыми газами и горячей золой, проходящими в кольцевом пространстве. Подогретый ГС вводится в реакционную зону, где при взаимодействии с твердым теплоносителем (собственной золой) происходит его пиролиз при температуре 600 - 750 °С в течение 4 - 6 минут с выделением парогазовой смеси и полукокса. Полукокс поступает в зону сжигания, размещенную в кольцевом зазоре вокруг реакционной зоны, куда подается подогретый воздух. Образующаяся при сжигании полукокса зола с помощью специального узла рециркуляции разделяется на два потока: один направляется в реакционную зону в качестве твердого теплоносителя, а второй – в

зону охлаждения, где отдает часть тепла ГС, вводимому в зону подогрева. Зола выгружается из процессора в увлажнитель для охлаждения водой и уменьшения пыления. Сконденсировавшаяся тяжелая фракция смолы, содержащая неуловленные в циклоне мелкодисперсные частицы, возвращается в процесс на повторный пиролиз с целью получения легкой фракции смолы [40].

В конце 2004 г. из-за трудностей в эксплуатации и экологического несовершенства работа данной установки была прекращена. В этот период китайская компания «Фушунь Майнинг Групп» («Fushun Mining Group» - «FMG») занимающаяся переработкой крупнокускового сланца в ретортах типа «Фушунь» вела активные поиски по использованию сланцевой мелочи, образующейся при добыче ГС [28]. Достоверно неизвестно чем именно был обоснован выбор китайской компанией данной технологии, но в период с 2006 по 2010 г. была построена вторая установка «АТР», технические характеристики которой практически повторяют первую установку. По данным [41], установка «АТР» в Фушуне была запущена в 2013 г., а в 2015 г. вышла на уровень 80% от проектной мощности и проработала 115 дней без остановки.

Недостатком процесса «АТР» является сложность его конструкции, обусловленная объединением всех термических процессов (сушки, нагрева, пиролиза, горения) в одном аппарате. Это вызывает трудности не только при изготовлении установки, но при ее эксплуатации из-за необходимости регулирования узлов внутри аппарата.

К преимуществам процесса стоит отнести высокий энергетический КПД за счет использования твердого теплоносителя как для самого процесса переработки, так и для сушки материала; рецикл тяжелых фракций смолы, что позволяет достичь выхода 85% от полукоксования в стандартной реторте Фишера.

Процесс «Галотер»

Как уже было сказано выше, в послевоенные годы сланцеперабатывающая промышленность СССР в основном использовала различного типа генераторы, которые позволяли перерабатывать только крупнокусовой сланец и были

существенно ограниченной пропускной способностью. Тогда перед специалистами ЭНИН им. Г.М. Кржижановского была поставлена задача создать новую технологию термической переработки сланцевой мелочи. Уже в конце 1940-х гг. специалистами ЭНИНа была разработана принципиальная схема будущей установки, а в 1950 г. - была создана пилотная установка на заводе «Ильмарине» в г. Таллинн пропускной способностью 100 кг в час. Процесс термической переработки мелкозернистого горючего сланца в установках с твердым теплоносителем (УТТ) разрабатывался под научным руководством д.т.н. И.С. Галынкера и назван в его честь «Галотер».

Данная технология основана на принципе нагрева мелкозернистого сланца твердым теплоносителем – золой, образованной при сжигании полукокса в технологической топке. Принципиальная схема УТТ приведена на рис. 1.2 [8].

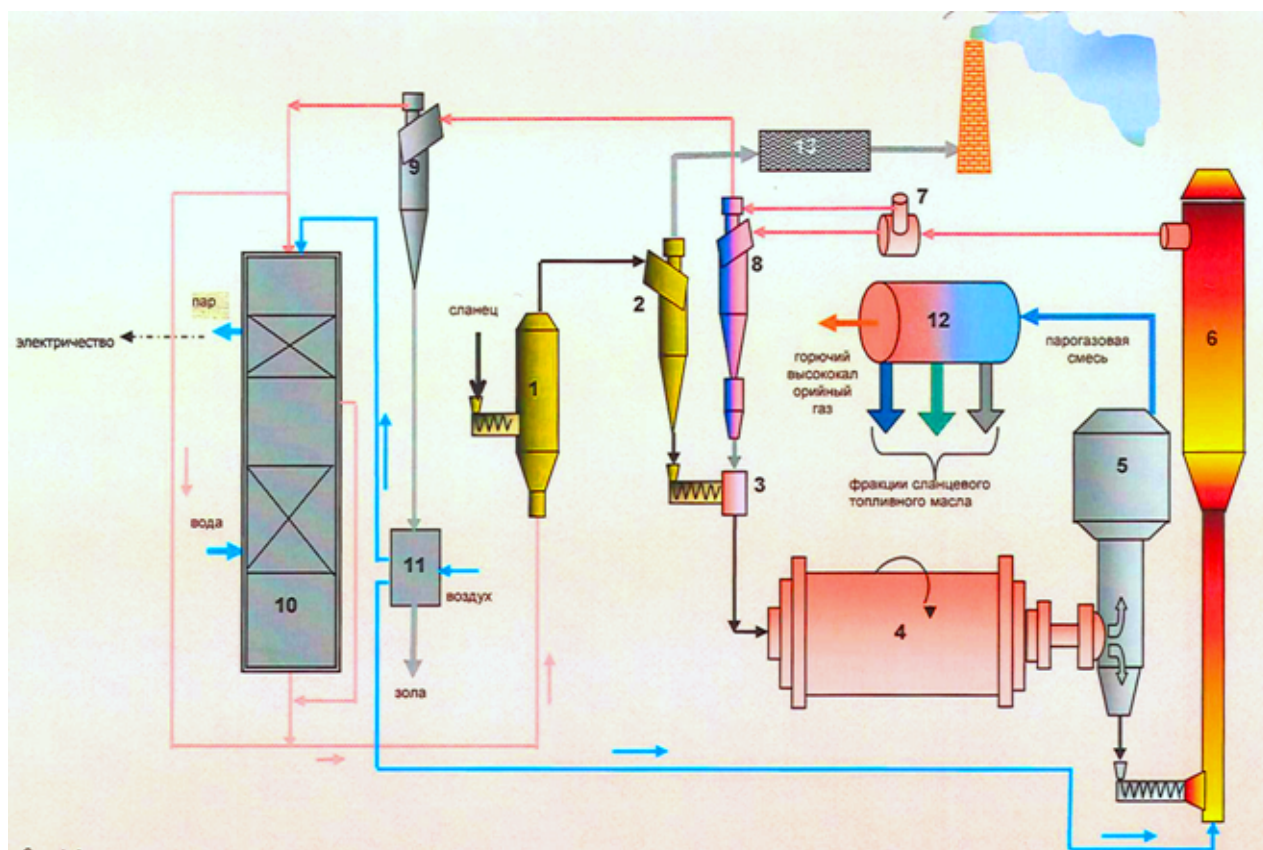


Рис. 1.2 Схема установки с твердым теплоносителем

Сланец после измельчения до размера кусков < 20 мм подается в аэрофонтанную сушилку 1. В сушилку поступают также дымовые газы (600 – 650

$^{\circ}\text{C}$) из котла-утилизатора 10. Высушенный сланец из циклона 2 шнековым питателем подается в смеситель 3, куда также поступает из циклона 8 зола-теплоноситель с температурой 780 - 820 $^{\circ}\text{C}$. Отработанный сушильный агент после очистки от сланцевой пыли в фильтре 13 сбрасывается в дымовую трубу. Смесь сланца и золы-теплоносителя из смесителя 3 подается во вращающийся реактор барабанного типа 4, где она разогревается до 480 – 500 $^{\circ}\text{C}$, и из нее выделяется парогазовая смесь (ПГС). Последняя после очистки от взвешенных частиц в пылеосадительной камере 5 и находящихся в ней циклонах отводится в отделение конденсации 12. Коксозольный остаток из пылеосадительной камеры шнековым питателем подается в аэрофонтанную топку 6, где дожигается в потоке воздуха. Газовзвесь (780 – 820 $^{\circ}\text{C}$) после делителя потока 7 разделяется: часть ее направляется в циклон теплоносителя 8, а вторая часть вместе с выходом из циклона 8 поступает в зольный циклон 9. Зола, уловленная циклоном 8, служит теплоносителем и подается в смеситель 3, а зола, содержащаяся в газах, не вышедших в циклон 8, осаждается в циклоне 9 и после охлаждения в теплообменнике 11 выводится из цикла. Очищенные от золы высокотемпературные продукты сгорания поступают в котел-утилизатор, где производится пар, расходуемый на выработку электроэнергии (или тепла). В зависимости от конструкции отделения конденсации из него выходит либо суммарная смола, либо отдельно бензиновая, дизельная и тяжелая фракции, а также горючий газ [10].

Положительные итоги освоения пилотной установки УТТ на заводе были учтены в следующем этапе работ по развитию технологии пиролиза ГС твердым теплоносителем и легли в основу создания опытно-промышленной установки УТТ-200 пропускной способностью 200 тонн в сутки. Установка была построена на территории СХЗ «Кивиыли» в ноябре 1953 г. В 1962 г. на СХЗ «Кивиыли» была сооружена промышленная установка пропускной способностью по ГС 500 тонн в сутки – УТТ-500 [42].

В 1972 г. Ленинградское отделение «Теплоэлектропроекта» (в настоящее время СПб «Атомэнергопроект»), выполняющее функции генеральной проектной

организации, Ленинградские филиалы «Оргэнергостроя» и «Ленгипронефтехима» под научным руководством ОАО «ЭНИН», при участии Института химии Академии наук ЭССР и НИИ Сланцев Министерства нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР совместно разработали проект энерготехнологического комплекса на промплощадке Эстонской ГРЭС в составе двух установок УТТ-3000 с пропускной способностью по ГС 3000 тонн в сутки для каждой. Первая УТТ-3000 была сооружена в 1980 г., вторая – в 1984 г. Обе установки работают на проектных параметрах до настоящего времени. Получаемый в них сланцевый газ сжигается в топках котлов Эстонской электростанции, а сланцевое масло продается отопительным котельным и электростанциям Латвии и Эстонии. В настоящее время эстонскими специалистами ведутся активные работы по получению из сланцевой смолы моторных топлив.

После распада СССР две установки УТТ-3000 в г. Нарва, построенные и освоенные в основном российскими специалистами, перешли под контроль эстонских инженеров, которые одновременно с эксплуатацией этих установок создают их аналоги. В г. Кохтла-Ярве был сооружен сланцеперерабатывающий завод «Petroter», принадлежащий концерну «VKG». Первая установка УТТ-3000 на этом заводе была сдана в эксплуатацию в декабре 2009 г. и после пуско-наладочных работ, длившихся 1,5 года, достигла проектных параметров в августе 2011 г. Строительство второй установки УТТ-3000 на заводе «Petroter» было начато в 2011 г., а в промышленную эксплуатацию ее ввели в июне 2014 г. Третья установка «Petroter» была введена в эксплуатацию в сентябре 2015 г [20].

Главное преимущество технологии УТТ – возможность пиролиза мелкозернистых сланцев (фракционного состава от 0 до 25 мм, количество которых в добыче составляет около 70%). Данные установки имеют большую пропускную способность, высокий энергетический и химический КПД процесса. Также необходимо отметить, что технология УТТ хорошо зарекомендовала себя при коммерческой эксплуатации, и на данный момент УТТ являются наиболее востребованными установками по термической переработки ГС в мире.

Несмотря на большое количество преимуществ данной технологии, основной фактор, определяющий эффективность переработки горючего сланца, - выход сланцевой смолы в промышленных установках составляет (85 - 90%) от полукоксования в стандартной реторте Фишера [43].

1.5 Оценка эффективности процессов переработки горючего сланца

В изложенных материалах приводятся промышленно освоенные процессы термической переработки горючего сланца. Также известны процессы: «Парахо» (аналог процесса «Петросикс», главным отличием является способ выгрузки материала из генератора); процессы «Юнион А» (аналог «Кивитера») и «Юнион Б» (аналог «Петросикс») [44]; процесс подземного электронагрева ГС - Шелл ИСП [45] и процесс термического растворения ГС в среде сверхкритических флюидов [46]. В диссертационной работе не дается описания данных процессов, поскольку их работоспособность не была проверена в промышленных или опытно-промышленных условиях.

Выбор оптимального процесса переработки ГС для определенного месторождения ввиду большого количество изменяемых параметров является весьма непростой задачей. Известна модель оценки RESOURCE, впервые представленная на 28 Симпозиуме по горючим сланцам (г. Голден, 2008 г.) [47], а также используемая в работе [48]. Суть данной методики заключается в получении усредненного значения эффективности промышленных процессов переработки ГС. Она включает в себя широкий спектр факторов, которые достаточно спорны. Поэтому модель оценки «RESOURCE» не применяется в данной работе.

Сравнения же процессов термической переработки ГС осуществляется по основным технологическим параметрам (способ теплопередачи, температура процесса, время процесса и т.д.), а главными критериями эффективности являются: пропускная способность установки и выход смолы (в сравнении с стандартной ретортой Фишера). Результаты данного сравнения представлены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 Технологические параметры процессов переработки ГС.

№	Параметры	Газовый теплоноситель			Твердый теплоноситель			
		«Кивитер»	«Фушунь»	«Петросикс»	«Лурги-Рургаз»	«Тоско-П»	«АТР»	«Галотер»
1	Пропускная способность установки, тонн / час	42	10	258	10	38	230	140
2	Размер сланца, мм	25 - 125	10 - 75	6 - 70	0 - 6	0 - 12	0 - 25	0 - 25
3	Теплоноситель	дым. газы	дым. газы, пир. газ	пир. газ	зола	керам. шары	зола	зола
4	Температура процесса, °С	800-900	550	480	540	480	550	480 - 520
5	Время процесса, мин	> 60	> 60	> 60	1 - 2	10	4 - 6	20
6	Скорость нагрева, оС / мин	< 15	< 10	< 10	~ 500	~ 50	~ 100	25*
7	Выход смолы (от реторты Фишера), %	80	65	90	> 100	~ 93	85	90

* более детальное пояснение скорости нагрева сланца в процессе «Галотер» дается в главе 3.

Процессы с газовым теплоносителем характеризуются более простым аппаратным оформлением, где основные этапы переработки (сушка, пиролиз, а для «Фушунь» еще и газификация) происходят в одном аппарате. Из-за такого совмещения разложение ГС происходят неинтенсивно, в течение длительного периода и соответственно с малыми скоростями. Содержание остаточной органической массы в полукоксе негативно сказывается на эффективности процесса, поскольку приводит к необходимости его дополнительного сжигания или оплаты экологических платежей, как это происходит в случае с «Кивитер». В процессе «Петросикс» за счет рецикла парогазовой смеси (в этом случае процесс термического разложения происходит в присутствии углеводородных газов,

способствующих образованию более длинных цепочек) и отсутствия зоны высоких температур (максимальная температура газового теплоносителя, поступающего в реактор 580 °С) достигается наивысший из процессов с газовым теплоносителем выход жидких продуктов (до 90% от стандартной реторты Фишера). Опыт эксплуатации процесса «Петросикс» подтверждает и возможность создания установок большой единичной пропускной способности (до 6200 тонн ГС в сутки). Однако применение в процессах с газовым теплоносителем только ГС размером более 6 - 10 мм существенно ограничивает их использование.

В процессах с твердым теплоносителем используется сланец размером до 25 мм, что позволяет перерабатывать весь объем получаемого в процессе добычи ГС. Опыт эксплуатации процессов «Галотер» (УТТ) и «АТР» показывает, что при использовании твердого теплоносителя возможно получить высокую пропускную способность единичных установок (до 3000 тонн ГС в сутки для УТТ-3000 и до 5000 тонн в сутки для установок «АТР»). В большинстве процессов с твердым теплоносителем (за исключением «АТР») этапы сушки исходного сланца, его пиролиза и сжигания полукокса происходят в различных аппаратах, что позволяет легко их регулировать. Опыт эксплуатации установок «Лурги-Рургаз» показывает возможность значительной интенсификации процесса теплопередачи между ГС и твердым теплоносителем благодаря реактору шнекового типа, что приводит к увеличению скорости нагрева ГС и, как следствие, увеличению выхода жидких продуктов. Но, с другой стороны, использование реактора шнекового типа существенно ограничивает пропускную способность единичной установки. Процесс «Тоско-II» показывает положительный эффект от использования инертного теплоносителя, что приводит к повышению выхода жидких продуктов, однако осложняет процесс с технической и экономической сторон. В процессе «АТР» достигнута максимальная пропускная способность единичного аппарата с твердым теплоносителем, но сам по себе процесс характеризуется низким выходом жидких продуктов, а также крайне сложным аппаратным оформлением.

Наиболее перспективным, по мнению автора, является применение для термической переработки ГС процесса «Галотер». Ниже приведены основные

преимущества данного процесса:

- возможность переработки всего получаемого в процессе добычи ГС;
- использование реактора барабанного типа обеспечивает высокую пропускную способность единичной установки;
- этапы сушки исходного сланца, его пиролиза и сжигания полукокса происходят в различных аппаратах, что позволяет легко регулировать параметры их работы;
- использование в качестве твердого теплоносителя собственной золы повышает энергетический КПД процесса, является технологичным и экономически рациональным;
- помимо достаточно высокого выхода жидких продуктов пиролиза (до 90% от выхода в стандартной реторте Фишера), товарными продуктами могут служить: высококалорийный газ (как топливо для энергетических котлов) и сланцевая зола (сырье для производства цемента, удобрений и т.д.);
- данный процесс прост в эксплуатации и хорошо себя зарекомендовал при переработке ГС Прибалтийского бассейна в Эстонии, где в настоящее время в эксплуатации находятся пять установок УТТ-3000 и две установка УТТ-500;

Приведенные выше сравнение технологических параметров процессов термической переработки ГС дают основания предполагать принципиальную возможность повышения в процессе «Галотер» выхода жидких продуктов.

1.6 Пути повышения эффективности переработки топлив в УТТ

Как уже было отмечено выше, вопрос скорости протекания процесса пиролиза играет немаловажную роль для достижения максимально выхода жидких продуктов. Так, за счет интенсификации процесса смешения ГС и твердого теплоносителя в процессе «Лурги-Рургаз» была достигнута хорошая теплопередача между материалами и соответственно увеличена скорость разложения ГС. В случае же процесса «Галотер» (УТТ) при известной общей интегральной оценке температур процесса от начала смешения до выхода из

барабана, нет достоверных данных о характере и интенсивности процессов смешения в камере смешения и реакторе барабанного типа. Исследование движения материалов в данных аппаратах представлены в главе 2.

Важным вопросом также является определение механизмов передачи тепла при пиролизе ГС твердым теплоносителем. Понимание данного механизма позволит не только моделировать процесс пиролиза твердым теплоносителем, но и даст возможность его регулировать. Исследование тепломассообменных процессов пиролиза ГС твердым теплоносителем представлено в главе 3.

Опыт процесса «Петросикс», использующего в качестве теплоносителя нагретый до температуры 580 °С газ пиролиза, показал, что присутствие дополнительного количества углеводородов в реакционной зоне может приводить к увеличению выхода жидких продуктов. В УТТ возможно организовать подачу газа пиролиза в реакционную зону реактора барабанного типа через выходной патрубок смесителя. В случае принятия данного технического решения термическое разложение сланца будет проходить в присутствии дополнительного количества углеводородов, что, с одной стороны, положительно скажется на самом процессе смолообразования, а с другой, позволит сократить время пребывания парогазовой смеси в реакционном объеме и соответственно уменьшить влияния вторичных реакций крекинга смоляных продуктов.

Положительный также является опыт процесса «Тоско-II» по пиролизу ГС твердым инертным теплоносителем, приводящий к увеличению выхода жидких продуктов. Большое количество литературных данных по влиянию различных материалов на процесс пиролиза ГС привело к необходимости более детального изучения этого вопроса применительно к УТТ, в связи с чем были проведены исследования влияния минеральных компонентов на выход продуктов пиролиза ГС, представленные в главе 4.

На примере процессов «Лурги-Рургаз», изначально предназначенных для газификации мелкого угля, и «АТР» для утилизации загрязненных нефтепродуктами земель; а также проведенных в ЭНИНе исследований можно сделать вывод о принципиальной возможности использования в качестве сырья для

УТТ следующих материалов: угля, торфа, загрязненных нефтепродуктами почв [49], иловых осадков сточных вод [50], различного рода резинотехнических изделий [51 - 52] и т.д. Применение данной технологии для утилизации, как правило, бросового сырья не только выгодно с экономической точки зрения, но и экологически безопасно.

1.7 Выводы по главе

1. Истощение традиционных энергетических ресурсов, таких как нефть и газ, приводит к необходимости поиска альтернативных источников, одним из которых, благодаря огромным запасам и химическому составу, может стать горючий сланец. При термическом разложении сланца образуется значительное количество сланцевой смолы и высококалорийного газа.

2. Среди промышленно освоенных процессов наиболее перспективным является процесс «Галотер», реализованный в установках УТТ-500 и УТТ-3000. Анализ технологических параметров различных процессов термической переработки сланца позволяет судить о принципиальной возможности увеличения выхода смолы в процессе «Галотер». Для осуществления этого были выбраны следующие направления исследований:

- Исследовать закономерности движения (смещения) материалов в аппаратах термического разложения установки с твердым теплоносителем.
- Выявить механизм теплопередачи при термическом разложении горючего сланца твердым теплоносителем.
- Исследовать процесс переноса массы при фазовых превращениях органического вещества горючего сланца в условиях его пиролиза твердым теплоносителем.
- Оценить влияние минеральных компонентов зольного теплоносителя на выход продуктов термического разложения горючего сланца.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ В АППАРАТАХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ УСТАНОВКИ С ТВЕРДЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ

2.1 Существующие представления о смешении сыпучих материалов

2.1.1 Постановка задачи

Как было отмечено в главе 1, при термической переработке ГС важным фактором является скорость процесса пиролиза, повышение которой снижает влияние вторичных процессов преобразования (конденсации, полимеризации, крекинга и т.д.) исходных продуктов пиролиза, что, в свою очередь, приводит к увеличению выхода смолы. Скорость термического разложения частицы топлива определяется двумя факторами: временем подвода тепла, зависящего от условий теплопередачи, и временем, необходимым для прогрева, которое зависит от размера частиц и их теплофизических свойств.

При нагреве крупных частиц ГС образуется градиент температур между поверхностным слоем частиц и их центром. В этом случае образовавшаяся в центральных слоях частицы ПГС будет вынуждена проходить через зону более высоких температур, что, в свою очередь, приведет к вторичным реакциям и соответственно снижению выхода жидких продуктов. Поэтому для достижения максимального выхода смолы в промышленных условиях целесообразнее использовать мелкие частицы, нагрев которых происходит быстрее и без значительного перепада температур между их поверхностью и центром.

В случае же термической переработки мелких частиц топлива скорость пиролиза лимитируется скоростью подвода теплоты, т.е. условиями теплопередачи. Особое значение в этом случае будет иметь процесс смешения материалов, от которого зависит интенсивность и равномерность нагрева частиц сланца [53 - 55]. Применительно к УТТ процесс смешения материалов происходит в двух основных аппаратах: камере смешения и реакторе барабанного типа.

2.1.2 Современные конструкции смесителей

Смешение сыпучих материалов является необходимой операцией для многих технологических процессов. В химической промышленности, агропромышленном комплексе, производстве строительных материалов, пищевой промышленности и других отраслях для этих целей используют гравитационные, центробежные, барабанные, вибрационные, червячно-лопастные и прочие смесители. Их конструкции выбираются, как правило, исходя из особенностей производства, характеристики смешиваемых материалов, необходимой производительности, требуемого качества готовой смеси и экономических возможностей предприятия [56].

Для большинства промышленных процессов используются смесители непрерывного действия. Такие аппараты обладают высокой производительностью, позволяют полностью автоматизировать процесс смешения, имеют небольшие энергозатраты и металлоемкость [57]. Среди различных технических устройств непрерывного действия наибольшее распространение получили гравитационные, барабанные и червячно-лопастные смесители.

Особенность смешения твердого теплоносителя и ГС заключается в том, что одновременно с движением материалов происходит процесс нагрева и термического разложения последнего, в результате которого сланец переходит в пластичное состояние с образованием термобитума [3]. Сыпучие свойства смеси обеспечиваются непрерывным движением и наличием в смеси твердого теплоносителя. А для того, чтобы минимизировать потерю смолы из-за вторичных реакций, необходимо производить смешение максимально быстро. Учитывая данные особенности, были сформулированы требования, предъявляемые к устройствам смешения ГС и твердого теплоносителя в УТТ: простота конструкции, низкое энергопотребление, высокая пропускная способность, организация непрерывного движения материалов, небольшое время и высокая степень смешения материалов. Ниже приведено описание и анализ основных конструкций смесителей непрерывного действия.

В гравитационных смесителях компоненты смешиваются в результате движения сыпучих материалов под действием силы тяжести. Известны следующие

конструкции этих смесителей: лотковый, бункерный, ударно-распылительный и виброгравитационный.

Гравитационный лотковый смеситель (рис. 2.1,а) представляет собой колонну 1 прямоугольного сечения, внутри которой установлены друг над другом наклонные лотки (полки) 2. Смешиваемые компоненты подаются в смеситель непрерывными потоками через штуцера 3 и 4. Струя материала после соприкосновения с поверхностью лотка перестраиваться и скользит по ней тонким слоем. В результате перестроений и взаимодействия материалов при падении с лотка на лоток происходит смешение материалов.

Конструкция гравитационного бункерного смесителя (рис. 2.1,б) представляет собой цилиндрическую колонну 1, внутри которой смонтированы друг над другом конические днища 5 с выпускными отверстиями 6. Размер отверстий должен быть выбран таким образом, чтобы в бункере создавался определенный запас материала. Материалы смешиваются в результате неравномерного движения частиц в бункере.

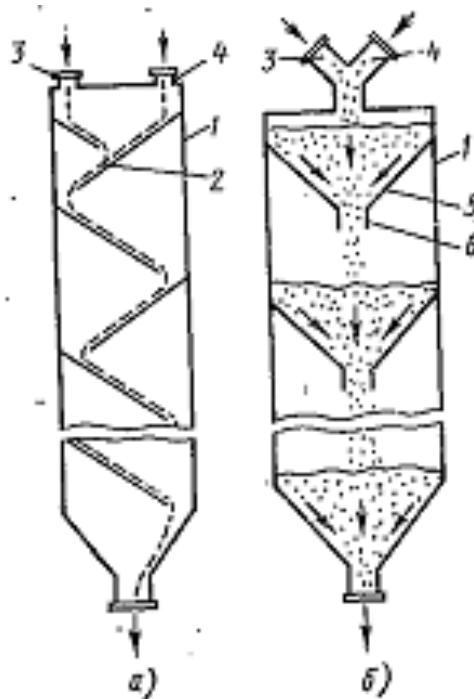


Рис. 2.1 Схемы гравитационных смесителей: а) лоткового; б) бункерного

Конструкция гравитационного ударно-распылительного смесителя отличается от гравитационного бункерного смесителя тем, что под коническим

днищем расположены ударно распылительные наконечники.

В конструкции виброгравитационного смесителя каждая секция имеет несколько выпускных отверстий, а ударно-распылительные наконечники расположены на разной высоте. Для увеличения подвижности материала корпус смесителя приводится в движение с помощью вибратора [58].

Из конструкций гравитационных смесителей приемлемым для смешения ГС и твердого теплоносителя является лотковый смеситель, поскольку он имеет простую конструкцию; обладает высокой пропускной способностью; в нем организовано непрерывное движение материала; процесс смешения происходит достаточно быстро. В работе [59] рассмотрена конструкция гравитационного лоткового смесителя, позволяющая получать высокую степень однородности материалов.

Червячно-лопастные смесители бывают одно- и двухвальными. В качестве рабочих органов, выполняющих смешивание и перемещение сыпучего материала вдоль корпуса, используют лопатки, винтовые ленты, спирали, шнеки. Сечение корпуса может иметь цилиндрическую, корытообразную, овальную, перевернутой восьмерки форму. В двухвальном смесителе валы могут вращаться в одном направлении или навстречу один другому. Червячно-лопастной смеситель (рис. 2.2) состоит из горизонтального корпуса 1 корытообразной формы, установленного на раме 7 и заканчивающегося разгрузочной камерой 8. Внутри корпуса размещены два вала 10 с рабочими элементами, представляющими собой лопатки 11, спиральные ленты 9 и скребки. Лопатки монтируются на валах по винтовой линии. Валы приводятся во вращение электродвигателем 4 через редуктор 3, муфту и зубчатую пару 2. В разгрузочной камере установлен рыхлитель 6; вал рыхлителя соединен с электродвигателем 5. Компоненты смеси поступают в смесительную камеру через штуцеры, расположенные в верхней части корпуса вблизи правого торца, а выгружается смесь через клапан разгрузочной камеры.

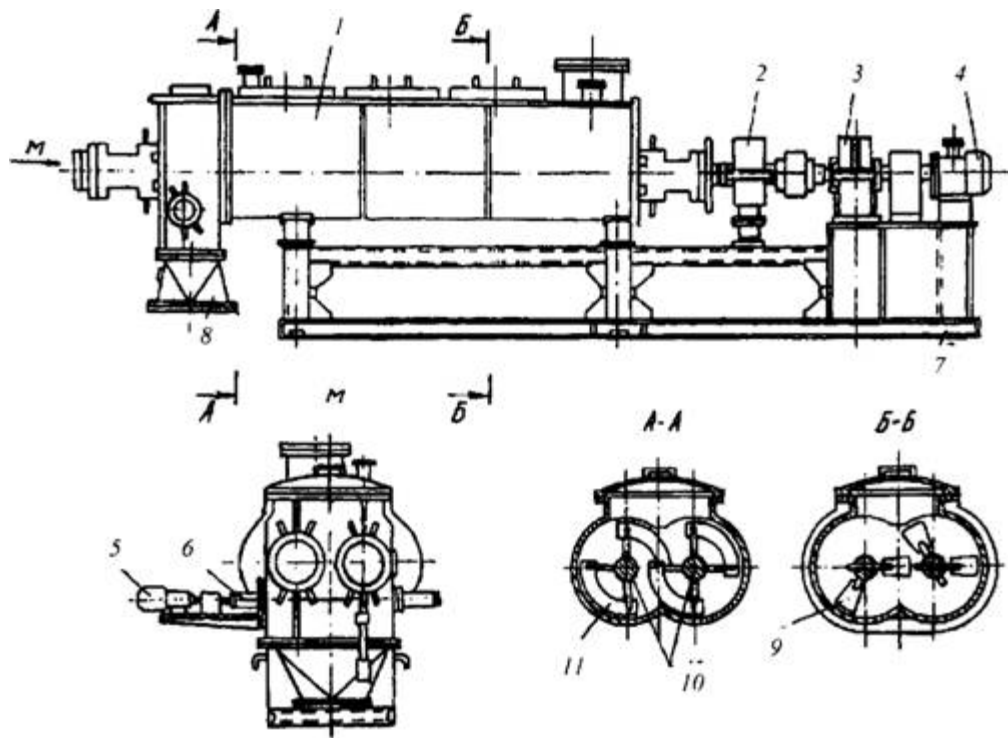


Рис. 2.2 Схема червячно-лопастного смесителя

Основным преимуществом червячно-лопастных смесителей является высокая степень гомогенизации смеси. Именно поэтому они широко используются в химической промышленности, производстве лекарственных и взрывчатых веществ. Для широкого промышленного использования данный смеситель имеет следующие недостатки: сложность конструкции, ограниченная пропускная способность, высокое энергопотребление. Также необходимо учесть, что смешение высокотемпературных материалов может повлиять на работоспособность устройства. Поэтому использование червячно-лопастного смесителя при термической переработки ГС в УТТ возможно преимущественно для установок невысокой пропускной способности.

Барабанные смесители обеспечивают смешивание загружаемых компонентов за счет вращения корпуса цилиндрической формы. Ось барабана может быть горизонтальна или с небольшим углом наклона (примерно 4°). Такой смеситель состоит из следующих основных элементов (рис. 2.3): корпуса 1, на котором закреплены бандажи 2 и 4 и венцовое зубчатое колесо 3; опорных станций 6 и 10, предназначенных для опирания корпуса на роликах и фиксации его в

горизонтальном направлении; привода корпуса, состоящего из электродвигателя 7, редуктора 8 и малой шестерни 9; наклонного желоба 11, предназначенного для подачи в смеситель смешиваемых материалов; разгрузочной камеры 5; станины 12. Для поддержания необходимого уровня материала внутри корпуса в его конце вваривают подпорное кольцо, через которое материал попадает в разгрузочную камеру 5 [57 - 58].

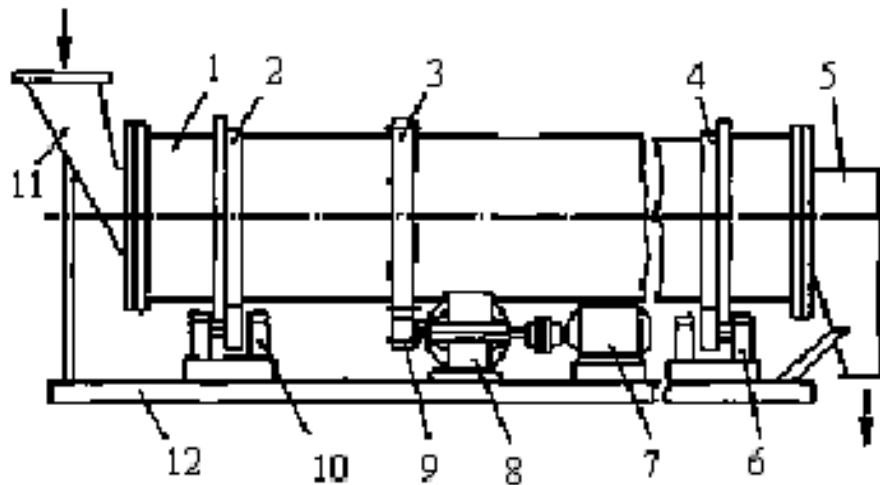


Рис. 2.3 Схема барабанного смесителя

Барабанные смесители широко используются в технологических процессах, в том числе и в процессах тепломассообмена (цементные печи, производство асфальтобетона и т.д.). В установках с твердым теплоносителем барабанный смеситель выполняет роль реактора, в котором завершаются процессы смешения материалов и пиролиза ГС.

Для повышения эффективности смешения материалов внутри барабана иногда монтируют дополнительные устройства: лопатки, пороги, винтовые насадки и т.д. Известно, что при взаимодействии материалов, различающихся по плотности или размеру, в барабанных смесителях наиболее часто происходит эффект сегрегации (процесс обратный смешению) материалов [60].

Применительно к смешению твердого теплоносителя и ГС положительными сторонами использования барабанного смесителя являются: высокая пропускная способность, непрерывность движения материалов внутри смесителя. Недостатки: сложность конструкции, высокое энергопотребление и длительность процесса

смешения материалов.

Таким образом, из рассмотренных выше смесителей непрерывного действия наиболее эффективными для смешения являются конструкции гравитационного лоткового и червячно-лопастного смесителей, которые позволяют получить высокую степень однородности смеси материалов. Конструкция барабанного смесителя при определенных условиях может рассматриваться в качестве аппарата для завершения процессов смешения и пиролиза.

2.1.3 Методы оценки качества смеси

На распределение веществ в смеси влияет не только их количество, но и физико-механические свойства (шероховатость частиц, форма, плотность, парусность, электростатические свойства, эквивалентный размер частиц и др.) [61]. Большинство методов оценки однородности (или качества) смеси основаны на методах статистического анализа. Для упрощения расчетов все смеси условно считаются двухкомпонентными, состоящими из так называемого ключевого компонента и условного, включающего все остальные компоненты смесей. Подобный прием позволяет оценивать однородность смеси параметрами распределения одной случайной величины – содержанием ключевого компонента в пробах смеси. В качестве критерия оценки однородности смеси наиболее часто используется коэффициент вариации $V_{c.i.}$, который выражают в долях единицы или процентах:

$$V_{c.i.} = \frac{100}{\bar{c}} \cdot \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (c_{i.} - \bar{c})^2}, \quad (1)$$

где n – количество проб;

$c_{i.}$ – концентрация ключевого компонента в i -ой пробе;

$\bar{c}$ – средняя концентрация ключевого компонента в смеси.

Применительно к процессу смешения сыпучих материалов этот критерий называют коэффициентом неоднородности, так как с его увеличением

неоднородность смеси возрастает [58]. По численной величине коэффициента $V_{c.i.}$ качество смеси разделяют на следующие группы: $V_{c.i.} < 5\%$ - отличное, $V_{c.i.} = 5 - 10\%$ - хорошее, $V_{c.i.} = 10 - 20\%$ - удовлетворительное.

Для определения содержания ключевого компонента в пробе смеси применяются следующие методы: весовой (определением плотности веществ), гранулометрический (рассевом на ситах), оптический (оценка способности преломлять и поглощать свет), а также определение компонентов, различающихся по цвету [62 - 63]. Применение того или иного метода оценки напрямую зависит от физических свойств компонентов исследуемой смеси, поскольку зачастую необходимо анализировать материалы с очень близкими характеристиками. Недостатком первых трех методов является их трудоемкость, связанная с необходимостью проведения большого количества анализов. Четвертый метод, описанный в работе [64], основан на компьютерной обработке изображения сечения, что позволяет проводить оценку смеси достаточно быстро и просто.

2.1.4 Исследования в области смешения материалов

Процессы смешения, как уже отмечалось выше, существенно зависят от физико-механических свойств компонентов, а также от характера движения в рабочем объеме смесителя. Не менее важным является вопрос дозирования материалов, и зачастую эти два процесса целесообразней рассматривать совместно.

Исследование смешения сыпучих материалов в гравитационном смесителе лоткового типа было проведено в работе [18]. В результате смешения модельных материалов (кварцевого песка и тиосульфата натрия) в смесителе с четырьмя лотками в пределах массовых соотношений от 2 до 5 (по отношению к ключевому компоненту) коэффициент неоднородности практически одинаков и не превышает значений $V_{c.i.} = 29,6\%$.

В работе [65] рассматриваются различные конструкции смесителей и дается их классификация. Однако какой-либо информации о характере движения сыпучих материала или коэффициенте их смешения для данных аппаратов автор не приводит.

Наиболее широко исследование реактора барабанного типа (рис. 2.4) выполнено в работе [66]. Автором установлены следующие условия физического моделирования рассматриваемого процесса: геометрическое подобие модели; а также равенство следующих критериев подобия модели и натуры - удельного напряжения объема по твёрдой фазе $R_t = \frac{Q_{см.}}{60 \cdot n \cdot V_{реакт.}}$ (где $Q_{см.}$ - объемный расход твёрдой фазы, м³/час; n - скорость вращения реактора, об. / мин; $V_{реакт.}$ - объем реактора, м³) и центробежного критерия Фруда $Fr_{ц.} = \frac{n^2 \cdot D}{3600 \cdot g}$ (D - диаметр реактора, м; g - ускорение свободного падения, м/с²), позволяющие определить основополагающие показатели процесса – время пребывания τ смеси материалов в нем и степень заполнения реактора φ :

$$\tau = \frac{60 \cdot V_{реакт.} \cdot \varphi}{Q_{см.}}, \quad (2)$$

где $\varphi = A \cdot R_t^p \cdot Fr_{ц.}^{0,05} \cdot \left(\frac{d}{D}\right)^q \cdot \left(1 + \frac{l}{D}\right)$;

$A = 6,6 \cdot \exp\left(0,95 \cdot \frac{L}{D}\right)$ - показатель при критерии R_t ;

$p = 0,18 \cdot \left(\frac{l}{D} - 1\right) \cdot \frac{d}{D}$ - показатель степени критерия R_t ;

$q = 0,5 \cdot \left(\frac{L}{D} - 3,1\right)$ - показатель степени при $\frac{d}{D}$.

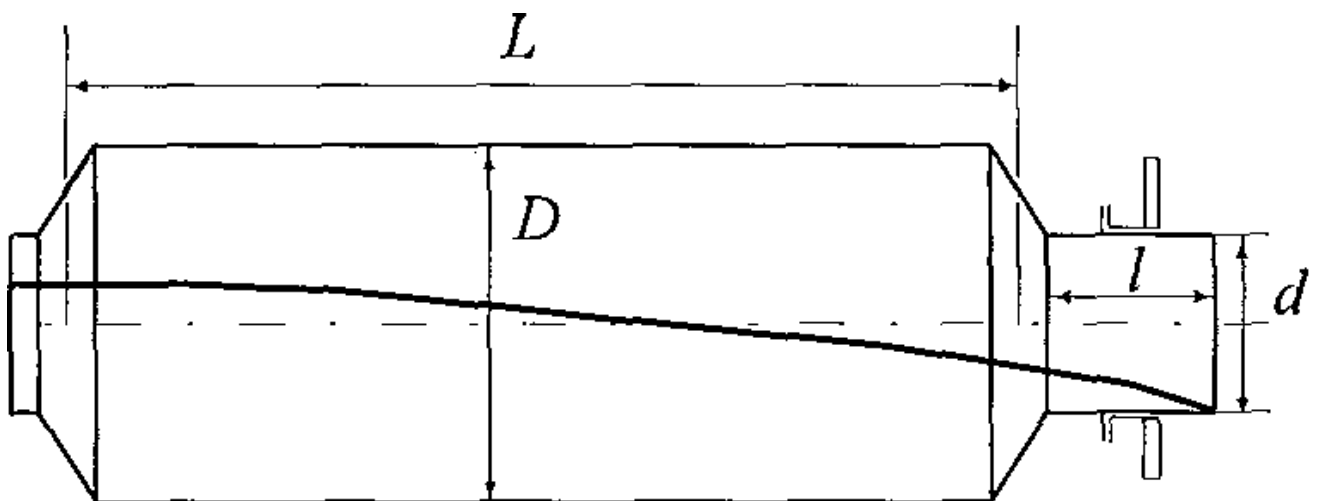


Рис. 2.4 Схема реактора барабанного типа УТТ

Диапазоны применимости значений указанных безразмерных величин, обеспечивающих подобие протекающих процессов, составляют: $\frac{L}{D}$ от 1,8 до 5; $\frac{d}{D} = 0,28-0,64$; $\frac{l}{D} = 0,005-0,5$; $Fr_{ц.} = 0,00003-0,0011$; $R_t = 0,001-0,03$.

Результаты данной работы легли в основу методики расчета реакторов барабанного типа установок с твердым теплоносителем. Однако существенным недостатком является то, что в работе не рассматривается вопрос смешения материалов внутри реактора. Только при проведении опытов по отбору проб из реактора барабанного типа опытно-промышленной установки УТТ-200 автор обратил внимание на то, что химический состав полукокса в сечениях реактора не однороден. Материал у стенок оказался менее разложившимся, чем в глубине слоя. Автор предположил, что это связано с проявлением сегрегации и плохой работой барабана как смесительного устройства применительно к УТТ.

При моделировании процесса смешения в гладких барабанах особое место занимает процесс сегрегации материалов, в большинстве случаев имеющий отрицательное влияние на получение однородной смеси. Однако, в работах [67 - 68] была показана возможность не только предотвращения влияния данного процесса, но и возможность его использования для интенсификации гомогенизации смеси. Основная идея приведенных способов заключается в раздельной подаче компонентов смеси при условии, что ключевой компонент подается в зону, противоположную той, где в результате длительного смешения он концентрируется. Так, при смешении материалов различного размера, склонных к сегрегации, находящийся в центре сегрегации компонент стоит подавать на периферийную часть, а останавливать процесс смешения необходимо в момент перестроения материалов в сечении.

Проблема сегрегации материала актуальна для различных промышленных процессов. Так, при прокалке нефтяного кокса во вращающейся печи крупные куски оказываются на периферийной ее части, а более мелкие образуют «ядро» сегрегации. Такое распределение частиц в поперечном сечении барабана приводит к тому, что крупные куски по мере движения перегреваются газовым теплоносителем, а мелкие покидают печь недопрокаленными. Решением проблемы

в данном случае, могут служить дополнительные перемешивающие устройства. В работе [69] рассмотрена возможность применения порогов различной формы, за счет которых удастся снизить сегрегацию материалов и повысить производительность печи.

При рассмотрении вопросов деформации сыпучего материала во вращающейся цилиндрической емкости в работе [70] показано, что в зависимости от условий смешения (количества и свойств материала, скорости вращения и т.д.) течение материала в поверхностном слое может происходить либо непрерывно, либо в виде схода отдельных лавин. Отмечено, что лавинообразный сход имеет место при малых скоростях вращения барабана; высокой однородности сыпучего материала; большой степени заполнения барабана. В результате численного моделирования процесса смешения автор пришел к заключению, что многократный сход лавин приводит к диффузии ключевого компонента и перемешиванию материалов во всей области барабана.

В работе [71] рассматривается движение сыпучих материалов во вращающемся гладком барабане, на 50% заполненном твердой фазой. В отличие от работы [70] автор установил шесть режимов движения материала в зависимости от скорости вращения барабана (рис. 2.5).

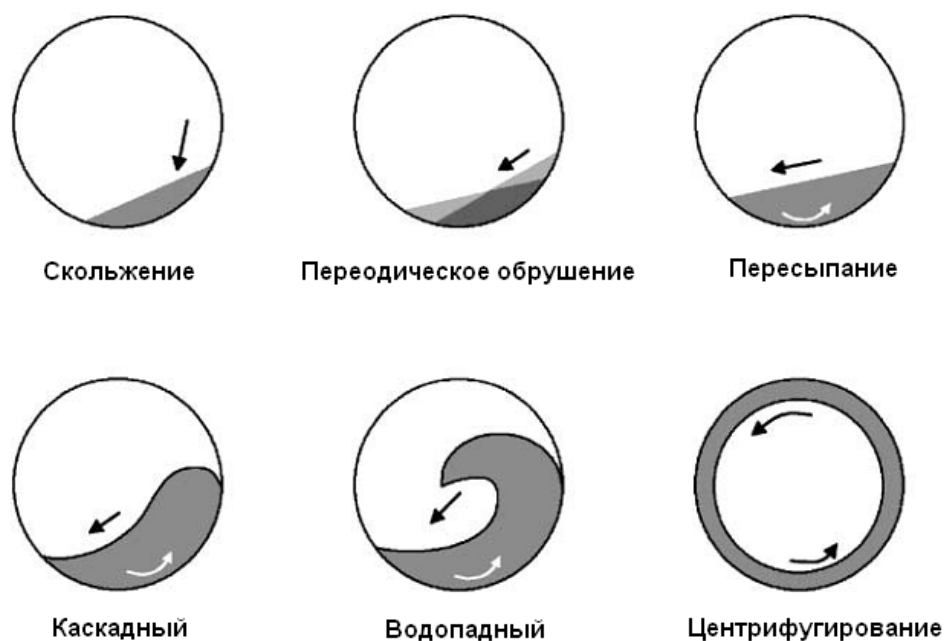


Рис. 2.5 Режимы движения материала в барабане в зависимости от скорости вращения

В работе [72] экспериментально исследовано движение горючего сланца во вращающемся барабане. Авторами использовался барабан с внутренними перемешивающими устройствами (лопастями различной формы) и горючий сланец размером 0 - 12 мм. Результаты исследования показывают, что механизм смешения очень сложен, а в результате движения, несмотря на применение перемешивающих устройств, происходит сегрегация материала. Также в работе отмечается, что скорость вращения и степень заполнения барабана оказывают значительную роль на смешение материалов.

Несмотря на большое количество работ в области смешения сыпучих материалов, применительно к УТТ могут быть использованы данные полученные в работе [18] для смешения материалов в гравитационном лотковом смесителе. Каких-либо работ по исследованию смешения сыпучих материалов в червячно-лопастных смесителях найдено не было, однако широкое их распространение в химической промышленности, производстве лекарственных и взрывчатых средств позволяют дать качественную оценку высокой степени гомогенизации смеси в этих аппаратах. Что же касается исследований барабанных смесителей, то до сих пор нет достоверных данных ни о характере движения материалов, ни о качестве их смешения для условий, близких к условиям смешения материалов в УТТ. Отдельное опасение вызывает возможное проявление сегрегации материалов в реакторе барабанного типа. Данное явление может крайне негативно сказываться на гомогенизации материалов и, как следствие, на эффективности термической переработки ГС.

2.2 Исследование движения твердых материалов в камере смешения УТТ

Процесс взаимодействия горючего сланца с твердым теплоносителем начинается в камере смешения (смесителе). Проанализируем закономерности поведения материала в зависимости от конструктивных особенностей смесителей в УТТ разной пропускной способности по горючему сланцу: 200, 500 и 3000 тонн в сутки (УТТ-200, УТТ-500, УТТ-3000).

Камера смешения в УТТ-200 представляет собой горизонтальный одновальный червячно-лопасный смеситель, представленный на рис. 2.6. Сухой сланец улавливается в циклоне 1 и шнеком 2 подается в шнек 3, где смешивается с твердым теплоносителем (золой сланца), поступающим из циклона 4. Смесь сухого сланца и теплоносителя вводится в реактор барабанного типа 5. Основным рабочим органом данного смесителя является шнек. Исходя из конструктивного оформления данного аппарата, можно предположить, что его основной задачей является не смешение горючего сланца и твердого теплоносителя, а преимущественно их транспортировка в барабанный реактор. Несмотря на это, данная конструкция при обеспечении необходимого для процесса смешения времени позволяет получить однородную по составу смесь.

Для УТТ-200 шнек 3 имеет диаметр $D = 0,3$ м и длину $D = 1,4$ м. При пропускной способности твердого материала $Q = 17,2$ т / час и степени заполнения шнека $\varphi = 0,3$ среднее время пребывания материала в нем составляет $\tau = 7,2$ с. Коэффициент неоднородности смеси в этом случае может достигать $V_c = 25 - 30\%$.

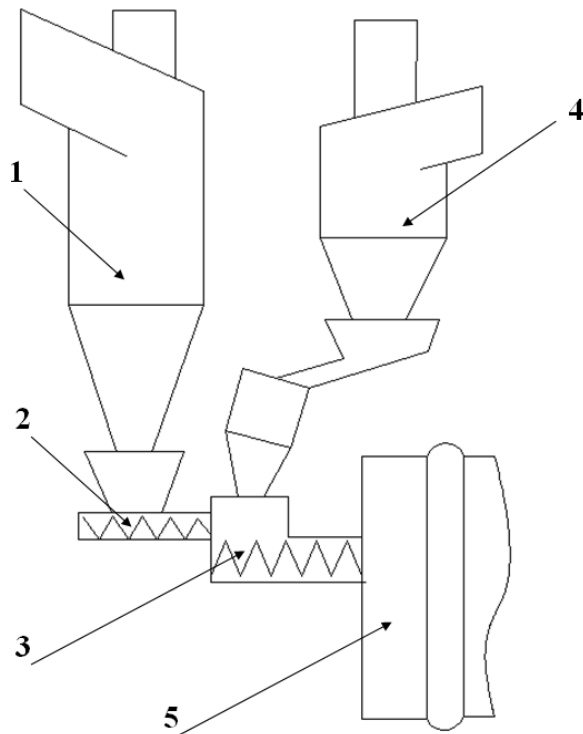


Рис. 2.6 Камера смешения УТТ-200

Камера смешения УТТ-500, изображенная на рис.2.7, представляет собой свободный объем перед входом в течку реактора барабанного типа, в который шнеком с герметизирующей пробкой подается сухой сланец, а твердый теплоноситель, как и в случае УТТ-200, поступает из циклона. В данной конструкции не предусмотрено каких-либо перемешивающих устройств. Единственным исполнительным органом является козырек, который создает запорную пробку из материала на выходе из шнека питателя горючего сланца, обеспечивая тем самым его герметичность. При прохождении материалов через данную камеру, в отличие от камеры смешения УТТ-200, материалы практически не подвержены смешению. Коэффициент неоднородности в данном случае находится в пределах $V_c = 95 - 100\%$.

Время пребывания материала в камере смешения УТТ-500 определяется как время свободного падения материала по течке с большим углом наклона, что происходит практически моментально.

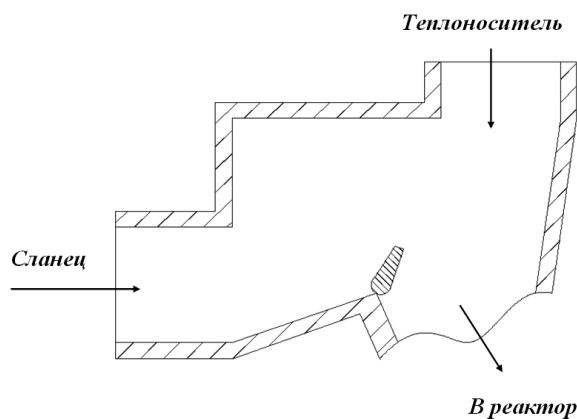


Рис. 2.7 Камера смешения УТТ-500

Камера смешения в УТТ-3000 представляет собой гравитационный смеситель непрерывного действия лоткового типа (рис. 2.8). Горючий сланец подается двумя (параллельными) шнековыми питателями 1 через герметизирующие пробки. Твердый теплоноситель поступает через две параллельные верхние точки 2. Конструкцией данного смесителя предусмотрены три наклонные полки 3 под углом 45° .

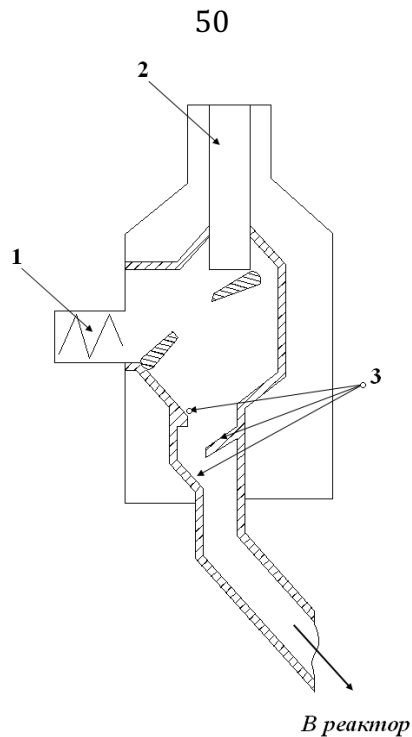


Рис. 2.8 Камера смешения УТТ-3000

Как отмечалось выше, коэффициент неоднородности для смесителя аналогичной конструкции не превышает значения $V_c = 29,6\%$. Время пребывания материала в камере смешения УТТ-3000 будет складываться из времени свободного падения между полками и времени движения материала по самим полкам. Для расчета необходимо учесть тот факт, что при попадании на наклонную полку в начальный момент времени материал имеет практически нулевую скорость. Для расчета конечной скорости движения по наклонной полке была использована формула (3) [73]

$$v_{\text{к.}} = \sqrt{2 \cdot g \cdot h \cdot (1 - f \cdot \text{ctg}(\beta)) + v_{\text{н.}}^2}, \quad (3)$$

где $v_{\text{к.}}$ - конечная скорость движения по наклонной плоскости, м/с;

g - ускорение свободного падения ($g = 9,81 \text{ м / с}^2$);

h - разность высот в начальной и конечной точках, м;

f - коэффициент трения (принято значение $f = 0,8$);

β - угол наклона плоскости (принято значение $\beta = 45^\circ$);

$v_{\text{н.}}$ - начальная скорость движения по наклонной плоскости, м / с;

Для УТТ-3000: высота падения от питателей до первой полки $H_0 = 0,9 \text{ м}$;
 высота полок $h = 0,15 \text{ м}$; перепад высот между полками $H = 0,3 \text{ м}$; рабочая длина

полок $l = 0,15$ м ; угол наклона полок $\beta = 45^\circ$; среднее время пребывания материала в смесителе составляет $\tau = 1,6$ с.

Из всех конструкций смесителей, применяемых при термической переработке ГС в УТТ, наиболее оптимальной является конструкция гравитационного лоткового смесителя на УТТ-3000, поскольку она обеспечивает достаточно качественное смешение горючего сланца с твердым теплоносителем $V_c = 29,6\%$ и имеет допустимые значения по времени пребывания материала $\tau = 1,6$ с.

2.3 Экспериментальное исследование процесса смешения горючего сланца и твердого теплоносителя в реакторе пиролиза барабанного типа УТТ

2.3.1 Экспериментальная установка

Для исследования процесса смешения горючего сланца с теплоносителем (золой) в реакторе барабанного типа был разработан и изготовлен экспериментальный стенд пропускной способностью по сланцу до 5 кг/час (рис. 2.9) [74]. Стенд состоит из дозатора сланца 1, дозатора твердого теплоносителя 2, входного патрубка 3, вращающегося горизонтального барабана 4, пылесадительной камеры 5 и приемной тары 6, расположенной на весах 7. В качестве дозаторов используются бункерные спирально-шнековые питатели, обеспечивающие неразрушающее непрерывное дозирование указанных материалов с автоматическим поддержанием заданной весовой производительности с погрешностью дозирования не более 2%. Барабан выполнен из органического стекла и установлен на роликовых опорах с закрепленной посередине обечайкой со «звёздочкой», приводимой во вращение цепной передачей. Требуемая скорость вращения барабана обеспечивается частотно регулируемым приводом. Подача сланца и золы в барабан осуществляется через наклонный входной патрубок, а выходной конец оборудован подпорным кольцом с выводной трубой-диафрагмой. На выходе барабана последовательно установлены пылесадительная камера и сборник смеси, оснащенный электронными весами.

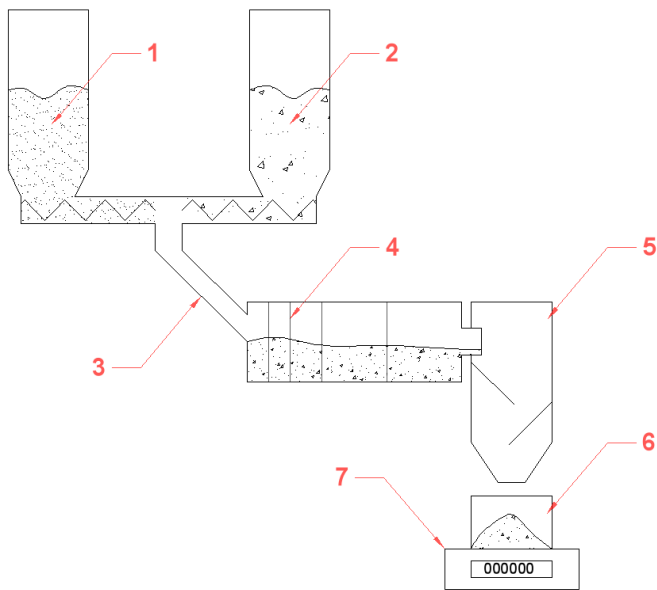


Рис. 2.9 Экспериментальный стенд «Модель реактора УТТ»

Характеристики экспериментального стенда: размеры проточной части барабана (обозначения см. рис. 2.4.) – $D = 0,14$ м ; $L = 0,4$ м ; $d = 0,05$ м ; $l = 0,036$ м; скорость вращения барабана $n = 5$ об. / мин., расход сланца и золы - 3 и 6 кг / ч соответственно. При этом критерии подобия имеют следующие значения: $\frac{L}{D} = 2,86$; $\frac{d}{D} = 0,357$; $\frac{l}{D} = 0,257$; $Fr_{ц.} = 0,0001$; $R_t = 0,005$.

Средний расчетный коэффициент заполнения объема реактора $\varphi = 48\%$, а время пребывания $\tau = 18$ мин.

В исследованиях использовался сухой сланец Ленинградского месторождения, а в качестве твердого теплоносителя - его зола (прокалённая при 950°C). Основные физико-механические свойства материалов представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1 Физико-механические свойства сланца и «теплоносителя»

Показатель	Материал	
	Сланец	Теплоноситель
Плотность: - насыпная, кг/м ³	1010,0	1230,0
- кажущаяся, кг/м ³	1528,0	1674,0
- истинная, кг/м ³	1722,0	2733,0
Угол естественного откоса	35°	40°

В табл. 2.2 представлен гранулометрический состав сухого сланца и зольного теплоносителя, характерный для установок УТТ [75].

Таблица 2.2 Гранулометрический состав УТТ-200

Материал	Гранулометрический состав, мм									
	+10	+7	+5	+3	+2	+1	+0,5	+0,25	+0,1	<0,1
Сухой сланец	4,5	7,9	7,6	10,5	8,0	10,8	8,2	5,6	5,9	31,2
Теплоноситель	0,2	0,6	0,8	1,3	1,1	2,8	4,5	6,6	12,3	70,0

Ввиду невозможности использования в условиях экспериментального стенда частиц сланца размером более 5 мм и учитывая их незначительную долю (около 20%), фракции крупнее 5 мм были заменены сланцем крупностью 3-5 мм. Поскольку преобладающая масса частиц золы (более 80%) имеет размер до 0,2 мм, для упрощения ситового анализа и идентификации материалов, получаемых при расसेве проб, в качестве теплоносителя применялась зола фракции до 0,2 мм. С учетом этих допущений исследования проводились на модельных материалах, характеризующихся гранулометрическим составом, приведенным в табл. 2.3.

Таблица 2.3 Гранулометрический состав модельных материалов

Материал	Гранулометрический состав, мм									
	+10	+7	+5	+3	+2	+1	+0,5	+0,25	+0,1	<0,1
Сухой сланец	-	-	-	30,5	8,0	10,8	8,2	5,6	5,9	31,2
Теплоноситель	-	-	-	-	-	-	-	-	100,0	

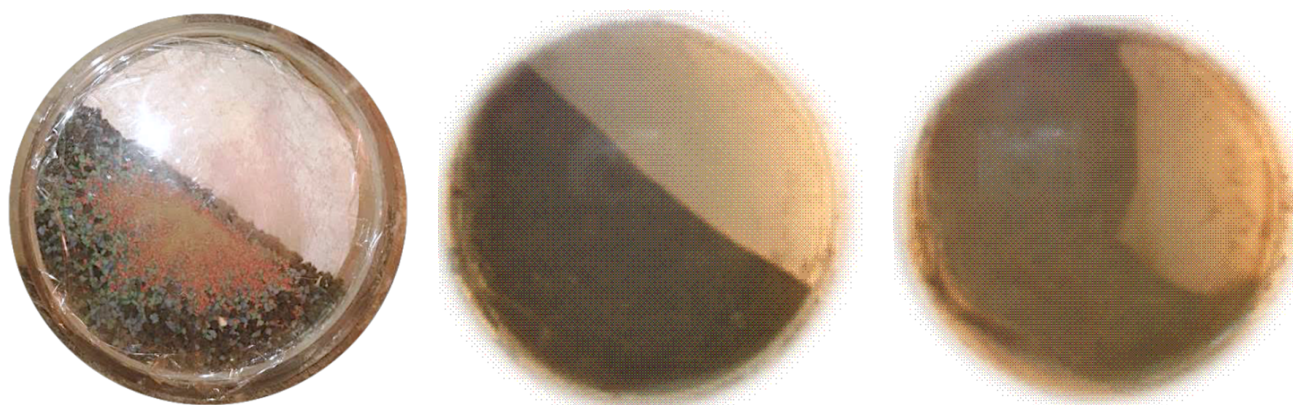
Смешение материалов в промышленной установке УТТ может отличаться от смешения в изотермических «холодных» условиях, по следующим причинам:

- одновременно проходят тепломассообменные процессы с химическими фазовыми превращениями, в результате которых изменяются свойства исходных материалов (плотность, размер, угол естественного откоса, текучесть и т.д.);
- за счет активного газовыделения из частиц топлива в реакторе барабанного типа, особенно в начале процесса смешения, может происходить частичное ожигения смеси материалов, что будет способствовать ее гомогенизации;

- в результате перехода ГС в пластичное состояние и образования термобитума может происходить слипание частиц, что негативно отразится на процессе смешения.

Однако исследование движения материалов в «холодных» условиях позволит определить общие закономерности поведения, присущие данным аппаратам и материалам.

Для оценки качества смешения материалов в первом приближении использован метод определения коэффициента неоднородности, основанный на анализе изображения, полученного при смешении сыпучих материалов различного цвета [64]. При смешении частиц горючего сланца различного размера (от 1,0 до 5,0 мм), соответствующего своему цвету, в «Модели реактора УТТ» была получена следующая картина – рис.2.10,а. Как видно на фотографии, более мелкие частицы образуют ядро сегрегации, а более крупные двигаются по периферии. В случае повторения данного явления на промышленных установках может происходить образование высокотемпературной зоны - ядра из более мелких частиц твёрдого теплоносителя (или уже разложившихся частиц сланца), а более крупные, но ещё не разложившиеся частицы окажутся на периферии, что, в свою очередь, может приводить к потере целевого продукта. Однако при смешении горючего сланца и твёрдого теплоносителя (зола сланца) и наличии частиц размером <100 мкм, склонных вследствие электризации к налипанию на поверхность, через которую осуществляется фотосъемка, применение данного метода оценки коэффициента неоднородности невозможно. Несмотря на это, было установлено, что при наличии в смеси сланца и твёрдого теплоносителя более 30% частиц размером <100 мкм при одних и тех же скоростях вращения барабанного реактора происходит изменение характера движения материала от пересыпания к лавинообразным оползням рис. 2.10,б и 2.10, в соответственно.



а) Горючий сланец размером
от 1,0 до 5,0 мм

б) Смесь сланца и золы
частицы до 100 мкм < 30%

в) Смесь сланца и золы
частицы до 100 мкм > 30%

Рис. 2.10 Фотографии торцевой стенки модели реактора УТТ

В соответствии с целью настоящей работы конструкция барабанного реактора должна предусматривать возможность отбора проб сланцезольной смеси в различных сечениях по длине барабана. Использование наиболее распространенных трубчатых пробоотборных устройств [58] в условиях экспериментального стенда не представлялось возможным, поскольку ввиду своих значительных размеров существенно искажалась картина смешения, что не позволяло выполнять отбор требуемого количества проб в поперечном сечении барабана. Поэтому для оценки качества смешения было разработано специальное пробоотборное устройство (рис. 2.11) [76].

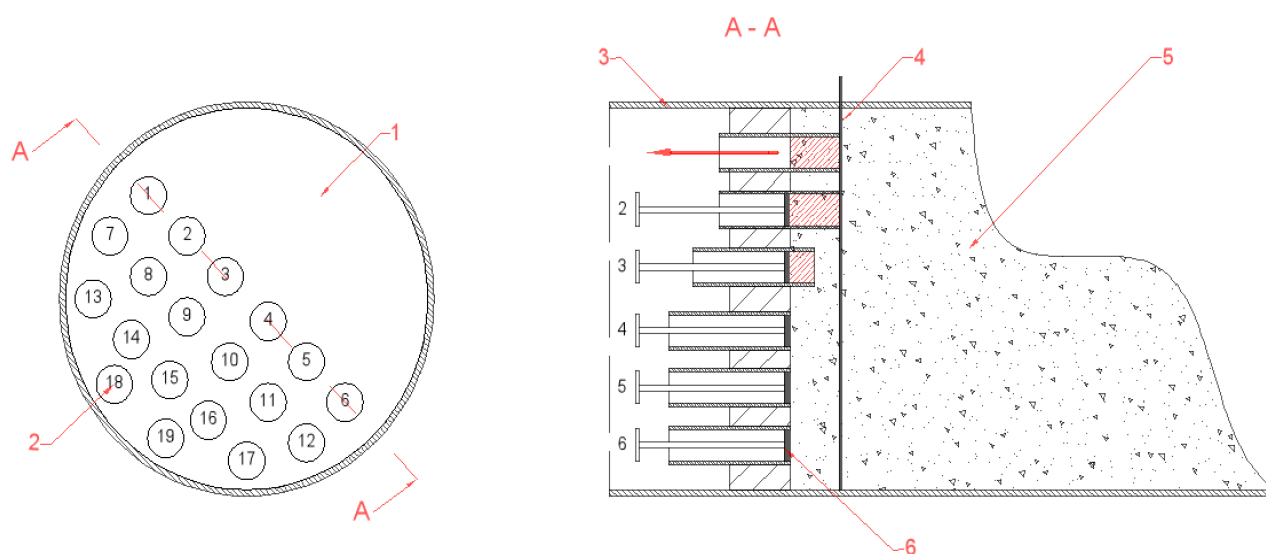


Рис. 2.11 Схема пробоотборного устройства

Данное устройство представляет собой пробоотборный диск 1 с последовательно расположенными под углом естественно откоса точками отбора проб 2. Пробоотборный диск со вставленными в точки отбора пробоотборниками устанавливают в барабан 3, в который через специальные технологические пазы вставлены тонкостенные пластины 4, отсекающие анализируемое сечение барабана от остальной смеси материалов 5. Пробоотборники содержат капсулы 6, внутри которых помещены подвижные поршни. Диаметр капсул принимался из условий, что он должен быть больше или равен двум диаметрам частицы максимального размера. В данном случае были использованы капсулы диаметром 15 мм. Количество пробоотборников по конструктивным соображениям было равно 19.

Принцип работы пробоотборного устройства следующий: после остановки экспериментального стенда технологические пазы открывались и через них вставлялись тонкостенные пластины; затем снималась пылеосадительная камера и диафрагма барабана; из барабана выгружался материал до первой тонкостенной пластины и тем самым освобождалось сечение; пробоотборный диск с закрепленными заподлицо пробоотборными капсулами устанавливался вплотную к тонкостенной пластине, после чего первая пластина извлекалась; стенка пробоотборных капсул вдвигалась в слой материала до второй тонкостенной пластины таким образом, чтобы их центральная часть («поршень») оставалась неподвижной; после того как все капсулы были вдвинуты в слой материала, начиная с верхней части пробоотборного диска, производилось извлечение проб для анализа; после извлечения всех проб из данного сечения пробоотборный диск и вторая тонкостенная пластина извлекались и операция повторялась, пока не были извлечены пробы из всех сечений барабана.

2.3.2 Методика эксперимента

Перед проведением опыта каждый из дозаторов наполнялся заранее приготовленными смесями сланца и золой соответственно, а барабан и приёмная тара опорожнялись от материалов предыдущих опытов.

Порядок действий на стенде определяется необходимостью обеспечения

стационарного режима смешения сланца с золой в барабане. Для этого сначала включается привод барабана и устанавливается расчетная скорость его вращения, затем запускаются приводы дозаторов, настроенные на требуемые весовые расходы сланца и золы. С момента заполнения барабана материалом, соответствующим началу поступления смеси в сборник, осуществляется ежеминутное взвешивание массы поступающей туда смеси, расчет весового расхода и его сопоставление с суммой расходов сланца и золы на входе. После достижения материального баланса сыпучих масс стенд продолжает работать в установившемся режиме в течение 20 минут, что обеспечивает полную смену смеси материалов в барабане и представительное содержание компонентов смеси в различных его сечениях. По истечении указанного времени работа стенда прекращается путем одновременного выключения приводов обоих дозаторов и барабана.

Отбор проб смеси для анализа осуществляется с использованием описанного выше устройства. Все отобранные пробы нумеруются и взвешиваются, после чего определяется их фракционный состав. Поскольку в опытах не используется зола фракции более 0,2 мм, то более крупный материал относится к сланцу.

Для определения доли сланца во фракции 0 – 0,2 мм, содержащей также золу, пробы этой смеси взвешивались, после чего прокаливались в муфельной печи при температуре 950 °С и снова взвешивались.

Поскольку зола как компонент смеси при прокаливании не претерпевает изменений, вес пробы уменьшается на величину выхода летучих из сланца, образующихся при разложении его органической (кероген) и минеральной (карбонаты) масс. Таким образом, относительное снижение веса пробы при прокаливании позволяет однозначно определить содержание сланца в его исходной смеси с золой. Зольность смеси определялась по следующей формуле:

$$A = \frac{G_{\text{нав.}}}{G_{\text{зол.}}} \cdot 100\% , \quad (4)$$

где $G_{\text{нав.}}$ - вес исходной навески (до прокаливания);

$G_{\text{зол.}}$ - вес полученной навески (после прокаливания)

Концентрация ГС и ТТ рассчитывалась исходя из следующих уравнений:

$$x \cdot A_{\text{сл.}} + y \cdot A_{\text{т.}} = A_{\text{см.}}, \quad (5)$$

$$x + y = 1, \quad (6)$$

где $A_{\text{сл.}}$ - зольность ГС ($A_{\text{сл.}} = 0,45$);

$A_{\text{т.}}$ - зольность ТТ ($A_{\text{т.}} = 1,0$);

$A_{\text{см.}}$ - зольность смеси;

x, y - концентрации ГС и ТТ в пробах смеси.

Согласно данной методике стало возможным определение распределения материалов внутри барабана как по фракционному составу, так и по природе самого материала.

2.3.3 Результаты экспериментов и их анализ

Результаты расчёта концентрации материалов в пробах смеси фракции 0 – 0,2 мм для различных сечений барабана представлены в табл.2.4.

Таблица 2.4 Зольность и концентрация материалов по длине барабана для фракции 0 - 0,2 мм

№	Содержание, %											
	10% L			20% L			35% L			65% L		
	$A_{\text{см.}}$	ГС	ТТ	$A_{\text{см.}}$	ГС	ТТ	$A_{\text{см.}}$	ГС	ТТ	$A_{\text{см.}}$	ГС	ТТ
1	91,8	14,8	85,2	91,4	15,6	84,4	90,9	16,6	83,4	91,5	15,4	84,6
2	91,3	15,8	84,2	92,1	14,3	85,7	92	14,5	85,5	92,1	14,5	85,5
3	91,1	16,2	83,8	90,9	16,6	83,4	91,5	15,4	84,6	91,4	15,7	84,3
4	92,1	14,3	85,7	91,6	15,3	84,7	91	16,4	83,6	91,3	15,7	84,3
5	91,6	15,3	84,7	91,2	16	84	90,9	16,5	83,5	91,2	16,1	83,9
6	90,8	16,7	83,3	92	14,6	85,4	91,3	15,8	84,2	91,2	15,9	84,1
7	91,8	14,9	85,1	92	14,5	85,5	92,1	14,4	85,6	91,4	15,6	84,4
8	91,2	16	84	91,5	15,4	84,6	91,7	15	85	91,4	15,7	84,3

9	91,5	15,4	84,6	91,6	15,2	84,8	91,2	16	84	92	14,5	85,5
10	91,9	14,8	85,2	91,4	15,6	84,4	90,8	16,6	83,4	91,5	15,5	84,5
11	91,7	15	85	91,7	15,1	84,9	91,2	16	84	91	16,4	83,6
12	90,9	16,6	83,4	90,9	16,6	83,4	91,9	14,8	85,2	91,3	15,8	84,2
13	92	14,5	85,5	92,1	14,4	85,6	90,8	16,6	83,4	92	14,5	85,5
14	91,3	15,7	84,3	91,4	15,7	84,3	91,6	15,3	84,7	91,7	15	85
15	91	16,5	83,5	91,6	15,3	84,7	91,4	15,6	84,4	91,9	14,7	85,3
16	90,9	16,5	83,5	91,6	15,4	84,6	91,1	16,2	83,8	91,3	15,7	84,3
17	92	14,6	85,4	91,9	14,6	85,4	91	16,3	83,7	91,6	15,3	84,7
18	91,9	14,8	85,2	91	16,3	83,7	92,1	14,4	85,6	91,4	15,6	84,4
19	91,2	16,1	83,9	92	14,6	85,4	91,5	15,4	84,6	91,4	15,5	84,5

В ходе проведенных исследований были получены следующие данные по распределению материалов в различных сечениях (рис.2.12,а – 2.12,г):

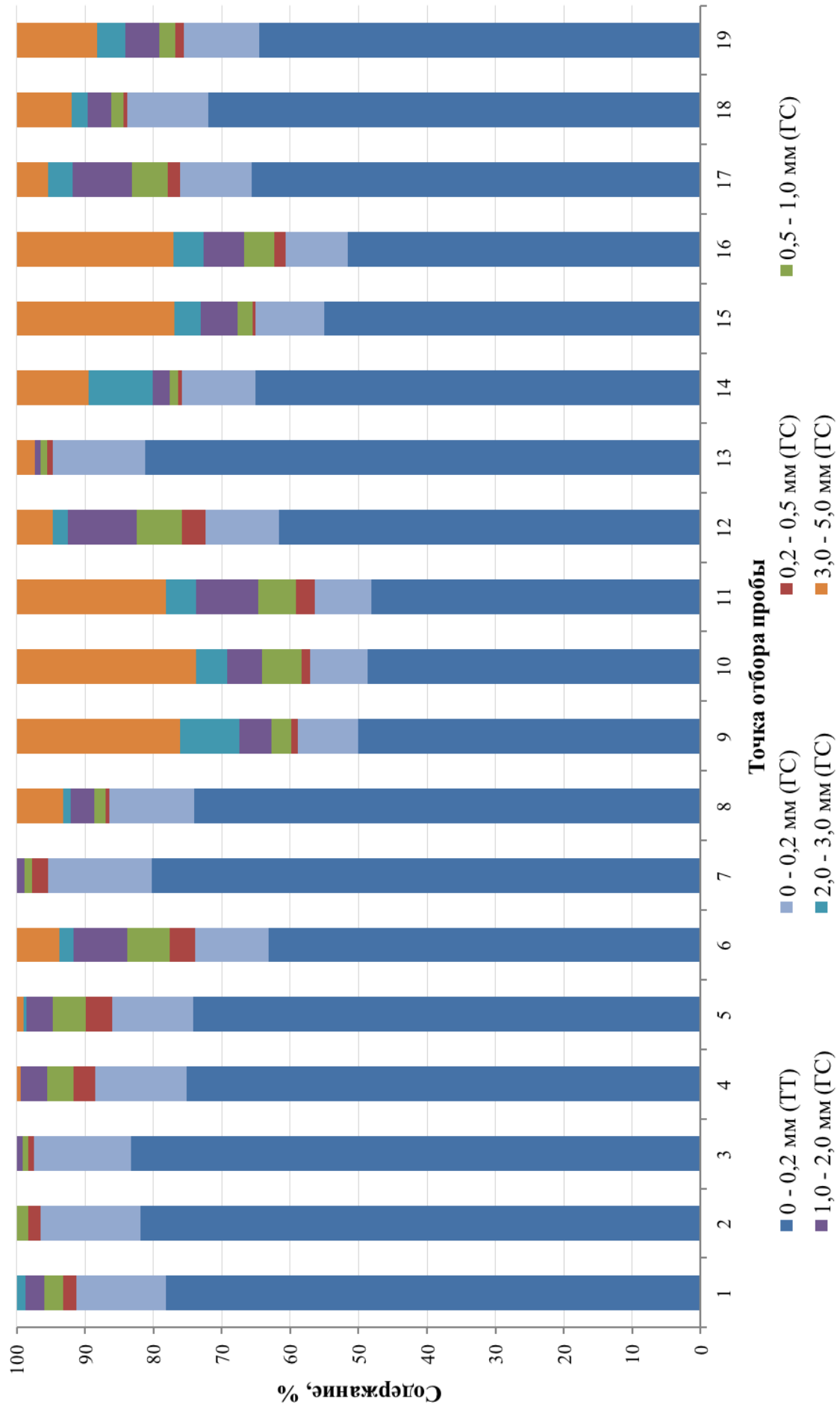


Рис. 2.12,а. Отбор проб в сечении 10% L (длины барабана)

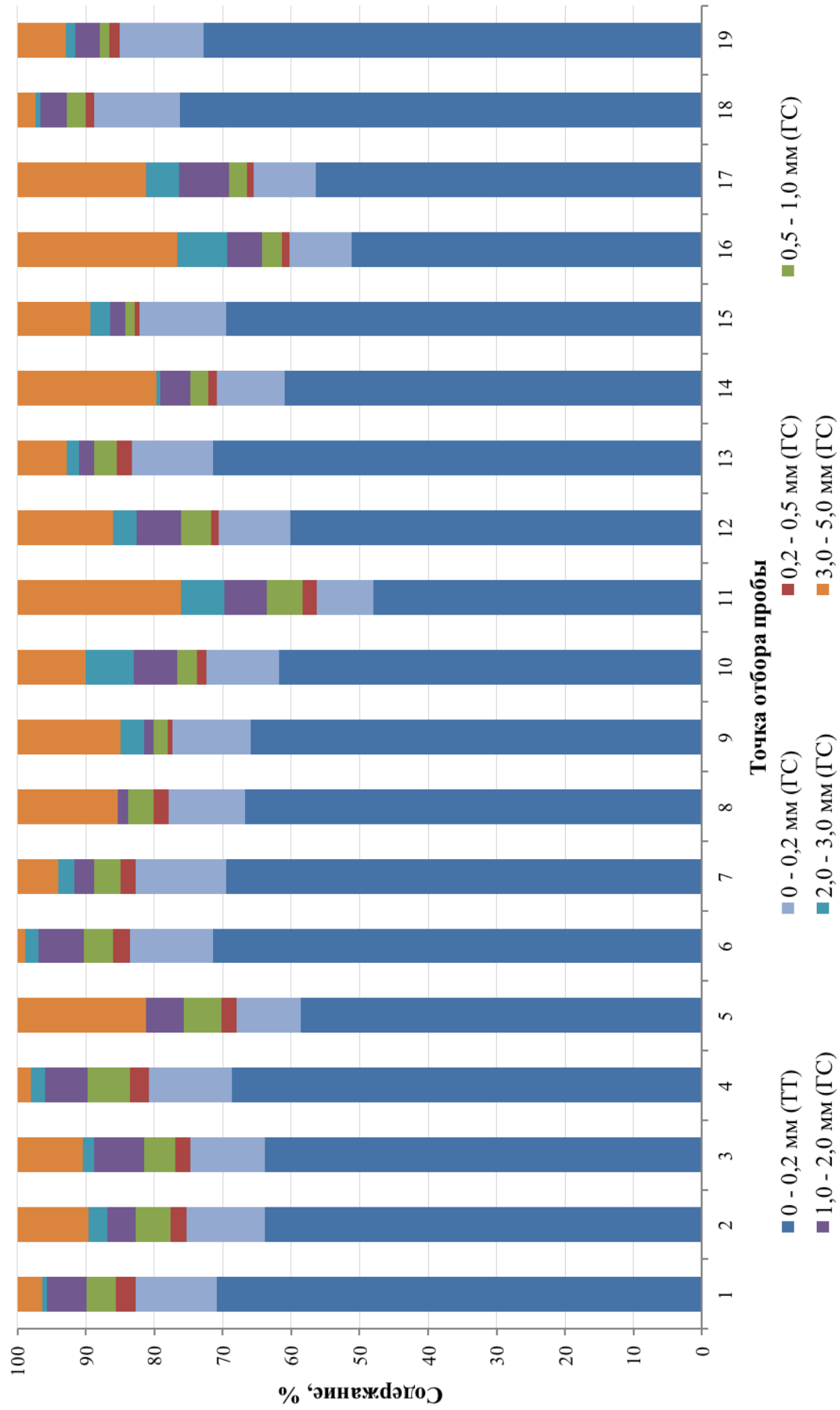


Рис. 2.12,б. Отбор проб в сечении 20% L (длины барабана)

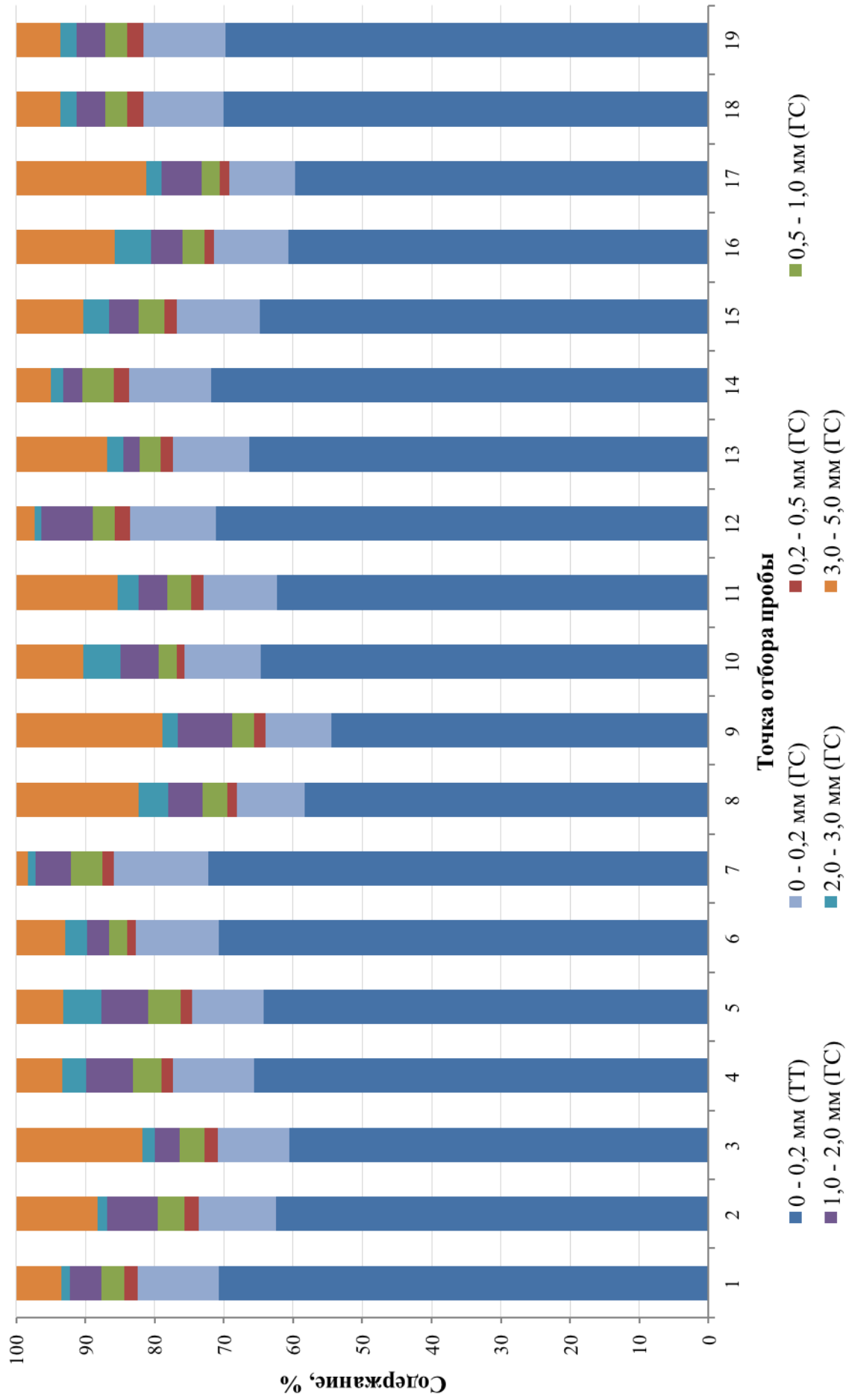


Рис. 2.12,в. Отбор проб в сечении 35% L (длины барабана)

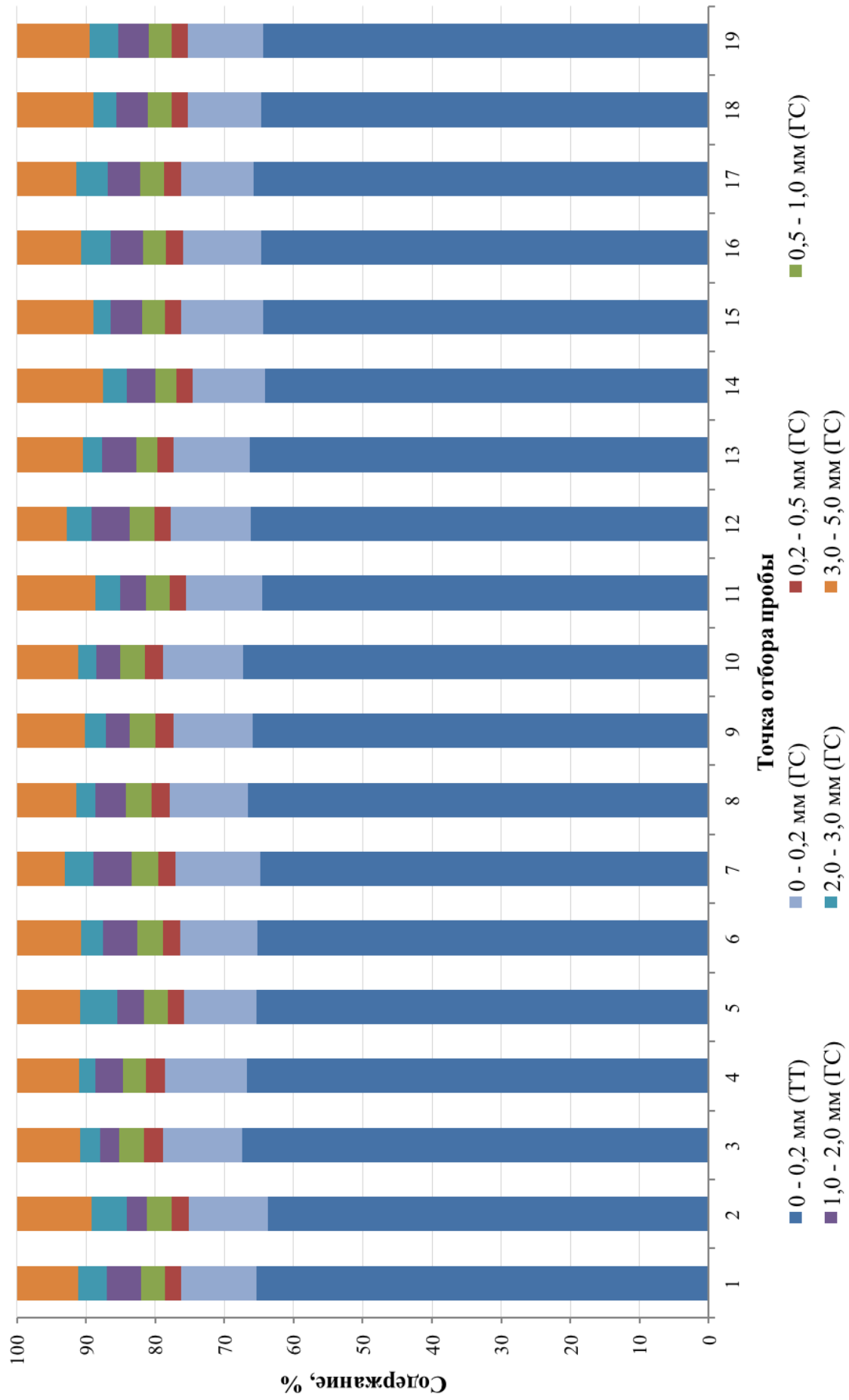


Рис. 2.12,г. Отбор проб в сечении 65% L (длины барабана)

Анализ диаграмм позволяет утверждать, что по мере движения в барабане УТТ происходит равномерное распределение материала как по фракционному составу, так и по природе материала.

Для полученного распределения материала в смеси по сечениям были рассчитаны коэффициенты неоднородности $V_{c.i.}$ для различных фракций. Как видно на рис. 2.13, мелкие частицы (до 2 мм) быстрее смешиваются, и уже в начале барабанного реактора (10% L) имеют коэффициент неоднородности на 40% меньше, чем более крупные частицы. Смешение же всего объема материалов достигается после 65% длины барабана.

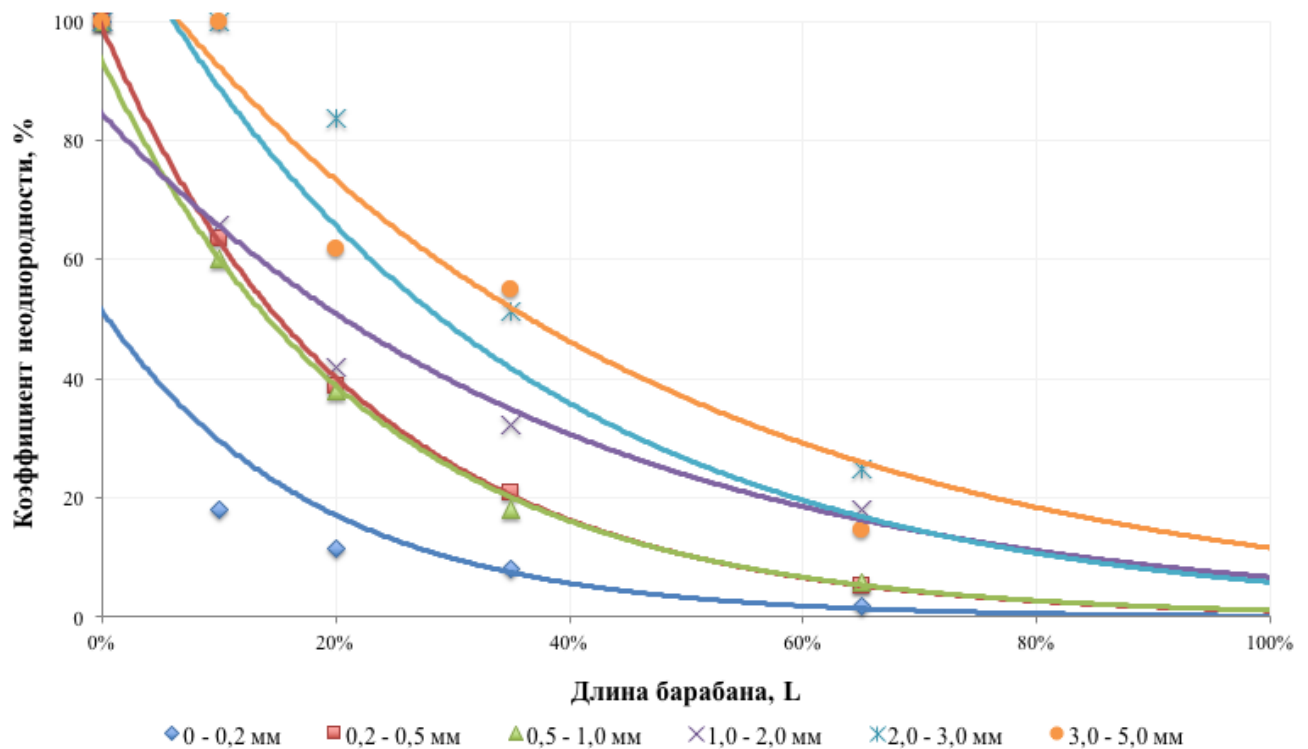


Рис. 2.13 Коэффициент неоднородности различных фракций по длине барабана

Определив коэффициент неоднородности V_c для ГС по сечениям барабана рис. 2.14, можно прийти к выводу, что эффективное смешение материалов происходит уже на 20% длины барабана ($V_c \sim 20\%$), а дальнейшее движение приводит к плавному снижению коэффициента неоднородности и на 65% длины барабана достигает значения $V_c < 5\%$.

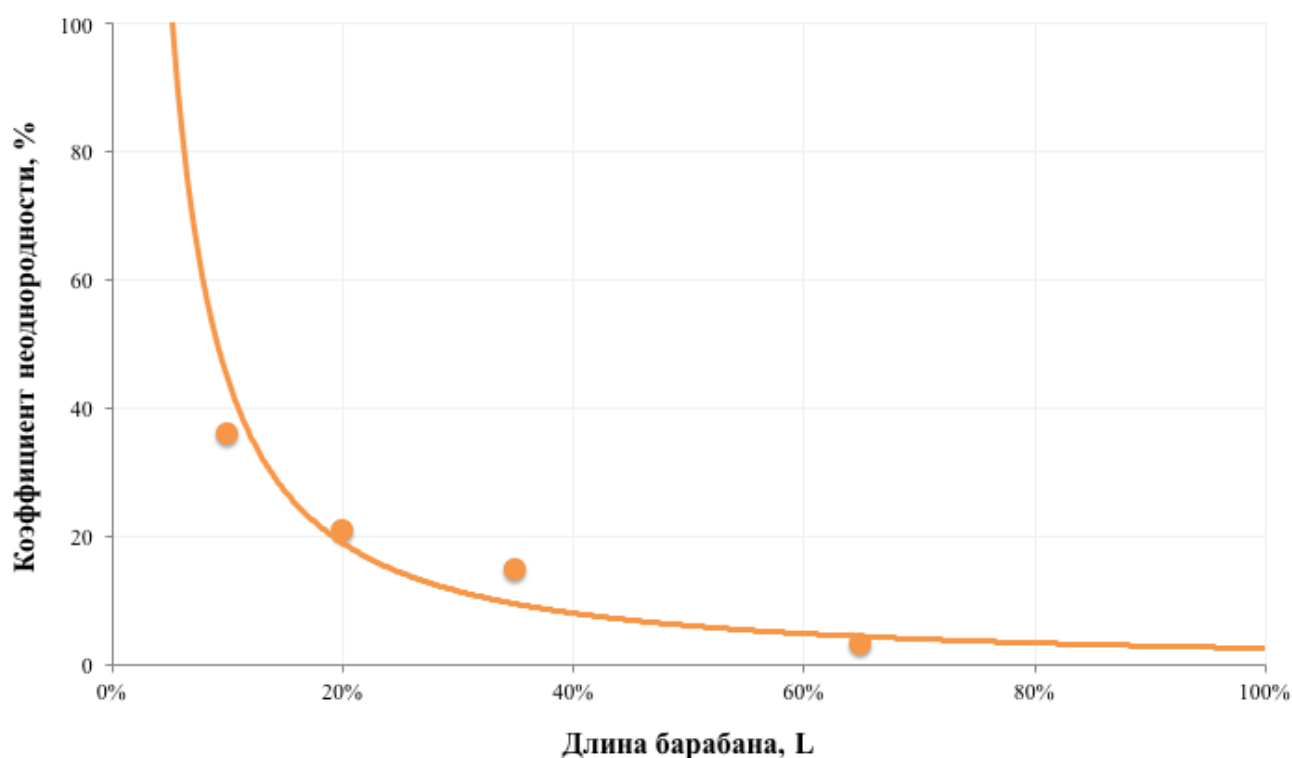


Рис. 2.14 Коэффициент неоднородности ГС по длине барабана

Результаты работы позволили получить представление о смешении горючего сланца и зольного теплоносителя в аппаратах термического разложения установок с твердым теплоносителем и могут быть использованы для модернизации существующих или создания новых более эффективных установок.

2.4 Выводы по главе

1. Разработан экспериментальный стенд «Модель реактора УТТ», позволяющий моделировать процессы смешения ГС и твердого теплоносителя в реакторе барабанного типа установок УТТ, и устройство для определения коэффициента неоднородности смеси. Исследование процесса смешения ГС и твердого теплоносителя на данной модели показало:
 - сегрегация материалов в поперечном сечении барабана наблюдалась при отсутствии в смеси частиц размером менее 100 мкм (рис. 2.10,а). В промышленных же условиях из-за большого количества мелких частиц (менее 100 мкм ~ 80%) в смеси сегрегация проявляться не будет;
 - при концентрации частиц размером менее 100 мкм более 30% в барабане

происходит изменение характера движения материала от пересыпания (рис. 2.10,б) к лавинообразным оползням (рис. 2.10,в), что в свою очередь может способствовать смешению материалов [70];

- в реакторе барабанного типа УТТ происходит смешение сыпучих материалов, однако интенсивность данного процесса значительно ниже, чем в камере смешения. Так, равномерное распределение всех фракций материалов в объеме барабана достигается после 65% его длины (~13 минут, против нескольких секунд в камере смешения), причем более мелкие частицы перемешиваются быстрее, чем крупные (рис. 2.13). Эффективное смешение ГС с твердым теплоносителем ($V_c \sim 20\%$) происходит уже на 20% длины барабана, после чего темп роста однородности смеси замедляется (2.14).
2. Для улучшения качества смешения сланца и твердого теплоносителя в УТТ целесообразна организация дозирования поступающих в процесс материалов. На данный момент подача сланца из бункера в камеру смешения осуществляется с помощью регулируемого шнекового питателя, что можно считать вполне практичным и эффективным решением. Что же касается подачи твердого теплоносителя, то количество поступающего материала - результат работы сразу нескольких аппаратов: шнека, осуществляющую выгрузку КЗО из пылесадительной камеры; топки аэрофонтанного типа; делителя потока газовзвеси; циклона твердого теплоносителя и специального устройства (лопастного затвора), через которое осуществляется его выгрузка в камеру смешения. Организовать дозирование теплоносителя в таких условиях крайне затруднительно, поэтому целесообразно заменить лопастной затвор на регулируемый шнековый питатель. Это позволит организовать равномерную подачу твердого теплоносителя, что положительно скажется и на его смешении со сланцем.
 3. Организация качественного предварительного смешения материалов до поступления в барабан существенно сократит необходимое для процесса пиролиза время пребывания материалов в реакционной зоне. Изменение данного параметра позволит либо уменьшить габаритные размеры реактора,

либо при сохранении тех же размеров даст возможность существенно повысить его пропускную способность.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОМАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПИРОЛИЗА ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА В УСТАНОВКЕ С ТВЕРДЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ

3.1 Постановка задачи исследования

Создание промышленных аппаратов и оптимизация их работы крайне длительный и дорогостоящий процесс, требующий проведения исследований на лабораторных, пилотных и опытно-промышленных установках. Наилучшим способом решения этих проблем следует считать применение математических моделей, описывающих основные закономерности изучаемых процессов. Моделирование процесса термической переработки горючих сланцев твердым теплоносителем крайне сложная задача, для решения которой необходимо ответить на множество вопросов, наиболее важными из которых являются механизмы теплопередачи между материалами и термического разложения исходного сланца.

Передача теплоты от нагретых частиц в общем случае может осуществляться теплопроводностью, конвекцией и излучением через воздушную прослойку между частицами засыпки [77]. Процесс теплопередачи между твердым теплоносителем и ГС усложняется наличием большого количества выделяющихся газообразных продуктов термического разложения керогена [3, 53]. Изучение механизма теплопередачи между твердым теплоносителем и сланцем позволит выявить пути практического воздействия на данный процесс: определить оптимальные температуры, соотношения и размеры указанных материалов.

Что касается распределения органической массы сланца в продуктах пиролиза, то для количественной оценки проводят его полукоксование в стандартной реторте Фишера, которая характеризуется низкой скоростью нагрева ($10 - 15^{\circ}\text{C} / \text{мин}$), отсутствием зон высоких температур и равномерностью прогрева исходного топлива. В свою очередь, в широко применяемой для термической переработки ГС технологии «Галотер», реализованной в установках УТТ, для передачи тепла используется твердый теплоноситель, теоретически позволяющий за небольшой промежуток времени (менее 2 - 3 мин) обеспечить прогрев всей

массы топлива до заданной температуры. Существенная разница в скорости нагрева не позволяет переносить результаты, полученные в реторте Фишера, на промышленные установки УТТ. Единственно приемлемым вариантом моделирования термической переработки ГС в установках с твердым теплоносителем остаются экспериментальные исследования на уменьшенной физической модели. Определение закономерностей в изменениях органической и минеральной масс горючего сланца при термическом разложении твердым теплоносителем позволит установить режим, наиболее благоприятный для получения максимального количества полезных продуктов: смолы и газа пиролиза. В работе были смоделированы следующие условия процесса: различный фракционный состав ГС (0,35 - 4,00 мм), различные температуры теплоносителя (550 - 700 °C), различная конечная температура (475 - 575 °C).

3.2 Анализ экспериментальных и теоретических исследований тепломассообмена в условиях пиролиза топлива твердым теплоносителем

Несмотря на то, что использование твердого теплоносителя для термической переработки горючего сланца осуществляется уже продолжительный период времени, количество публикаций, посвященных тепломассообмену между сыпучими материалами, чрезвычайно мало.

Известны работы [78 - 79], в которых изучалось охлаждение металлических шаров диаметром от 4,76 мм до 27 мм в засыпке из стальных шаров и полукокса подмосковного угля. В работе [78] предварительно нагретый в электрической печи стальной шар опускался в «холодную» засыпку, после чего происходила фиксация показаний термопары, находящейся в его центре. Авторы работы утверждают, что в данных условиях число Био ($Bi = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda}$) меньше $0,15 \cdot 10^{-3}$ и практически отсутствует градиент температур между поверхностью шара и его центром. Это стало основанием для использования стальных шаров большого диаметра. Однако необходимо учесть, что в промышленных установках в качестве твердого теплоносителя применяется собственная зола топлива, теплопроводность которой более чем в 100 раз ниже, чем у стали. Соответственно соблюдение данного

критерия приведет к необходимости существенно снизить размер шариков, что в свою очередь может повлиять и на процесс теплопередачи между материалами. В работе [79] предварительно нагретые стальные шарики одновременно с «холодной» засыпкой подавались в специальный термостат, после чего фиксировались показания среды. Авторы отмечают плохую сходимость данных опытов, объясняя её различной степенью смешения материалов во время загрузки в термостат, а также фиксацией показаний только в определенной точке среды. К общим недостаткам работ стоит отнести использование инертных материалов большого диаметра, а также отсутствие каких-либо данных о механизме теплопередачи между материалами.

В работе [77] изучалась теплоотдача от шара, охлаждающегося в мелкозернистых засыпках из металлических шариков, частиц угля и кварца, диаметр которых варьировался в диапазоне от 1,3 до 6 мм. На основе полученных результатов авторы пришли к выводу, что излучение и теплопроводность при непосредственном соприкосновении шаров не оказывает существенного влияния на теплообмен. Определяющую роль в передаче тепла от охлаждающегося шарика к засыпке авторы главным образом относят к теплопроводности через воздушную прослойку. Необходимо обратить внимание на то, что в данной работе авторы изучают охлаждение инертного материала - стального полированного шара при температурах не более 400 - 500 °С. В этом случае коэффициент теплоотдачи излучением не велик и не превышает $10 \text{ Вт} / \text{м}^2 \cdot ^\circ\text{К}$. Однако в промышленных установках термической переработки ГС температура твердого (зольного) теплоносителя может достигать 850 °С, и степень черноты у него заведомо выше, чем у полированного стального шарика. Что же касается теплопроводности, то в работе [80] говорится, что материалы в засыпке хоть и могут давать плоскостные контакты, но последние стоит рассматривать не как сплошные контакты, а как систему точек соприкосновения в связи с микрошероховатым рельефом контактирующих частиц.

Исследование процесса теплообмена между металлическими шариками и шариками из глины и фарфора было выполнено в работе [81]. Серия опытов

проведена с наличием кроме прогрева также и процесса испарения влаги, находящейся в шариках. В опытах использовались шарики диаметром от 4,5 до 25 мм при температуре до 420 °С. Экспериментальные данные, полученные автором, позволили ему рассчитать значение общего коэффициента теплопереноса для различных опытов. Рассматривая возможный механизм передачи тепла, автор предполагает теплопередачу теплопроводностью через воздушную прослойку. К недостаткам работы применительно к рассматриваемому вопросу следует отнести использование шариков большого размера; низкую температуру теплоносителя; а также исключения из расчета теплообменных процессов конвективной и лучистой составляющих.

К теоретическим исследованиям процесса теплопередачи между сыпучими материалами стоит отнести работу [18], в которой автором представлены физико-химические основы процесса пиролиза ГС твердым (зольным) теплоносителем. Взаимодействие двух неоднородных по гранулометрическому составу материалов приводит к разным скоростям и временам их прогрева, в результате чего более мелкие частицы топлива перегреваются и передают избыточную теплоту более крупным. Согласно предполагаемому автором механизму передача тепла осуществляется через парогазовую прослойку (рис. 3.1), заполняющую свободный объем между материалами. Автор считает, что передача тепла теплопроводностью ввиду активного газовыделения носит разовый и кратковременный характер. Лучистый же теплообмен автором и вовсе не рассматривается.

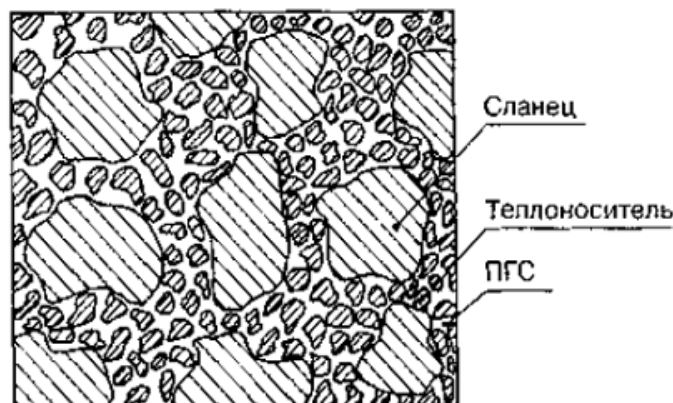


Рис. 3.1 Схема взаимодействия частиц сланца и твердого теплоносителя

В работе [82] проводится моделирование термического разложения горючего сланца в установке с твердым теплоносителем. Автором дается подробный анализ преобразования горючего сланца и твердого теплоносителя (зола) в процессе переработки, а также приведены значения эндотермических эффектов сушки, разложения органической и минеральной масс. Целью работы являлось определение конечной температуры топлива и времени ее достижения в зависимости от различных параметров: размера и начальной температуры частиц сланца, соотношения материалов, а также качества их смешения. Автор работы приходит к выводу, что размер частиц и качество смешения материалов оказывают незначительное влияние на конечную температуру нагрева ГС, а влияют лишь на время ее достижения. При расчете теплопередачи учитывались конвективная и лучистая составляющие согласно выдвинутой ранее теории [83].

Моделирование процесса термической переработки сланца твердым теплоносителем также показано в работе [84]. Автор считает, что из-за активного газовыделения перенос теплоты от зольного теплоносителя к частицам сланца осуществляется преимущественно конвекцией. При проведении численных экспериментов на математической модели установлено, что фракция сланца размером менее 7 мм прогревается в течение 60 секунд и в дальнейшем служит источником теплоты для более крупных частиц.

Из экспериментальных работ по исследованию термического разложения сланца твердым теплоносителем известна работа [85], в которой на лабораторной установке была проведена серия опытов по термическому разложению прибалтийского сланца ($A^d = 48,36\%$; $CO_2 = 18,69\%$; $OM = 32,95\%$) с применением кварцевого песка в качестве теплоносителя в пределах температур 450 - 600 °С. В условиях нагрева сланца твердым теплоносителем основная масса газообразных продуктов его термического разложения выделялась в течение первых пяти минут, а в последующие 20 - 25 минут газовыделение полностью прекращалось.

При проведении исследований авторы работы столкнулись с проблемой обеспечения изотермических условий протекания процесса термического разложения сланца. В момент загрузки смеси в камеру наблюдался значительный

перепад температур по ее высоте, и эта разница достигала $\sim 150 - 250$ °C. В данных условиях часть топлива перегревалась до более высоких температур по сравнению с заданной температурой термического разложения и затем постоянно остывала, а часть топлива значительно недогревалась в момент загрузки и только постепенно достигала заданного значения температуры. Также было отмечено, что при наблюдении за слоем смеси в камере термического разложения происходит некоторая сегрегация частиц. Для того чтобы уменьшить влияние возможной сегрегации и обеспечить надежное перемешивание топлива с теплоносителем, в камере термического разложения был установлен вертикальный шнек.

В работе показано, что при температуре $540 - 550$ °C может быть получен выход жидких продуктов (смола + газовый бензин) порядка 67% от горючей массы исходного сланца, что близко или даже несколько выше выходов смолы при испытании прибалтийского сланца в алюминиевой реторте. Выход газа в этих условиях сравнительно небольшой и составляет $\sim 20\%$ по весу на горючую массу или 180 л / кг горючей массы сланца. При температурах процесса выше 550 °C выход смолы уменьшается не только за счет образования газового бензина и газа, но и за счет вторичных реакций пиролиза смолы, сопровождающихся реакциями уплотнения с образованием кокса, который увеличивает содержание горючей массы в твердом остатке.

Применение золы сланца в качестве теплоносителя при температуре 500 °C снизил выход жидких продуктов с 67% до 39 - 42% на горючую массу сланца, а выход газа изменился в сторону понижения содержания непредельных и парафиновых углеводородов, повышения окиси углерода и водорода, снижения его теплоты сгорания.

3.3 Экспериментальное исследование пиролиза горючего сланца Ленинградского месторождения твердым теплоносителем

3.3.1 Экспериментальная установка

Исследование проводились на экспериментальном стенде «Реторта с перемешивающим устройством» по переработке горючего сланца твёрдым

теплоносителем [86 - 89]. Схема экспериментального стенда представлена на рис.3.2. Основным элементом стенда является герметичная стальная реторта с перемешивающим устройством 1, помещенная в шахтную печь 2, в которой происходит нагрев твердого теплоносителя (кварцевого песка). Реторта снабжена термопарами, которые фиксировали температуру как внутри слоя материала, так и на ее внешней стенке. Отдельно проведенные опыты показали, что при работе перемешивающего устройства перепад температур в различных точках слоя материала не превышает 10 °С. Предполагается, что во время работы перемешивающего устройства термопара, расположенная в слое материала, фиксирует температуру твердого теплоносителя, поскольку в количественном отношении его гораздо больше чем ГС, а также он имеет меньший размер частиц. Верхняя часть реторты представляет собой пыleosадительную камеру, соединенную с конденсатором тяжелой смолы 3, снабженным приемником тяжелой смолы 5. В верхней части реторты также имеется специальный патрубок для замера давления внутри реторты. Пройдя конденсатор 3, парогазовая смесь поступает в конденсатор 4 средне-легкой смолы, соединенный со сборником этой смолы 6. Окончательная конденсация парогазовой смеси осуществляется в конденсаторе 7. Конденсатор 7 размещен в термостате, в котором поддерживается отрицательная температура. Из конденсатора 7 неконденсируемая часть парогазовой смеси (газ пиролиза) поступает в счётчик газа 8 и расходомер 9, а после него – в горелочное устройство 10, где и сжигается.

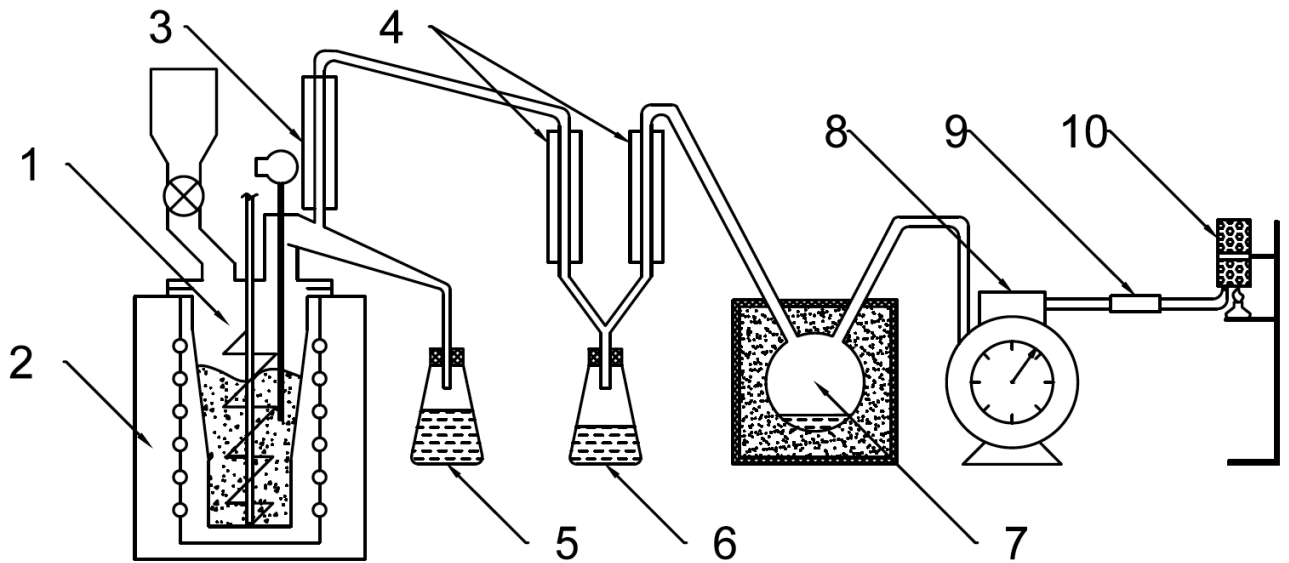


Рис. 3.2 Принципиальная схема экспериментального стенда «Реторта с перемешивающим устройством»

3.3.2 Математическая модель пиролиза горючего сланца

Моделирование тепломассообменных процессов в экспериментальном стенде было выполнено с использованием математической модели, которая включает в себя уравнение теплового баланса между твердым теплоносителем и ГС, уравнение теплопроводности, описывающее нагрев частиц топлива, и кинетическое уравнение разложения органической части ГС - керогена. Термическое превращение керогена зависит от его типа, температуры реакции, скорости нагрева, размера частиц и т.д. [90 - 91]. В общем случае кероген при нагревании переходит в пластичное состояние с выделением термобитума (TAR) и последующим распадом последнего в смесь жидких углеводородов (OIL) и газа (GAS).

Принимаем допущение, что перенос тепла в слое теплоносителя, который окружает частицы топлива, настолько высок, что слой считается изотермическим. Так как размер частиц топлива достаточно мал, они также рассматриваются как изотермические. Теплообмен между стенками реторты и засыпкой игнорируется. В этих условиях уравнение теплового баланса можно записать в виде:

$$c_{\text{тн.}} \cdot m \cdot (T_{\text{тн.0}} - T_{\text{тн.}}) = c_{\text{сл.}} \cdot (T_{\text{сл.}} - T_{\text{сл.0}}) + (1 - Y_{\text{tar}}) \cdot \Delta H, \quad (7)$$

где $c_{\text{тн.}}$ - удельная теплоемкость твердого теплоносителя, Дж / кг · °K;

m - массовое соотношение теплоносителя и сланца, $m = G_{\text{тн.}} / G_{\text{сл.}}$;

$T_{\text{тн.}}$ - фактическая температура твердого теплоносителя, °K;

$T_{\text{тн.0}}$ - начальная температура твердого теплоносителя, °K;

$c_{\text{сл.}}$ - удельная теплоемкость горючего сланца, Дж / кг · °K;

$T_{\text{сл.}}$ - фактическая температура горючего сланца, °K;

$T_{\text{сл.0}}$ - начальная температура горючего сланца, °K;

Y_{tar} - содержание органической массы в горючем сланце, (ОМ) кг / (ГС) кг;

ΔH - теплота реакции разложения горючего сланца.

Топливные частицы считаются сферическими, и любое изменение массы и формы частиц во время процесса выделения летучих веществ не учитывается. Уравнение переноса тепла, которое описывает нагрев частиц топлива, может быть представлено в следующем виде:

$$\partial(\rho_{\text{сл.}} \cdot V_{\text{ч.сл.}} \cdot c_{\text{сл.}} \cdot T_{\text{сл.}}) / \partial \tau = (h + h_{\text{луч.}}) \cdot s_{\text{ч.сл.}} \cdot (T_{\text{тн.}} - T_{\text{сл.}}) - \rho_{\text{сл.}} \cdot V_{\text{ч.сл.}} \cdot k_{\text{tar}} \cdot Y_{\text{tar}} \cdot \Delta H, \quad (8)$$

где $\rho_{\text{сл.}}$ - удельная плотность горючего сланца, кг / м³;

$V_{\text{ч.сл.}}$ - объем частицы сланца с диаметром d , $V_{\text{ч.сл.}} = (1/6) \cdot \pi \cdot d^3$, м³;

h - коэффициент теплоотдачи теплопроводностью и конвекцией между частицами твердого теплоносителя и горючего сланца;

$h_{\text{луч.}}$ - коэффициент теплоотдачи излучением, $h_{\text{луч.}} = \sigma \cdot \beta \cdot (T_{\text{тн.}} + T_{\text{сл.}}) \cdot (T_{\text{тн.}}^2 - T_{\text{сл.}}^2)$; σ

- константа Стефана-Больцмана, равная $5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт / (м² · °K⁻⁴), и β - излучательная способность частицы, для работы принято значение 0,8;

$s_{\text{ч.сл.}}$ - площадь поверхности частицы горючего сланца, $s_{\text{ч.сл.}} = \pi \cdot d^2$, м²;

k_{tar} - константа скорости разложения органической массы сланца.

В подвижном слое теплота от мелкозернистого теплоносителя к частицам сланца передается за счет теплопроводности в местах соприкосновения частиц и конвекцией через газовую прослойку [92]. На начальном этапе процесса, когда

температура твердого теплоносителя достаточно велика, излучение также дает значительный вклад в механизм переноса тепла [93]. Процесс теплопередачи осложняется влиянием выхода летучих компонентов из частицы топлива из-за его термического разложения, что может приводить к ожигению твердой фазы в реакторе. Установить числовые значения для коэффициента теплоотдачи теплопроводностью и конвекцией h крайне трудно. Можно предположить, что передача тепла излучением будет преобладать в условиях интенсивного выхода летучих компонентов.

Динамика разложения смолы, как правило, рассматривается в качестве реакции первого порядка относительно содержания органической массы Y_{tar} :

$$\partial Y_{tar}(T_{сл.}) = -k_{tar}(T_{сл.}) \cdot Y_{tar}(T_{сл.}) , \quad (9)$$

Значение константы скорости разложения k_{tar} органической массы горючего сланца кукерсита определено на основе экспериментальных данных [94] и может быть аппроксимировано зависимостью: $k_{tar} = 6,31 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-25600 / T_{сл.}) \cdot c^{-1}$, что близко к данным [95]. Теплофизические характеристики материалов равны: $c_{сл.} = 1130 \text{ Дж} / \text{кг} \cdot ^\circ\text{K}$; $\rho_{сл.} = 1860 \text{ кг} / \text{м}^3$; $\Delta H = 1,46 \cdot 10^6 \text{ Дж} / \text{кг}$ (сухого горючего сланца); $c_{тн.} = 840 \text{ Дж} / \text{кг} \cdot ^\circ\text{K}$.

Парогазовые продукты пиролиза, образующиеся внутри частицы сланца, выходят наружу, а затем фильтруются через слой материала пока не попадают в зону свободного пространства в верхней части реактора. Этот процесс сопровождается различными вторичными реакциями, такими как крекинг и конденсация смолы на частицах теплоносителя, с отложением определенного количества кокса и образованием соответствующего количества газа. Реакция разложения парогазовой смеси в свободном объеме реактора может приводить к образованию легких компонентов смолы и газа.

3.3.3 Характеристики исследуемого материала

В работе использовался сланец-кукерсит Ленинградского месторождения.

Образцы материала измельчались и просеивались до фракций со средними размерами частиц 0,35 , 1,5 и 4,0 мм (рис.3.3). После измельчения и сушки при комнатной температуре до постоянного веса ГС хранился в герметичной емкости. Представительный образец топлива был исследован по стандартным методикам: определены влажность, зольность, выход летучих; произведен элементный анализ; рассчитана низшая теплота сгорания по формуле Менделеева - (10).

$$Q_i^r = 81 \cdot C^r + 246 \cdot H^r - 26 \cdot (O^r - S^r) - 6 \cdot W_t^r, \quad (10)$$

где C^r - содержание в рабочей массе углерода, % масс;

H^r - содержание в рабочей массе водорода, % масс;

O^r - содержание в рабочей массе кислорода, % масс;

S^r - содержание в рабочей массе летучей серы, % масс;

W_t^r - влажность рабочей массы топлива, % масс.



Рис 3.3 Горючий сланец разных фракций

В таблице 3.1 представлены результаты технического и элементного анализа исследуемого сланца. Минеральная часть состоит в основном из известняка (около 45% на исходную массу). Выход продуктов пиролиза в реторте Фишера следующий: смола – 20,50%; пирогенетическая вода – 2,06%; полукокс – 71,24; газ и потери – 6,20. В качестве твердого теплоносителя использовался инертный материал – кварцевый песок со средним размером частиц 0,2 мм.

Таблица 3.1 Характеристики горючего сланца

Технический анализ, %		Элементный анализ, % на рабочую массу	
Исходная влажность (W)	1,30	Углерод (C)*	30,52
Зольность (A ^d)	47,88	Водород (H)	2,73
Углекислота карбонатов (CO ₂ ^d)	18,03	Сера (S)	0,52
Условная органическая масса (OM ^d)	32,79	Азот (N)	0,16
Низшая теплота сгорания, кДж / кг	10978,31	Кислород (O)**	16,89

* - Общий углерод

** - Определяется по разности

3.3.4 Методика эксперимента

Для проведения исследований на экспериментальном стенде «Реторта с перемешивающим устройством» потребовалось выполнить более 20 наладочных опытов, результаты которых не вошли в диссертационную работу. Наибольшие трудности возникли с герметизацией реторты, процессом загрузки материала, а также с количественной оценкой продуктов пиролиза ГС. На экспериментальном стенде была проведена серия опытов при различных соотношениях материалов, температурах теплоносителя и фракциях ГС. Расхождение результатов, схожих по условиям проведения опытов, не превышало 5%.

Сами опыты происходили следующим образом. Реторта предварительно устанавливалась в шахтную печь, после чего в нее помещалось перемешивающее устройство (шнек) и загружался заранее приготовленный твердый теплоноситель, а затем одевалась ее верхняя часть. После проверки собранной системы на герметичность верхняя часть реторты теплоизолировалась, к ней присоединялась система конденсации, а к оси шнека подводился привод электродвигателя. Соотношение сланца и теплоносителя в опытах подбиралось таким образом, чтобы конечная температура процесса находилась в пределах 450 - 600 °С. При достижении заданной температуры теплоносителя 550 – 700 °С реторта отключалась от внешнего нагрева и одновременно в неё засыпалась порция сланца. С помощью вертикального перемешивающего устройства осуществлялось

равномерное смешение сланца с твердым теплоносителем. Время загрузки сланца и полного перемешивания материалов специально не регулировалось, но по результатам отдельно проведенных замеров оно изменялось в диапазоне 5 - 10 сек. В результате тепломассообменных процессов происходит термическое разложение органической части сланца и выделение из неё парогазовой смеси. Примерно через 1 - 2 минуты после начала опыта температура внутри реторты стабилизируется и происходит равномерное остывание смеси. Во время опыта регистрировались температура и давление в реторте, а также выход (расход) газа после системы конденсации. По окончании опыта определяли количество полученных продуктов: газа, смолы, пирогенетической воды и полукокса.

После проведения физического моделирования и уточнения параметров опыта (точное количество загруженного топлива и температуры теплоносителя) производился расчет по математической модели и сопоставление полученных данных.

3.3.5 Результаты экспериментов и их анализ

3.3.5.1 Теплопередача между частицами горючего сланца и твердого теплоносителя

Характерное изменение температуры $T_{\text{тн.}}$ и $T_{\text{сл.}}$ в зависимости от времени процесса показано на рис. 3.4, где полученные экспериментальные значения данного исследования сопоставляются с результатами численного моделирования. Теоретические кривые были получены в результате расчета по уравнениям (7) - (9) с коэффициентом теплоотдачи теплопроводностью и конвекцией $h = 0$. Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных температур $T_{\text{тн.}}$ позволяет предположить, что радиационный теплообмен играет главную роль в передаче тепла. Некоторые различия между теоретической кривой и экспериментальными точками можно объяснить неполным перемешиванием смеси на первой стадии процесса и ее нагреванием от стенок реактора на последнем этапе. На рис. 3.4 приведены также численные оценки по интенсивности потери органической массы частицами горючего сланца. Выход летучих при термическом разложении керогена

начинается при температуре около $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ [96 - 97]. На этой стадии процесса содержание кислорода в керогене существенно уменьшается с выделением паров воды и углекислого газа. Большая часть кислорода в химической структуре кукурсита горючих сланцев относится к гидроксильной и карбоксильной группам (соответственно 43 и 14% кислорода) [98]. Эти функциональные группы являются предшественниками водяного пара и диоксида углерода, образующихся при пиролизе. Этот выход подавляет кондуктивную и конвективную составляющие теплообмена между твердым теплоносителем и частицами топлива на начальной стадии пиролиза. Теоретическая кривая $\partial Y_{tar} / \partial t$ рассчитывается с использованием константы скорости k_{tar} , численное значение которой было получено в работе [94].

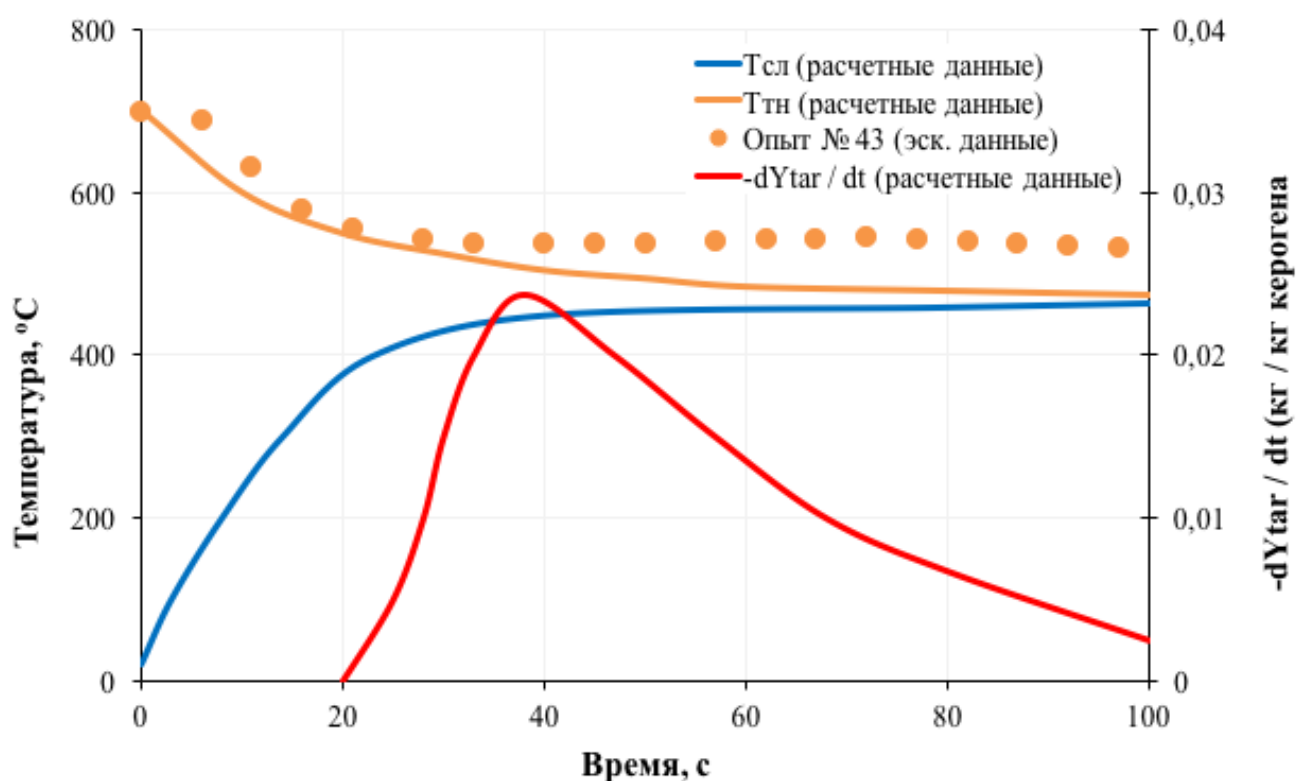
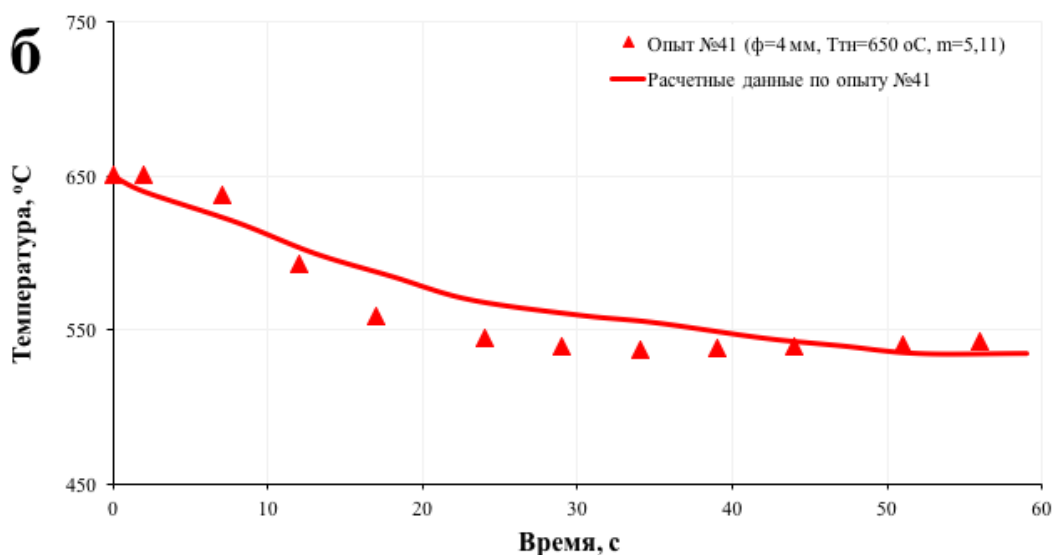
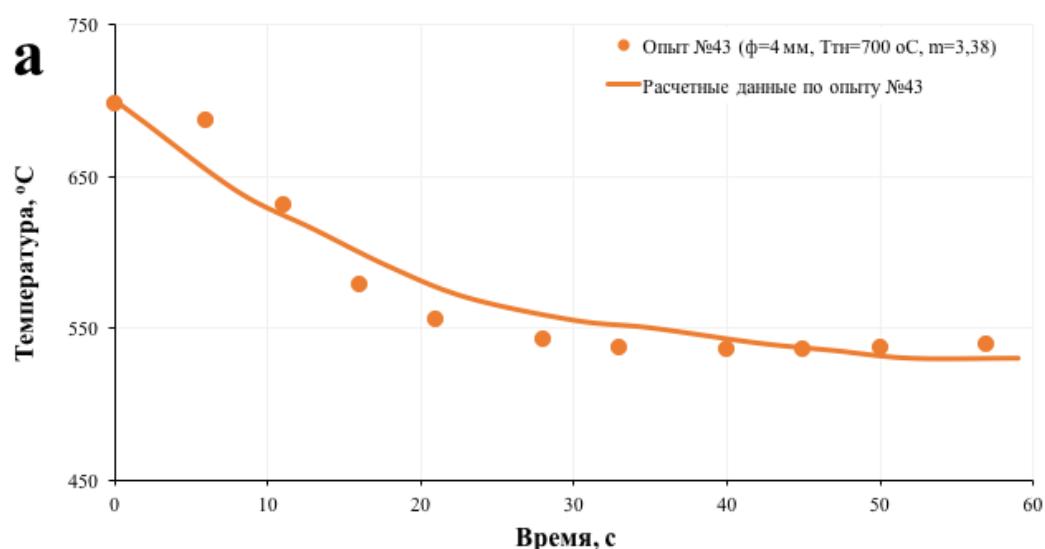


Рис. 3.4 Поведение температур $T_{\text{тн}}$ и $T_{\text{сл}}$, и скорость выделения летучих веществ в зависимости от времени процесса t

Детальное сравнение экспериментальных и расчетных данных изменения температуры теплоносителя $T_{\text{тн}}$ в зависимости от времени процесса t показано на

рис. 3.5 и 3.6. Данные, приведенные на рис. 3.5, были получены для частиц с диаметром $d = 4$ мм при различных начальных температурах $T_{\text{тн},0}$ и соотношений $m = G_{\text{тн.}} / G_{\text{сл.}}$, где $G_{\text{тн.}}$ и $G_{\text{сл.}}$ количество твердого теплоносителя и горючего сланца, соответственно. Видно, что все расчетные кривые в конечной стадии процесса лежат ниже экспериментальных точек. Этот факт объясняется влиянием горячих стенок реактора, не вошедших в уравнение теплового баланса (7). Данные, приведенные в рис. 3.6, были получены для частиц различного диаметра. В этом случае для более мелких частиц наблюдается неудовлетворительная согласованность между экспериментальными и расчетными данными. Причина расхождения может заключаться в различной работе перемешивающего устройства и инерцией термопары, при резком изменении температуры.



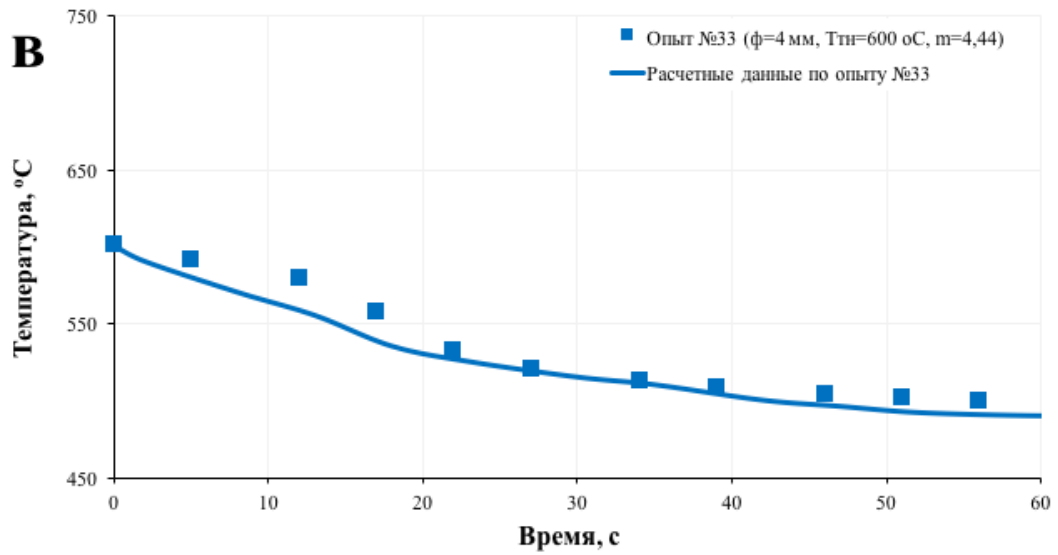
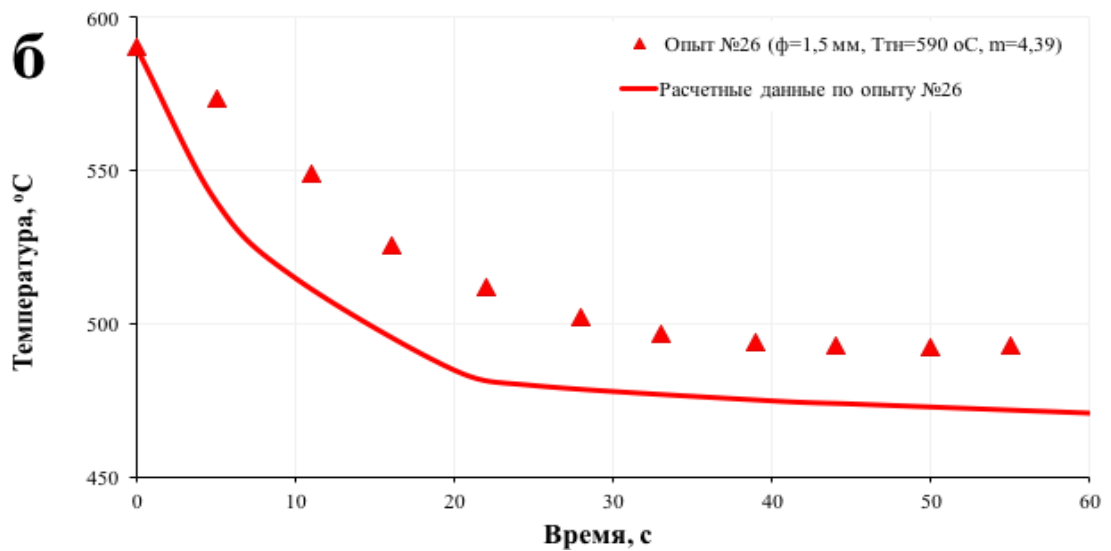
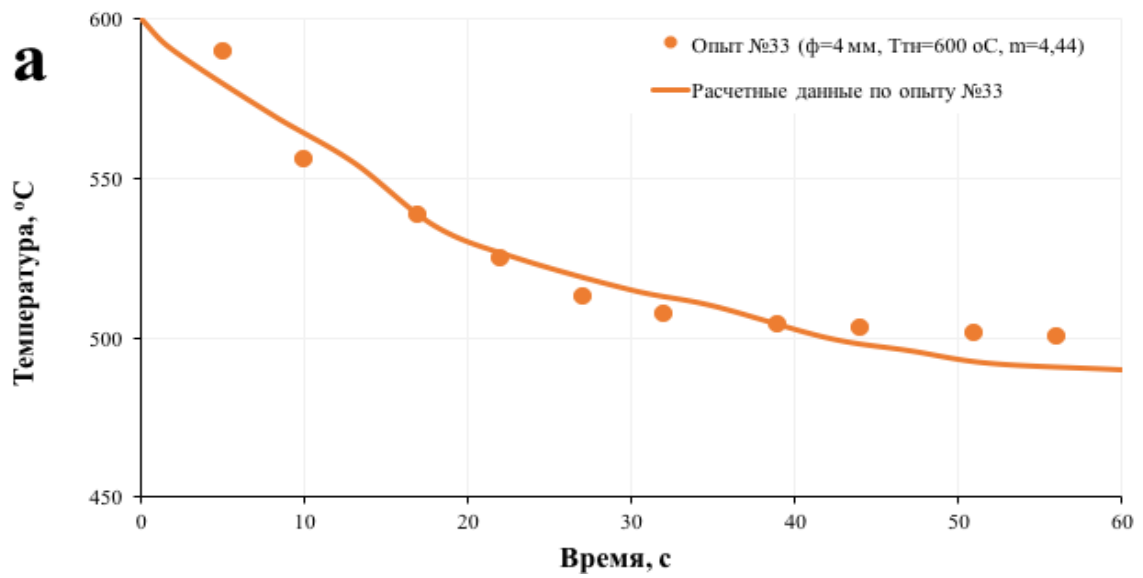


Рис. 3.5,а-в Изменение температуры теплоносителя $T_{\text{ти}}$ в зависимости от времени процесса t для частиц с диаметром $d = 4$ мм при различных начальных температурах $T_{\text{ти}0}$.



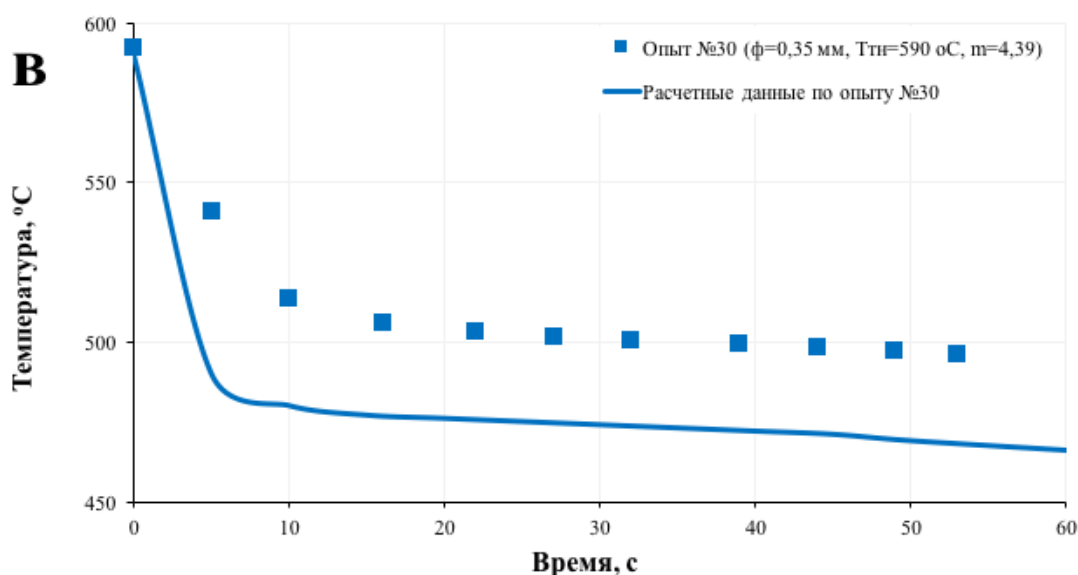


Рис. 3.6,а-в Изменение температуры теплоносителя $T_{тн}$ в зависимости от времени процесса t для частиц различного диаметра.

3.3.5.2 Массообмен при фазовых превращениях органической массы горючего сланца

Не менее важной задачей настоящего исследования является определение выхода продуктов пиролиза в условиях, приближенных к промышленным в установках с твердым теплоносителем. Данные по выходу продуктов пиролиза, полученные на экспериментальном стенде «Реторта с перемешивающим устройством», представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.2 Данные опытов на стенде «Реторта с перемешивающим устройством»

№ опыта	Температура		Материал				Выход на УОМ, %				
	$T_{тн}, ^\circ\text{C}$	$T_{exp}, ^\circ\text{C}$	$G_{тн}, \text{г}$	$G_{сл}, \text{г}$	m	$\phi, \text{мм}$	П/к	Смола	Газ	Пир. вода	Потери
Температура теплоносителя 530 - 550 $^\circ\text{C}$											
29	549	499	950,0	98,9	9,6	1,50	11,07	52,48	9,05	22,85	4,55
24	553	502	950,0	98,1	9,7	1,50	11,33	52,59	8,51	22,62	4,95
36	530	515	1000,0	197,4	5,1	1,50	9,97	55,09	8,61	21,72	4,61
Температура теплоносителя 600 $^\circ\text{C}$											
23	602	483	800,0	246,8	3,2	1,50	15,52	50,12	11,51	18,10	4,75
26	593	493	1000,0	227,7	4,4	1,50	13,53	57,91	10,86	14,98	2,72

31	605	495	1000,0	227,7	4,4	0,35	11,72	61,00	10,11	16,05	1,12
25	596	499	1000,0	228,3	4,4	1,50	11,71	61,39	8,53	16,70	1,67
30	598	499	1000,0	227,7	4,4	0,35	10,11	64,21	8,76	16,05	0,87
33	600	500	1000,0	225,1	4,4	4,00	10,51	60,72	9,59	19,18	0,00
27	600	510	1000,0	196,5	5,1	1,50	9,52	59,88	8,81	18,10	3,69
28	599	512	1000,0	198,3	5,0	1,50	9,52	60,66	11,34	18,10	0,38
42	603	555	1000,0	87,1	11,5	4,00	1,25	63,92	13,22	19,18	2,43
Температура теплоносителя 650 - 700 °С											
21	698	470	786,7	246,9	3,2	1,50	20,10	47,05	11,86	16,70	4,29
22	690	490	791,3	245,4	3,2	1,50	13,14	51,86	14,48	18,10	2,42
20	703	490	783,8	247,1	3,2	1,50	12,41	54,29	11,55	18,10	3,65
34	650	550	1000,0	196,0	5,1	1,50	3,21	73,42	11,58	11,29	0,50
40	650	550	1000,0	197,9	5,1	1,50	2,28	69,97	10,86	14,48	2,41
41	650	540	1000,0	195,8	5,1	4,00	0,93	70,33	11,19	12,78	4,77
43	700	540	1000,0	295,7	3,4	4,00	0,93	67,11	12,78	15,98	3,20
32	700	550	800,0	247,5	3,2	0,35	0,48	70,63	13,95	14,45	0,49
35	675	580	1000,0	199,0	5,0	1,50	2,35	61,34	20,44	12,67	3,20

* где T_{mn} и T_{exp} - соответственно температуры теплоносителя и эксперимента; m - массовое соотношение твердого теплоносителя (G_{mn}) и горючего сланца ($G_{сл}$); ϕ - размер фракции сланца; *П/к* - полукокс, *Смола* - смола пиролиза, *Газ* - газ пиролиза, *Пир. вода* - пирогенетическая вода.

3.3.5.3 Выход пирогенетической воды и газа пиролиза

На рис. 3.7,а и 3.7,б. показаны выходы пирогенетической воды и газа пиролиза соответственно в зависимости от температуры эксперимента T_{exp} , которая представляет собой конечную температуру смеси сланца и теплоносителя. Можно увидеть, что выход газа сначала уменьшается с увеличением T_{exp} , а затем начинает резко возрастать. Этот рост может быть связан с разложением смолы пиролиза в свободном объеме реактора. Выход пирогенетической воды имеет противоположную тенденцию. Следует отметить, что выход ее достаточно велик (достигает 20 % при $T_{exp} = 500$ °С).

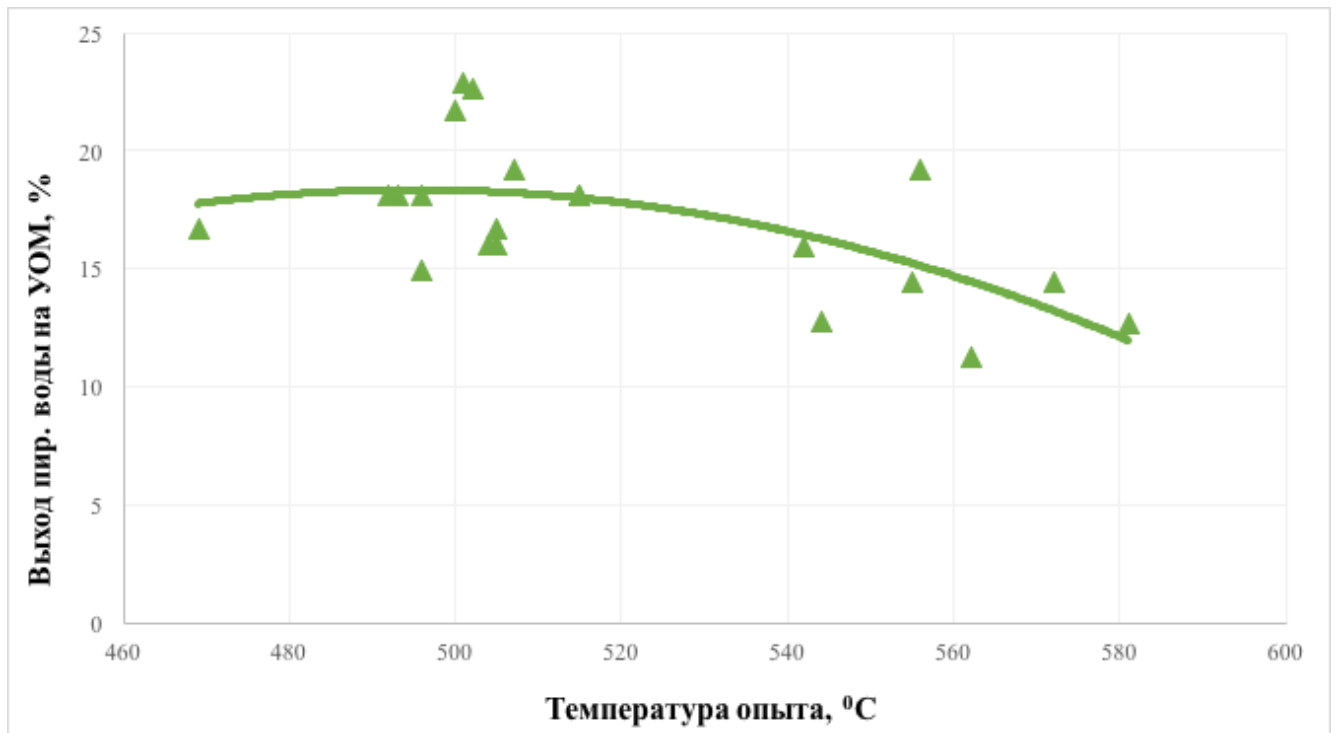


Рис. 3.7,а. Выход пирогенетической воды

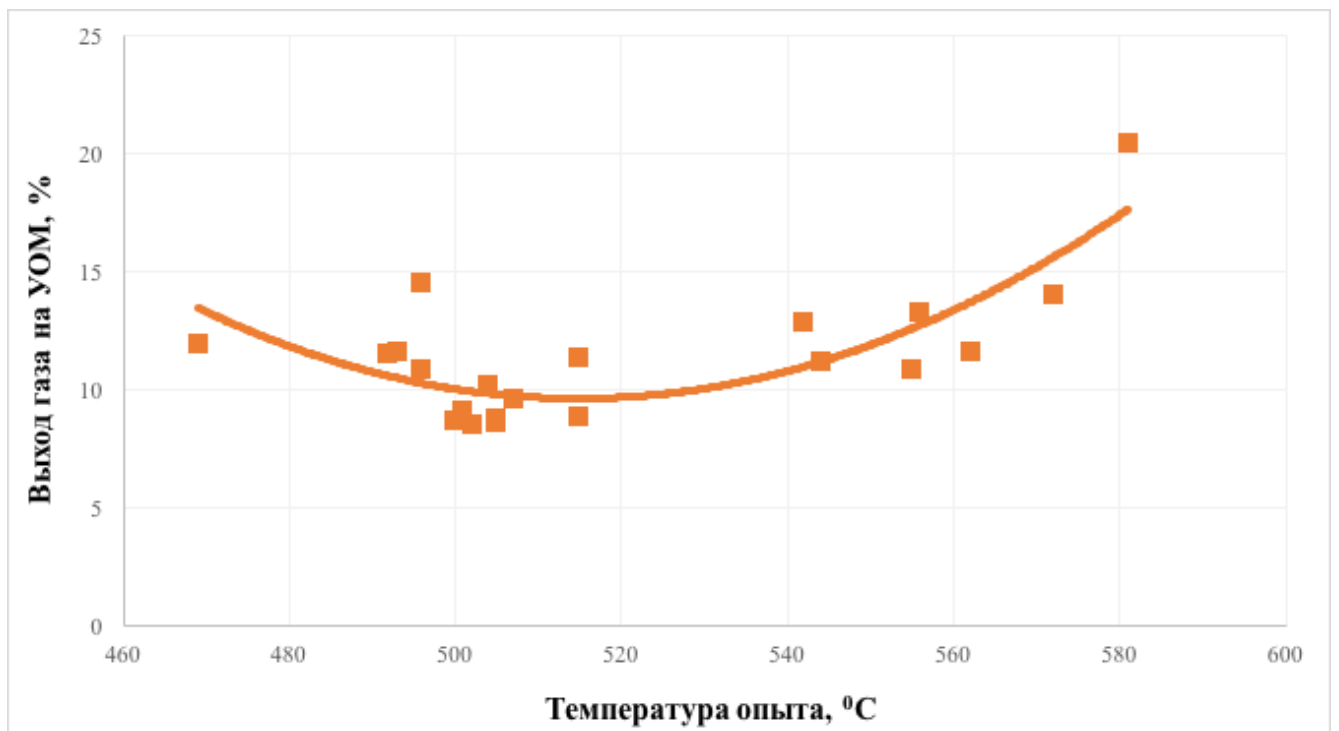


Рис. 3.7,б. Выход газа пиролиза

3.3.5.4 Выход полукокса пиролиза горючего сланца

Зависимость выхода полукокса показана на рис. 3.8. Наблюдается постоянная тенденция к снижению выхода полукокса с ростом температуры T_{exp} .

Остаточная органическая масса полукокса при $T_{exp.} > 550$ °C не превышает нескольких процентов. Процесс коксования состоит из крекинга смолы и конденсации смолы внутри сланцевых частиц, а также карбонизации паров смолы на частицах теплоносителя.

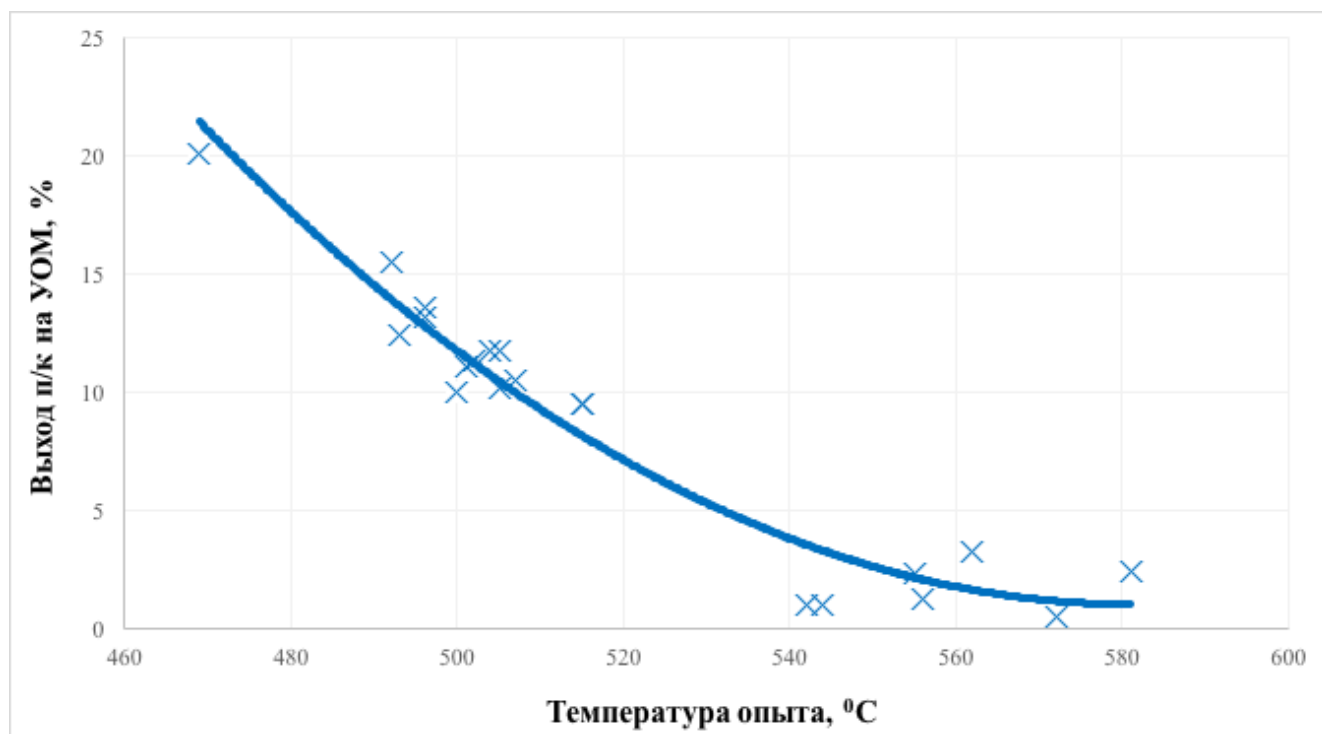


Рис. 3.8 Выход полукокса пиролиза.

Для проверки содержания остаточной органической массы в полукоксе из опытов № 33, 42 и 43 были отобраны пробы и проведен их элементный анализ, результаты которого представлены в табл. 3.3.

Таблица 3.3. Элементный анализ полукокса

№	$T_{exp}, ^\circ C$	C	H	S	N	O	ОМ, %	Расчетные данные, согласно табл. 3.2
33	500	10,48	1,15	0,29	0,13	0,46	12,51	10,51
43	540	3,18	0,30	< 0,01			3,48	0,93
42	555	2,28	0,20	< 0,01			2,48	1,25

3.3.5.5 Выход смолы пиролиза горючего сланца

Наибольший интерес среди продуктов термической переработки сланца представляет сланцевое масло. Экспериментальный выход этого продукта показан

на рис. 3.9. Видно, что выход смолы увеличивается при росте температуры до 550 °С. Дальнейшее уменьшение этого параметра связано с наличием вторичных реакций разложения смолы на более легкие компоненты смолы и газа в свободном объеме реактора. Процесс разложения керогена можно рассматривать как реакцию первого порядка относительно концентрации смолы с константой скорости k_{oil} . Соответствующее выражение для k_{oil} было получено в работе [94] по экспериментальным данным высокоскоростного пиролиза горючего сланца кукерсита: $k_{oil} = 1,7 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-24480 / T_{exp.}) \cdot c^{-1}$. Численное моделирование с использованием этой константы скорости показывает, что снижение выхода смолы при $T_{exp.} = 580$ °С может достигать 20%.

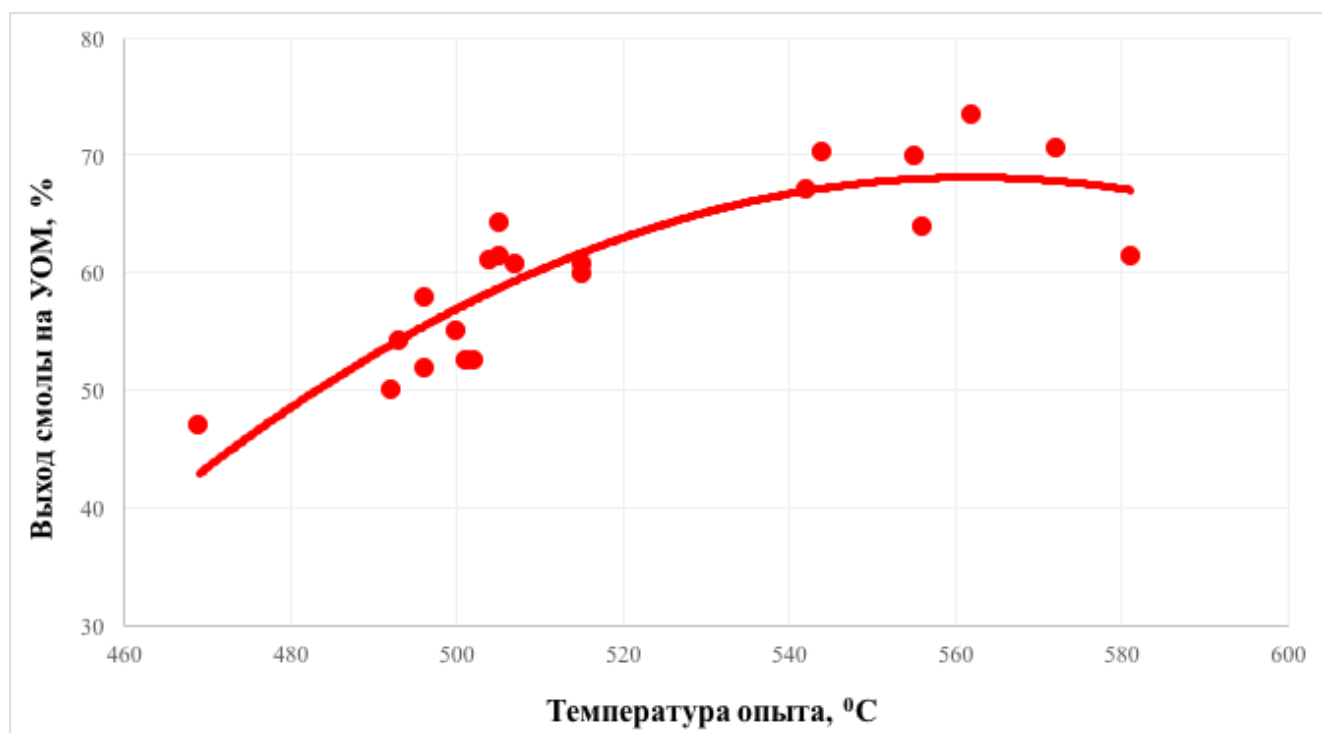


Рис. 3.9 Выход смолы пиролиза

3.4 Влияние скорости нагрева на процесс пиролиза горючего сланца

Термическая деструкция керогена - необратимый процесс, приводящий к формированию как более простых летучих соединений, так и к перестройке твердого остатка в новые высокомолекулярные соединения. Из многочисленных факторов, влияющих на образование конечных продуктов пиролиза сланцев, решающее значение принадлежит конечной температуре процесса и скорости

нагрева [99].

Увеличение выхода смолы является важной задачей, определяющей эффективность установок УТТ. В этой связи интересно сравнить значения этого параметра процесса для различных условий применительно к пиролизу горючего сланца кукерсита. На рис. 3.10 показаны выходы смолы в зависимости от температуры $T_{exp.}$ при изменении условий пиролиза и размера частиц сланца: (1) высокоскоростной пиролиз мелкодисперсных частиц горючих сланцев (менее 100 мкм по размеру), нагреваемых газовым теплоносителем со скоростями порядка $10^4 - 10^5 \cdot ^\circ\text{C} / \text{с}$ [94]; (2) пиролиз мелких частиц горючего сланца (0,35 - 4,0 мм) твердым теплоносителем (результаты настоящего исследования), который обеспечивает скорость нагрева порядка $(0,5 - 2,0) \cdot 10^3 \cdot ^\circ\text{C} / \text{мин}$; (3) пиролиз горючего сланца кукерсита в пилотной установке УТТ-500 при скорости нагрева $25 - 50 \cdot ^\circ\text{C} / \text{мин}$ [100].

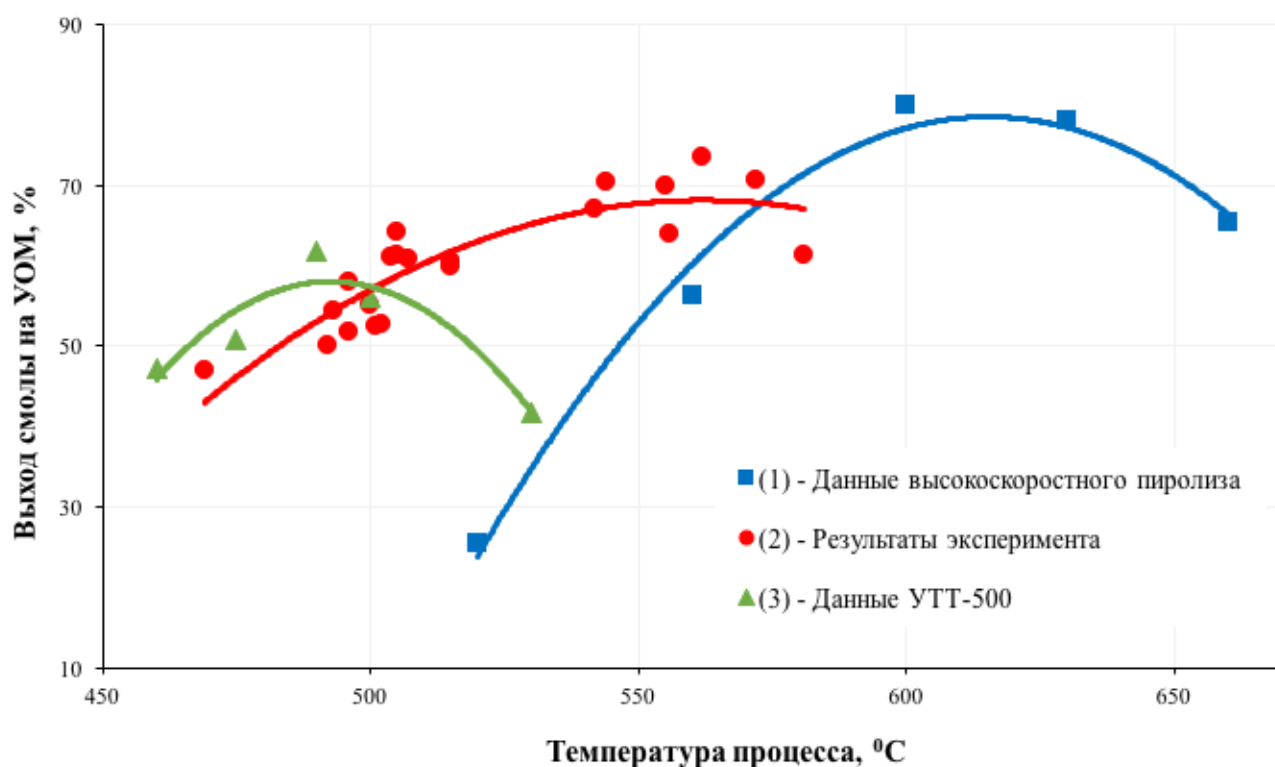


Рис. 3.10 Сравнение выхода смолы в зависимости от температуры процесса для различных установок

В первом случае максимальное значение выхода смолы составляет порядка 80% от УОМ при скорости нагрева $10^4 - 10^5 \cdot ^\circ\text{C} / \text{с}$ и температуре $T_{exp.} = 600 \cdot ^\circ\text{C}$.

Высокая скорость нагрева обеспечивается за счет увеличения коэффициента теплоотдачи благодаря использованию частиц сланца размером менее 100 мкм. Дальнейшее повышение температуры T_{exp} приводит к разложению смолы [94]. Концентрация пирогенетической воды в продуктах пиролиза не превышает нескольких процентов. Это отличает данные скоростного пиролиза от результатов, полученных в этом исследовании для частиц ГС 0,35 - 4,0 мм. Возможно, высокая скорость нагрева частиц горючего сланца способствует отделению крупных молекулярных фрагментов вместо разделения и последующей стабилизации гидроксильных групп, которые являются предшественниками формирования молекул воды.

В экспериментальной установке указанного исследования максимальный выход смолы составляет 73% (что превышает его значение в стандартной реторте Фишера на 20%) при скорости нагрева от $(0,5 - 2,0) \cdot 10^3$ °C / мин и $T_{exp} = 560$ °C. Высокая скорость нагрева достигается за счет эффективного смешения материалов перемешивающим устройством, способным за короткий промежуток времени обеспечить полную однородность смеси и соответственно равномерность нагрева частиц сланца.

Данные, полученные на промышленной установке УТТ-500, характеризуются наименьшим выходом смолы. Теплопередача между теплоносителем и сланцем существенно зависит от смешения материалов, которое в реакторе барабанного типа происходит менее эффективно. Вероятно, что в начальный момент времени часть сланца, попадающая в барабан, контактирует с твердым теплоносителем, что приводит к ее перегреву. Другая часть сланца нагревается посредством контакта как с уже нагретыми частицами (полукоксом), так и с твердым теплоносителем, снизившим свою температуру. Поскольку в технологическом процессе УТТ-500 использовался горючий сланец фракции до 25 мм, можно предположить, что наиболее крупные частицы были подвержены пиролизу только в самом конце реактора барабанного типа, т.е. практически через 20 минут. Таким образом, если характеризовать, пусть даже качественно, скорость нагрева в данном процессе, то она будет существенно изменяться для разных

фракций материала и условий их смешения с теплоносителем, но средняя скорость не будет превышать $25 - 50^{\circ}\text{C} / \text{мин}$. Другим фактором, влияющим на снижение выхода смолы, является использование в качестве теплоносителя сланцевой золы, что может способствовать протеканию вторичных реакций (см. главу 4).

Влияние скорости нагрева на выход смолы было проиллюстрировано на рис. 3.10. Влияние быстрого нагрева на увеличение выхода жидких продуктов может быть объяснено снижением последствий вторичных реакций на данный процесс, а также перераспределением органических элементов в более длинные углеводородные цепочки, т.е. в смоляные продукты.

Интересным также является смещение оптимальной (по выходу жидких продуктов) температуры пиролиза топлива в зависимости от его скорости нагрева в сторону более высоких значений. Объяснение может быть следующим: при медленном нагреве происходит постепенное разрушение макромолекулы керогена с незначительным единовременным образованием активных радикалов и их взаимодействием, а в случае высокоскоростного нагрева разложение сланца происходит при практически изотермических условиях, т.е. при постоянной температуре, что в свою очередь приводит к единовременному появлению большого количества активных радикалов. Такой одномоментный выброс активных радикалов приводит к образованию гораздо большего количества термически стабильных соединений и соответственно требует на извлечения их более высоких температур процесса.

3.5 Выводы по главе

1. Разработаны экспериментальный стенд «Реторта с перемешивающим устройством» и математическая модель, включающая в себя уравнение теплового баланса, уравнение теплопроводности и кинетическое уравнение разложения керогена, позволяющая моделировать процессы теплопередачи и термического разложения ГС твердым теплоносителем. Сопоставление результатов физического и численного моделирования показало, что в условиях передачи тепла от твердого теплоносителя к горючему сланцу

- преобладающую роль играет лучистый теплообмен, а теплопроводность и конвекция подавляются активным газовыделением отдельно взятых частиц.
2. На основе экспериментальных исследований получены зависимости выхода продуктов пиролиза от конечной температуры процесса. Установлено, что максимальный выход жидких продуктов ($\sim 73\%$ на условную органическую массу) достигается в диапазоне температур $540 - 560^{\circ}\text{C}$. Полученные значения выхода смолы $\sim$ на 20% превосходят результаты по выходу при полукоксовании в стандартной реторте Фишера, что доказывает влияние скорости нагрева на процесс термического разложения и на распределение продуктов пиролиза. Повышение температуры процесса выше 560°C приводит к реакциям разложения получаемой смолы с увеличением выхода газа. В отдельных опытах выход полукокса не превышал нескольких процентов, что свидетельствует о высокой степени извлечения органической массы из сланца.
 3. Сравнение результатов выхода продуктов для разных установок термического разложения сланца показывает, что с помощью твердого теплоносителя при обеспечении качественного и быстрого смешения материалов и соответственно высокой скорости нагрева выход смолы приближается к значению, полученному для высокоскоростного пиролиза сланцевой мелочи газовым теплоносителем. Значение же выхода смолы промышленной УТТ-500 значительно ниже полученных нами в исследованиях, что, вероятно, связано с плохой организацией смешения и как следствие неудовлетворительной теплопередачей между теплоносителем и сланцем, приводящей к локальному перегреву отдельных частиц.
 4. Также была установлена взаимосвязь между оптимальной температурой термического разложения сланца, соответствующей максимальному извлечению жидких продуктов, и скоростью его нагрева. Выдвинута гипотеза, что вследствие высокоскоростного нагрева термическое разложение сланца происходит при практически изотермических условиях, что может способствовать увеличению выхода смолы.

5. Дополнительное измельчение горючего сланца будет способствовать его более быстрому термическому разложению как за счет уменьшения времени прогрева самой частицы, так и благодаря ускорению смешения материалов и увеличению их реакционных поверхностей, что соответственно приведет к интенсификации процесса передачи тепла от твердого теплоносителя к сланцу. Однако чрезмерное измельчение материала (до высокодисперсного состояния) может приводить к росту адсорбционного эффекта, что негативно скажется на выходе полезных продуктов (см. главу 4).

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ВЫХОД ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

4.1 Анализ результатов исследований пиролиза горючего сланца в присутствии минеральных компонентов

Минеральная часть горючих сланцев, безусловно, влияет на процессы термической деструкции, однако степень и характер ее влияния зависят не только от количества и состава минерального компонента, но и от вида топлива и особенностей проведения процесса [101]. Ниже приведен обзор работ в данной области, найденных в литературных источниках.

В работе [102] рассматривается взаимодействие керогена и минерального вещества горючих сланцев. Как представляется автору, определяющую роль в образовании смол играет элементный состав сланца, а в главной степени водород, входящий в состав всех без исключения продуктов полукоксования. Графической обработкой экспериментальных и расчетных данных по основным месторождениям сланцев бывшего СССР (табл. 4.1.) была установлена эмпирическая зависимость между выходом смол и упомянутым соотношением:

$$G_{\text{см.}} = 100 \cdot \frac{H}{O+S+N} + 0,25 \cdot K + 0,45 \cdot S, \quad (11)$$

где K - суммарное содержание в золе исходного сланца CaO и MgO , %;

H , O , S , N — содержание соответствующих элементов на органической массу сланца, %.

Таблица 4.1 Данные по месторождениям бывшего СССР

Месторождение	Элементный состав керогена, %					УОМ, %	CaO + MgO, %	Выход смолы на УОМ, %	
	С	Н	О	S	N			по Фишеру	расчетный
Карбонатные сланцы									
Эстонское (кукерсит)	76,0	9,5	13,4	1,4	0,5	37,0	40,7	67,0	72,9
Туровское	60,5	10,4	26,9	1,4	0,7	19,9	20,1	42,3	41,7
Кашпирское	62,7	7,4	22,3	5,4	2,1	34,5	28,0	37,0	34,4
Байсунское	64,3	7,6	20,6	5,4	2,1	31,0	25,25	36,0	35,7

Глинистые сланцы									
Болтышское	68,0	9,3	19,9	1,5	1,3	32,5	3,7	42,0	42,6
Эстонское (диктионемовый)	64,2	7,4	21,9	4,4	2,1	16,8	2,5	28,0	28,7
Карпатское (менилитовый)	64,3	6,5	20,9	7,9	0,3	14,0	3,2	24,1	26,8

Константа K характеризует влияние минерального вещества на относительный выход смолы, а коэффициент 0,25 - влияние на выход смолы карбонатов. Так, для глинистых сланцев наблюдается минимальный выход смолы. Таким образом, было показано влияние карбонатной части сланцев на процесс их термической деструкции.

В работе [103] исследовалось влияние минерального субстрата на выход и состав продуктов полукоксования горючего сланца Туровского месторождения. Установлено, что выход смолы полукоксования, в зависимости от содержания карбонатов в сланцах, снижается, а в газе полукоксования возрастает концентрация окислов углерода. Влияние же силикатов (алюмосиликатов) противоположно воздействию карбонатов, а сульфаты (SO_3) приводят к увеличению в газе метана (CH_4), сероводорода (H_2S), уменьшению CO_2 , предельных и непредельных углеводородов, а в смоле - к возрастанию кислотных соединений. Авторы приходят к выводу, что минеральный состав сланцев оказывает влияние на выход смолы и состав продуктов термического разложения, при этом влияние карбонатов и силикатов противоположно, а изменения могут вносить и другие классы соединений, например сульфаты.

В работе [104] также исследовалось влияние минеральной части горючих сланцев Туровского месторождения на выход и состав продуктов их термического разложения. Установлено, что выход смолы, газа и пирогенетической воды не пропорциональны содержанию условной органической массы сланцев. Увеличение выхода смолы в отдельных пробах авторы связывают с увеличением содержания углерода, а также менее прочными связями органического вещества с минеральной частью сланца глинисто-карбонатного состава. Обработка экспериментальных данных позволила получить зависимость между выходом

смолы и содержанием карбонатов (по углекислоте карбонатов CO_2) с коэффициентом корреляции $r = 0,76$:

$$G_{\text{см.}} = 36,37 + 2,33 \cdot (\text{CO}_2) - 0,153 \cdot (\text{CO}_2)^2 + 0,002 \cdot (\text{CO}_2)^3, \quad (12)$$

где CO_2 — содержание карбонатной углекислоты в исходном сланце, %.

Оптимальный же выход смолы приходился на пробы с содержанием карбонатов 9 - 12%. При меньшем его количестве органическое вещество прочно связывалось с глинистыми минералами, что приводило к уменьшению выхода смолы. Увеличение же содержания карбонатов до величины более 15% приводило к уменьшению органического вещества в сланце, что в свою очередь способствовало более интенсивному протеканию вторичных реакций при полукоксовании. В этой работе также была отмечена особенность сланцев Туровского месторождения в отношении выделения смолы при их термическом разложении. Оказывается, что для сланцев со смешанной (глинисто-карбонатной) минеральной частью свойственно существенное выделение смолы при пиролизе выше температуры 520°C , используемой для технологической оценки сланцев при полукоксовании в стандартной реторте Фишера. Авторы приходят к выводу, что процесс термического разложения существенно зависит от состава как органической, так и минеральной частей сланцев, причем химический состав последней более явно сказывается на показателях выхода продуктов, нежели на их составе.

В работе [105] изучено воздействие минеральной части горючих сланцев на выход и состав продуктов их термического разложения. Для проведения исследований использовались смеси концентрата кукурсита ($W^a = 1,4\%$; $A^d = 9,4\%$; $(\text{CO}_2)^d = 0,2\%$) и глинистых остатков обогащения диктионемового сланца ($W^a = 1,0\%$; $A^d = 94,0\%$; $(\text{CO}_2)^d = 0\%$). В результате термогравиметрического анализа различных смесей на дериватографе Q-1500 было установлено, что увеличение содержания минеральных веществ приводит к сдвигам пиков на кривых ДТА (дифференциального термического анализа) в сторону более высоких температур. При полукоксовании данных образцов с увеличением зольности наблюдалось снижение выхода смолы и увеличение выхода газа пиролиза и полукокса. Авторы

связывают это с адсорбцией части смолы на поверхности твердого остатка, где происходит ее вторичный крекинг с образованием дополнительного количества несмоляных продуктов. В результате экспериментальной работы авторы пришли к выводу, что глинистый минеральный материал сильнее влияет на выход и состав продуктов термического разложения керогена кукурсита, чем его природное карбонатное вещество. Так, при увеличении содержания карбонатов в смеси концентрата кукурсита с 15% до 85% выход смолы в расчете на условную органическую массу снижается на 11%, а при аналогичном повышении содержания глинистого минерального материала выход смолы снижается на 30%, что составляет около половины его потенциального выхода. В целом и карбонатный, и глинистый минеральный материал воздействуют на термическое разложение керогена сланца-кукурсита слабее, чем на термическое разложение органического вещества диктеонемового сланца. Следовательно, степень влияния минеральной части сланцев на распределение их органического вещества между продуктами полукоксования определяется не только содержанием и составом минерального материала, но и свойствами керогена сланца.

Работа [106] является продолжением ранее проведенной работы [102] и посвящена выявлению зависимостей выхода смолы полукоксования из горючих сланцев от состава их органической и минеральной частей. На основании математической статистики авторами работы были получены уравнения регрессии для определения выхода смолы от содержания водорода, величины атомного соотношения (H / C), «свободного водорода» ($H^0 - O^0 / 8$), а также содержания углекислоты карбонатов (CO_2) и степени карбонатности минеральной части сланца. Из рассмотренных факторов наибольшее влияние на смолообразование оказывают содержание водорода и степень карбонатности минеральной части сланца. Авторами получено следующее уравнение регрессии с коэффициентом корреляции $r = 0,77$:

$$G_{см.} = 5,83 \cdot (\pm 1,62) \cdot H + 31,2 \cdot (\pm 11,6) \cdot K_1 - 18,4, \quad (13)$$

где H — содержание водорода, %, K_1 — степень карбонатности минерального вещества сланца $K_1 = (56 / 44) \cdot (CO_2)^d / [A^d - (56 - 44) \cdot (CO_2)^d]$.

Также авторами установлено, что выход смолы полукоксования зависит не только от химического состава керогена и минеральных веществ сланца, но и в значительной мере от содержания органического вещества в сланце. Было также получено соответствующее уравнение регрессии с коэффициентом корреляции $r = 0,39$:

$$G_{\text{см.}} = 0,32 \cdot (\pm 0,17) \cdot (\text{ОМ})^d + 27,5, \quad (14)$$

где ОМ — содержание органической массы в сланце, %.

В работе [107] рассмотрено влияние кварца на выход и состав продуктов полукоксования кукурсита. Содержание керогена в использованных модельных смесях колебалось в пределах 4,2 - 90,7%. Установлено, что в отличие от алюмосиликатов и карбонатов кварц несущественно влияет на выход продуктов полукоксования в расчете на условную органическую массу. Незначительны также изменения и в составе смолы и выходе отдельных ее групповых компонентов. Авторы приходят к выводу, что ведущую роль в механизме воздействия минеральной части горючих сланцев на термическую деструкцию их органического вещества оказывают сорбционные и / или каталитические процессы.

В работах [108 - 109] исследовалось влияние каолинита и галлуазита, отличающихся лишь большим содержанием воды во втором минерале, на выход и состав продуктов полукоксования кукурсита. Пиролизу были подвергнуты смеси концентрата керогена кукурсита с соответствующими добавками минералов. Опыты проводились в стандартной реторте Фишера, после чего анализировался состав и выход продуктов термического разложения. Влияние данных минералов схоже и существенно сказывается на выходе и составе продуктов термического разложения керогена кукурсита, что в основном выражается в снижении выхода смолы в расчете на условную органическую массу и ее обогащение углеводородами, а также в возрастании выхода полукокса при повышении содержания минеральной добавки в исходной смеси для полукоксования. Особенностью воздействия каолинита, по сравнению с рядом других минеральных компонентов горючих сланцев, является стабилизирующее влияние на выход и химический состав продуктов деструкции в интервале 40 - 70% содержания

керогена в исходной смеси. Предполагается, что это обусловлено взаимной компенсацией каталитического влияния алюмосиликатов, которое благоприятствует смолообразованию, с одной стороны, и сорбционному действию высокодисперсной глинистой породы, которое вызывает снижение выхода смолы - с другой. Облегчение состава фенолов сланцевой смолы при возрастании содержания минерального материала в модельной смеси свидетельствует в пользу их новообразования в ходе вторичной деструкции нейтральных кислородсодержащих соединений, сорбированных твердым остатком. В отличие от каолинита, галлуазит влияет более интенсивно на деструкцию первичной смолы. При этом уменьшение выхода смолы и изменение ее состава отчетливо связано с более глубоким разложением в первую очередь кислородсодержащих соединений. Предполагается, что причина заключается в наличии в галлуазите межслоевой воды и ее легком удалении уже при относительно низкой температуре, в результате чего высвобождается дополнительная, доступная органическим молекулам внутренняя поверхность. Это обуславливает более высокую, по сравнению с каолинитом, сорбционную способность галлуазита по отношению к компонентам первичной смолы и создает благоприятные условия для протекания вторичных реакций ее деструкции.

В работе [110] рассмотрено влияние высокодисперсных минералов на выход и продукты полукоксования сланца-кукерсита. В качестве минералов использовался карбонат кальция (CaCO_3) и кварц (SiO_2). Ранее проведенное исследование [107] показало, что добавка (SiO_2) размером более 100 мкм не влияет на процесс полукоксования. В данной же работе авторы не указывают точный размер частиц, но можно предположить, что он заведомо меньше 10 мкм. Сравнение выходов продуктов полукоксования данных работ приведено на рис. 4.1.

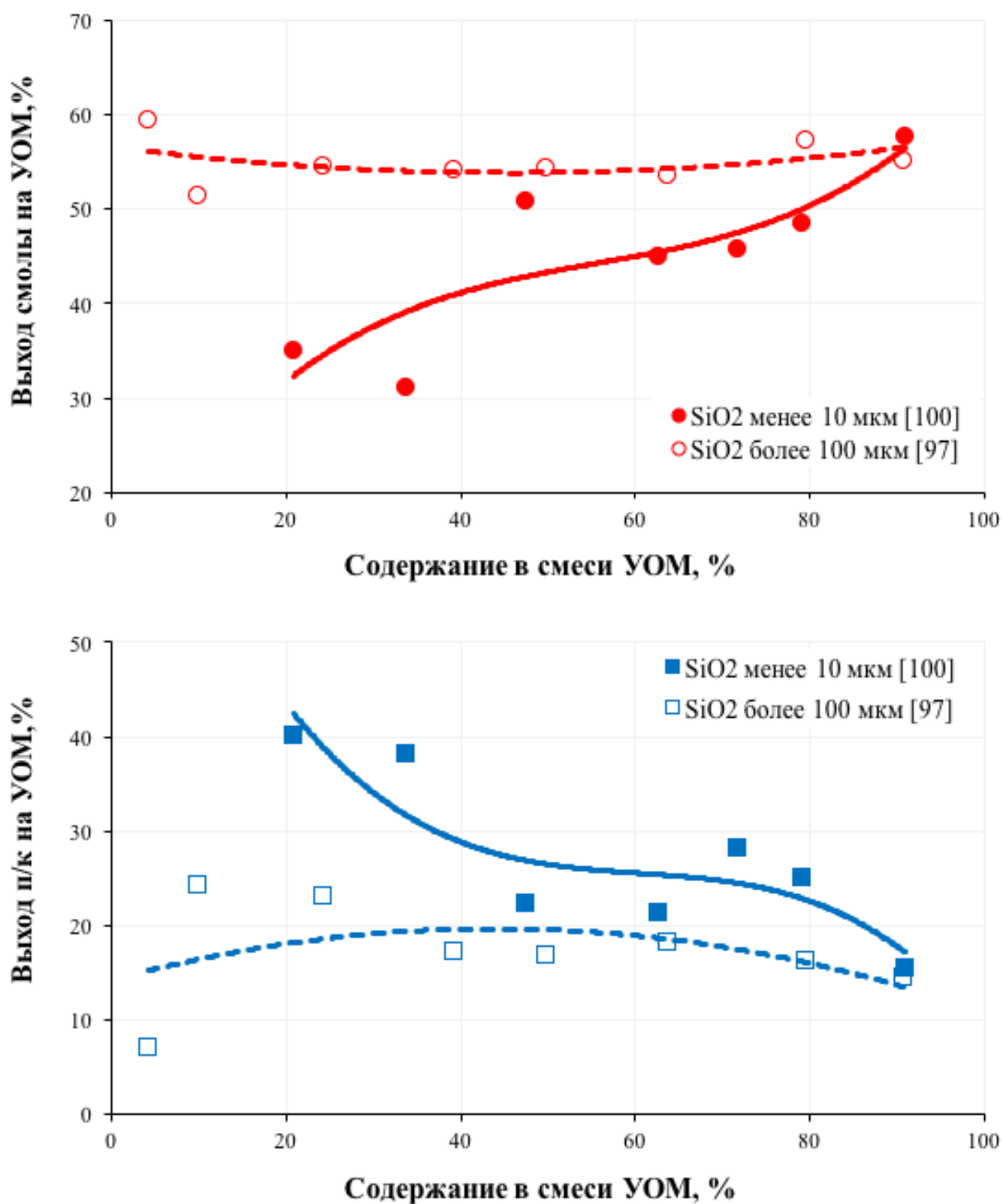


Рис. 4.1 Выход смолы и полукокса пиролиза смеси кукурсита с кварцем (SiO₂) различной дисперсности

Как видно из графика, даже такой инертный материал, как кварц, при определенных размерах частиц оказывает влияние на процесс полукоксования.

Снижение выхода смолы и соответственно увеличение выхода полукокса авторы связывают с повышением адсорбционных свойств добавки. При этом изменению подвержен и состав продуктов полукоксования.

Поскольку термическое разложение в УТТ связано с непосредственным взаимодействием горючего сланца и зольного теплоносителя, то большой интерес вызывают исследования влияния золы на выход продуктов термического разложения сланца. Как уже отмечалось в главе 3, применение золы сланца в качестве теплоносителя при температуре 500 °С снизил выход жидких продуктов с 67% до 39 - 42% на горючую массу сланца [85].

В работе [111] приводятся данные по пиролизу сланца месторождения Хуадьянь (Китай) собственной золой. Пиролизу подвергались смесь золы, прокаленной при температуре 850 °С, и высушенного сланца в различных соотношениях - 0:1, 1:4, 1:2, 1:1, 2:1 и 4:1. Опыты проводились в стандартной реторте Фишера с последующим анализом продуктов пиролиза. Установлено, что при соотношении смеси (зола / сланец) 1:2 наблюдается увеличение выхода смолы пиролиза. Авторы связывают это с каталитическим действием золы на процесс термического разложения. Однако дальнейшее повышение соотношения приводило к адсорбции смолы на частицах золы и увеличению несмоляных продуктов. При фракционной разгонке смолы пиролиза по мере увеличения количества золы в смеси наблюдалось ее облегчение, т.е. увеличение фракций смолы с более низкой температурой кипения. Этот факт свидетельствует о вторичном крекинге первичных смоляных продуктов.

В работе [112] изучалось влияние на выход и качество продуктов полукоксования сланца пустой породы, полукокса, золы, извести и некоторых других веществ. Было установлено, что при использовании сланцевой золы и извести наблюдается снижение выхода смолы и содержания в ней кислых компонентов.

Отдельный интерес вызывает исследование [113], в котором рассмотрено влияние вторичных реакций термического разложения сланца твердым теплоносителем. Автор работы делает предположение о взаимодействии

первичных продуктов термического разложения сланца-кукерсита с оксидами щелочноземельных металлов (кальция CaO и магния MgO), вносимых в реактор пиролиза твердым теплоносителем. Уравнения взаимодействия этих оксидов с продуктами пиролиза сланца представлены на рис. 4.2.

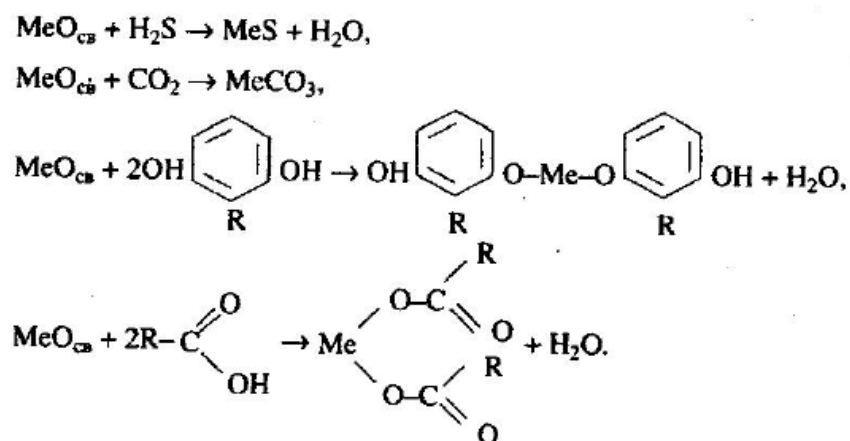


Рис. 4.2 Уравнения взаимодействия оксидов щелочноземельных металлов с продуктами термического разложения сланца

К сожалению, автор не приводит каких-либо сведений об экспериментальном или, тем более, промышленном подтверждении полученных уравнений. Тем не менее, изложенная точка зрения крайне интересна и поэтому была учтена при проведении исследований.

В работе [114] исследовалось влияние различных факторов на физико-химические свойства сланцевых смол на установке УТТ-500. Автор обнаружил, что основным фактором, влияющим на содержание кислых компонентов в смоле, является температура в верхней части топки аэрофонтанного типа. К аналогичным выводам пришли в работах [115 - 116]. Основной же причиной снижения выхода кислых компонентов смолы, по мнению авторов, является присутствие свободной окиси кальция в теплоносителе и, как следствие этого, протекание реакции хемосорбции.

Приведенные выше работы показывают влияние минеральных компонентов на полукоксование горючих сланцев. Необходимо отметить, что выход продуктов пиролиза зависит от органической массы сланца и в первую очередь от содержащегося в ней водорода. При прочих равных условиях снижение керогена в

сланце и соответственно увеличение минеральной части приводит к уменьшению выхода жидких продуктов. Такое снижение объясняется адсорбцией с последующим крекингом части смолы на поверхностях карбонатных и глинистых пород, входящих в состав минеральной части сланца. Механизм влияния этих минералов на термическое разложение сланца различен. Так, для карбонатов характерен главным образом адсорбционный эффект, а глинистые породы (содержащие алюмосиликаты), несмотря на более сильные адсорбционные свойства, могут также оказывать и каталитическое влияние, способствующее увеличению выхода жидких продуктов. Адсорбционные свойства минеральных компонентов сильно зависят от их размеров, при использовании высокодисперсных материалов (менее 10 мкм) адсорбция проявляется даже для инертного на первый взгляд кварца. Отдельного внимания заслуживает вопрос возможного химического взаимодействия (хемосорбции) кислых компонентов продуктов пиролиза с оксидами щелочноземельных металлов.

4.2 Постановка задачи

Поскольку технология «Галотер» основана на использовании собственной золы в качестве твердого теплоносителя [117], наибольший интерес вызывает изучение взаимодействия продуктов термического разложения сланца с ее минеральными компонентами. Состав золы сланца Ленинградского месторождения представлен в табл. 4.2.

Таблица 4.2 Минеральный состав золы сланца [118-120]

Месторождение	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
Прибалтийское (РФ, Эстония)	31,00	8,20	5,90	0,50	39,50	4,80	5,00	4,20	0,30	0,10
Ленинградское, (РФ)	30,39	7,69	10,26	1,32	37,93	0,00	4,50	7,15	0,00	0,47
Ленинградское, (РФ)	26,00	6,00	6,00	0,00	48,00	3,00	5,00	2,50	0,50	0,00

Как видно из таблицы, наибольшую часть золы составляют оксиды кальция

и кремния. Изучению влияния оксида кремния были посвящены работы [107, 110], в которых авторы установили, что использование высокодисперсного SiO_2 оказывает влияние на выход и продукты термического разложения сланца-кукерсита, в то время как более крупные его частицы (более 100 мкм) не оказывают такого влияния. Этот опыт показывает, что при сильном измельчении до дисперсного состояния (менее 10 мкм) практически любой минеральный компонент может воздействовать на процесс термического разложения сланца. Что же касается влияния оксида кальция (CaO), то в работе [113] было сделано предположение, что данный минеральный компонент может вступать в химическую реакцию с кислыми продуктами термического разложения сланца. Экспериментальная проверка данного предположения технически реализуема и представляет научный и практический интерес. Далее рассматривается технологический процесс УТТ в контексте данного вопроса.

При термическом разложения сланца твердым теплоносителем образованный в реакторе пиролиза полукокс сжигается в топке аэрофонтанного типа при температуре 750 - 850 °С. Полученное тепло используется для нагрева теплоносителя, который затем отделяется от потока дымовых газов и возвращается в реактор пиролиза. Упрощенная схема процесса приведена на рис. 4.3. В результате сжигания в топке аэрофонтанного типа органическая масса частиц полукокса почти полностью окисляется, при этом карбонатные соединения, содержащиеся в его минеральной массе, также подвержены разложению. С повышением температуры в топке степень разложения карбонатов будет только расти. В результате сжигания образовавшийся диоксид углерода выйдет из процесса вместе с дымовыми газами, а остаточная твердая фаза будет содержать оксиды щелочноземельных металлов MeO (в основном CaO и MgO).

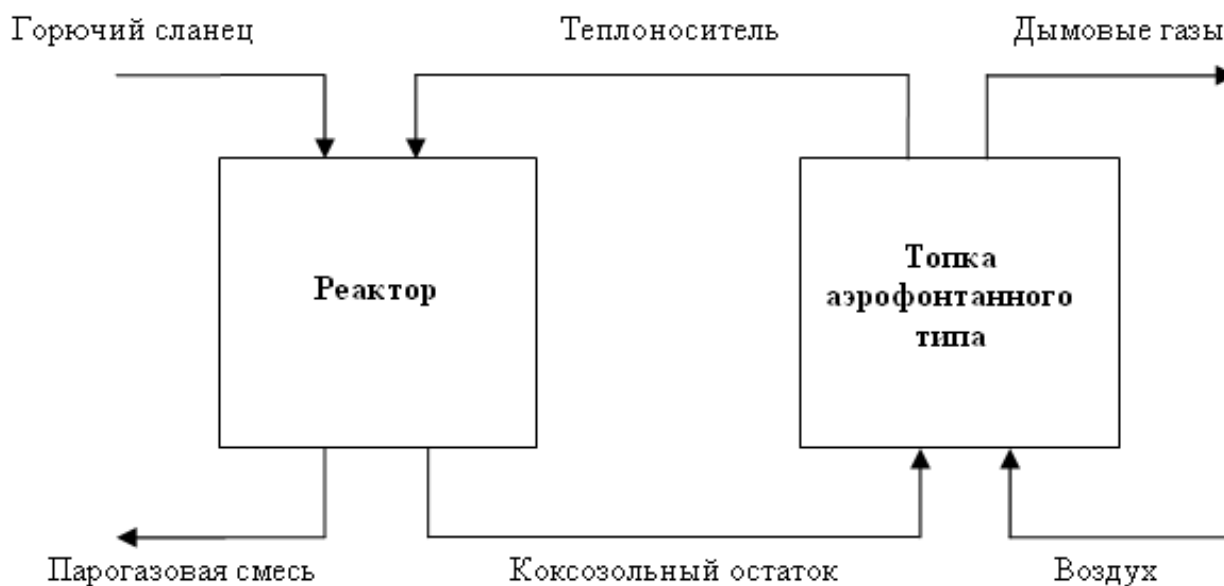


Рис. 4.3 Упрощенная схема процесса «Галотер»

Выделение оксидов щелочноземельных металлов из твердого теплоносителя является сложной задачей, неосуществимой в промышленном масштабе для установок с твердым теплоносителем. Таким образом, оксиды щелочноземельных металлов возвращаются в реактор пиролиза, где они могут взаимодействовать с продуктами термического разложения сланца [113], в результате чего будет происходить поглощение сероводорода, диоксида углерода, фенолов, карбоновых кислоты, а также других кислотных соединений. Соли и феноляты щелочноземельных металлов, образующиеся в этом процессе, оседают на частицах коксозольного остатка (смеси теплоносителя и полукокса), а затем вновь поступают в топку.

Подавление поглощения кислых компонентов - важный шаг на пути повышения выхода смолы и эффективности термической переработки горючего сланца в установках с твердым теплоносителем. Для достижения данной цели необходимо провести исследования по влиянию оксидов щелочноземельных металлов на процесс термического разложения, а также определить степень разложения карбонатов, содержащихся в полукоксе, в зависимости от условий его термообработки.

4.3 Экспериментальное исследование пиролиза горючего сланца Ленинградского месторождения в смеси с оксидом кальция

4.3.1 Экспериментальная установка

Для экспериментального исследования влияния оксида кальция на термическое разложение горючего сланца применялась стандартная реторта Фишера, схема установки представлена на рис. 4.4, где 1 алюминиевая реторта, 2 колба Вюрца, 3 холодильник, 4 манометр, 5 газометр, 6 цилиндр, 7 нагревательная печь. В качестве сланца использовался высушенный при комнатной температуре горючий сланец Ленинградского месторождения, технический и элементный анализы которого были представлены в главе 3 (табл. 3.1.). Термическому разложению подвергались смеси сланца с различным содержанием добавки оксида кальция: 5%, 15%, 30% и 50%.

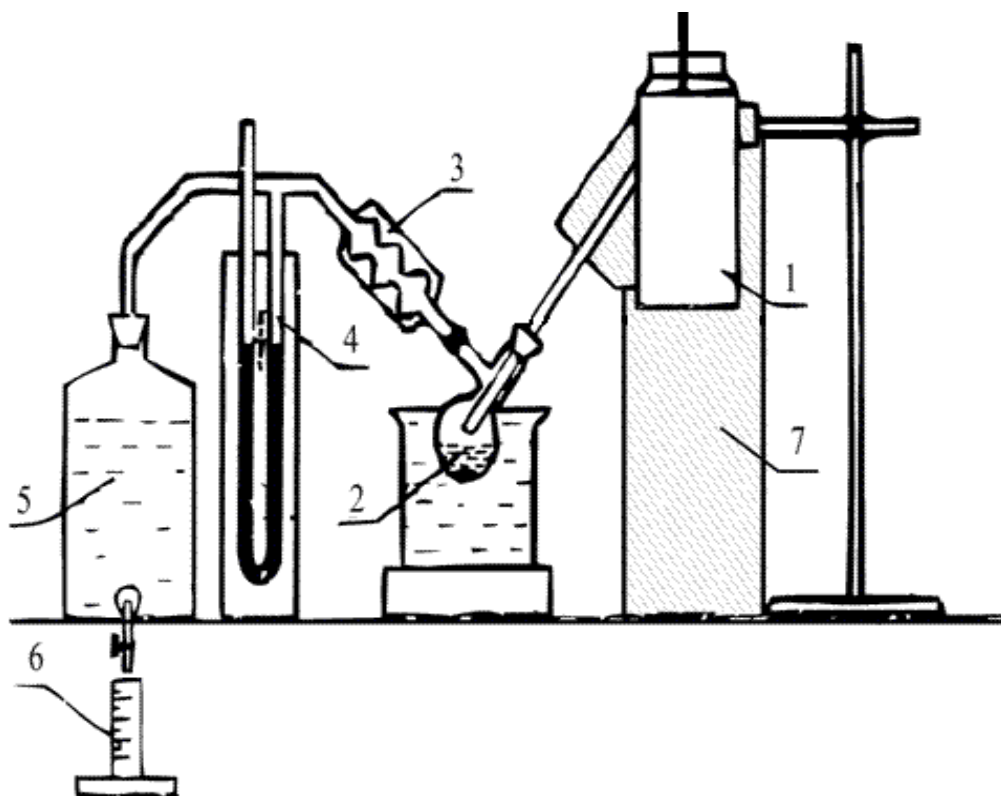


Рис. 4.4. Схема установки по исследованию влияния оксида кальция на выход продуктов полукоксования

4.3.2 Методика эксперимента

Высушенный при комнатной температуре до постоянного веса сланец измельчался и помещался в герметичную емкость. Перед проведением опыта

сланец тщательно смешивался с необходимым количеством оксида кальция, после чего смесь помещалась в реакционный объем реторты. Реторта с помещенным материалом и герметично притертой крышкой устанавливалась в печь, где она нагревалась со скоростью 10 - 15 °С / мин до конечной температуры 520 °С. Во время опытов фиксировались показания термопары, расположенной в стенке реторты. По окончании опытов определялось количество полученных продуктов полукоксования. Для отдельных опытов был проведен анализ суммарной смолы и газа пиролиза.

4.3.3 Результаты эксперимента и их анализ

4.3.3.1 Выход продуктов пиролиза горючего сланца

Результаты экспериментов по пиролизу сланца с добавкой оксида кальция представлены в табл. 4.3 и на рис. 4.5.

Таблица 4.3 Выход продуктов полукоксования смеси сланца и оксида кальция (CaO)

Показатель	Содержание CaO в смеси, %				
	0	5	15	30	50
Выход на сухой сланец, %					
смола	20,50	19,32	17,79	16,27	16,45
полукокс	72,03	73,44	74,85	76,73	76,70
вода	2,06	2,93	4,33	5,30	4,79
газ и потери	5,41	4,32	3,03	1,70	2,06
Итого	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Как видно из таблицы 4.3, для чистого сланца с содержанием условной органической массы УОМ = 32,79% выход смолы равен 20,5%, при 15%-ом содержании оксида кальция он составлял уже 17,79%, т.е. практически на 15% меньше. При концентрации 30% CaO в смеси достигается максимум снижения выхода смолы, практически на 20% по сравнению с полукоксованием чистого сланца. Дальнейшее увеличение концентрации CaO практически не сказывается на

выходе смолы. Одновременно со снижением выхода смолы происходит увеличение концентрации полукокса. Так, для опытов с чистым сланцем был получен выход 72,03% на сухую массу сланца, а при 30% добавке CaO выход составил 76,73%. Как и в случае со смолой, дальнейшее увеличение концентрации CaO не повлияло на выход полукокса. Выход пирогенетической воды увеличивался по мере роста концентрации добавки, в то время как количество газа пиролиза уменьшалось.

Прямым следствием снижения выхода смолы является соответствующее увеличение концентрации органического вещества в твердой фазе (смеси полукокса с оксидом кальция). Увеличение выхода пирогенетической воды можно объяснить перераспределением органических элементов в продуктах термического разложения сланца. Снижение концентрации газа объясняется поглощением CO_2 и H_2S частицами CaO.

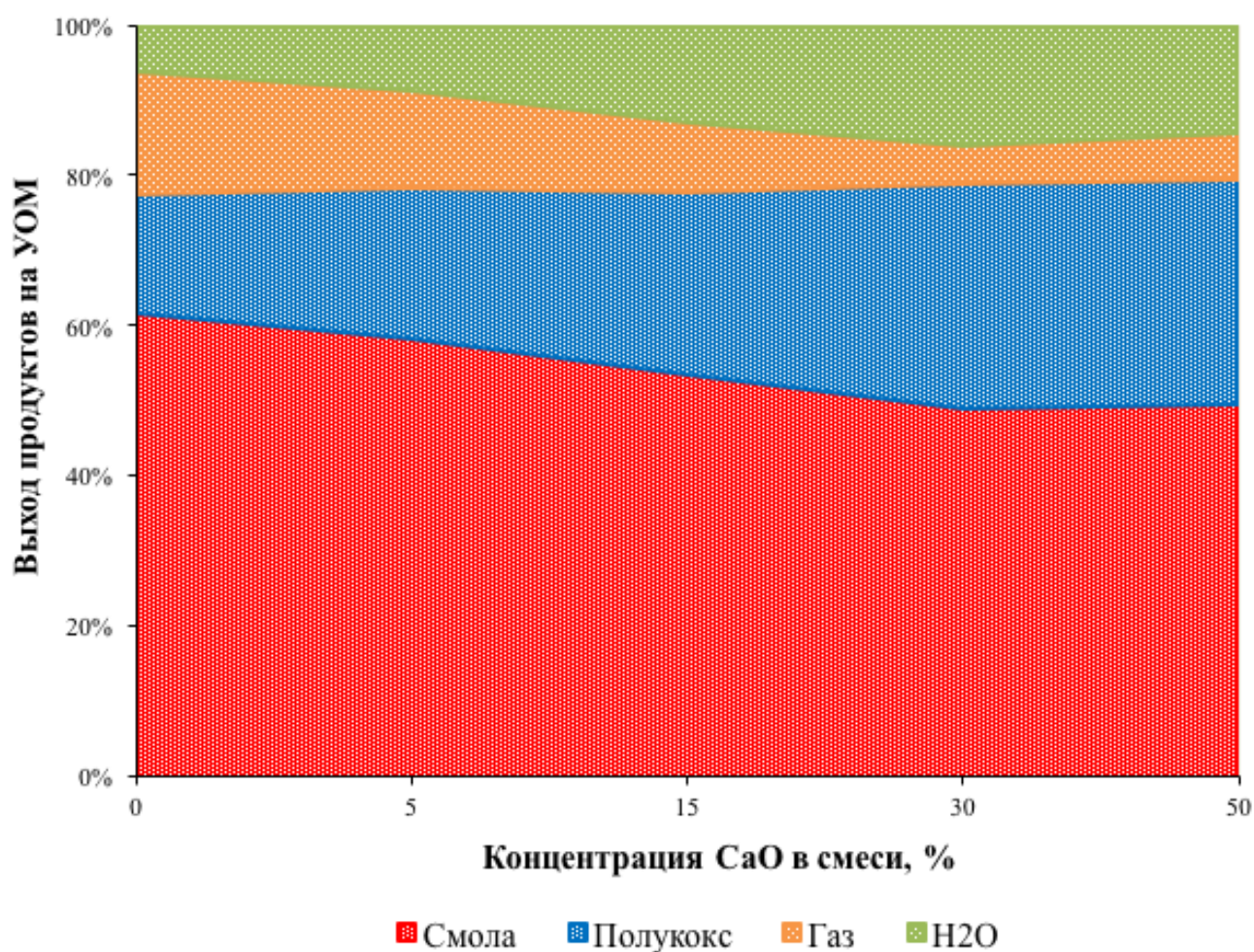


Рис. 4.5 Выход продуктов полукоксования смеси сланца и оксида кальция (CaO)

4.3.3.2 Анализ смолы пиролиза горючих сланцев

Особый интерес представляет анализ группового состава смолы пиролиза для различных смесей, результаты которого представлены в табл. 4.4 и на рис. 4.6.

Таблица 4.4. Групповой состав смолы пиролиза смеси сланца и оксида кальция (CaO)

Групповой состав	Концентрация CaO в смеси, %		
	0	15	30
Парафины и нафтенy	12,3	14,9	17,4
Олефины	24,7	30,6	38,0
Ароматические углеводороды	28,1	29,2	28,0
Нейтральные кислородные соединения	17,5	18,3	15,2
Фенолы	17,4	7,0	1,4
Итого	100,0	100,0	100,0

Наряду с уменьшением выхода смолы, при увеличении концентрации оксида кальция в смеси заметно изменяется и ее групповой состав. Характерным является снижение содержания суммарных фенолов с 17,4% в составе смолы пиролиза сланца без добавки CaO до 1,4% для смеси с содержанием 30% оксида кальция, т.е. практически полное (более чем на 90%) их подавление в смоле пиролиза смеси сланца с 30% добавкой CaO. Между тем с ростом концентрации добавки наблюдается увеличение выхода парафинов и нафтенy на 41,5% и олефинов на 53,8% относительно их содержания в смоле исходного сланца.

Изменение группового состава необходимо в первую очередь связать с химическим взаимодействием активного оксида щелочноземельного металла CaO с кислыми компонентами первичных продуктов термического разложения горючего сланца, что в первую очередь способствовало хемосорбции кислых компонентов смолы с их последующим крекингом с образованием углеводородных соединений.

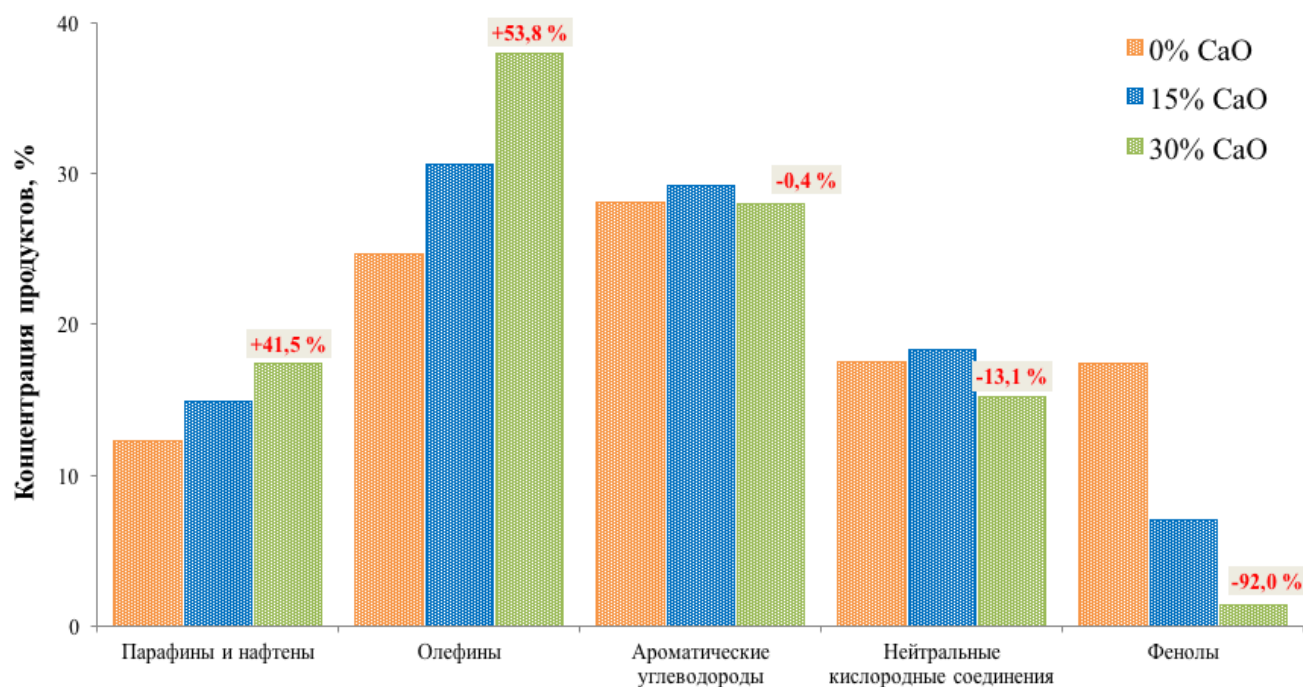


Рис. 4.6 Групповой состав смолы пиролиза смеси сланца и оксида кальция (CaO)

4.3.3.3 Анализ газа пиролиза горючих сланцев

Не менее важным представляется анализ состава газа пиролиза для различных смесей, результаты которого представлены в табл. 4.5 и на рис. 4.7.

Таблица 4.5 Групповой состав газа пиролиза смеси сланца и оксида кальция (CaO)

Групповой состав газа	Концентрация CaO в смеси, %		
	0	15	30
CO ₂ + H ₂ S	36,8	5,7	0,9
C _n H _m	12,9	15,3	19,6
H ₂	5,6	13,2	12,6
N ₂	4,6	12,9	14,1
CO	6,7	9,9	8,8
CH ₄	14,8	25,4	27,2
C _n H _{2n+2}	18,6	17,6	16,8
Итого	100,00	100,00	100,00

Аналогично смоле с ростом концентрации оксида кальция в смеси количество газа пиролиза уменьшается, а его состав в значительной мере изменяется. Так, содержание его кислых компонентов CO_2 и H_2S снижается с 36,8% в газе исходного сланца до 0,9% в газе пиролиза смеси с 30% добавкой оксида кальция. С другой стороны, наблюдается увеличение непредельных углеводородов, водорода, метана, а также более чем в два раза рост азота.

Поглощение кислых газов по мере увеличения концентрации в смеси CaO еще раз свидетельствует в пользу проходящей реакции хемосорбции с последующим их крекингом и соответственно перераспределением органических компонентов продуктов термического разложения сланца в различные углеводороды.

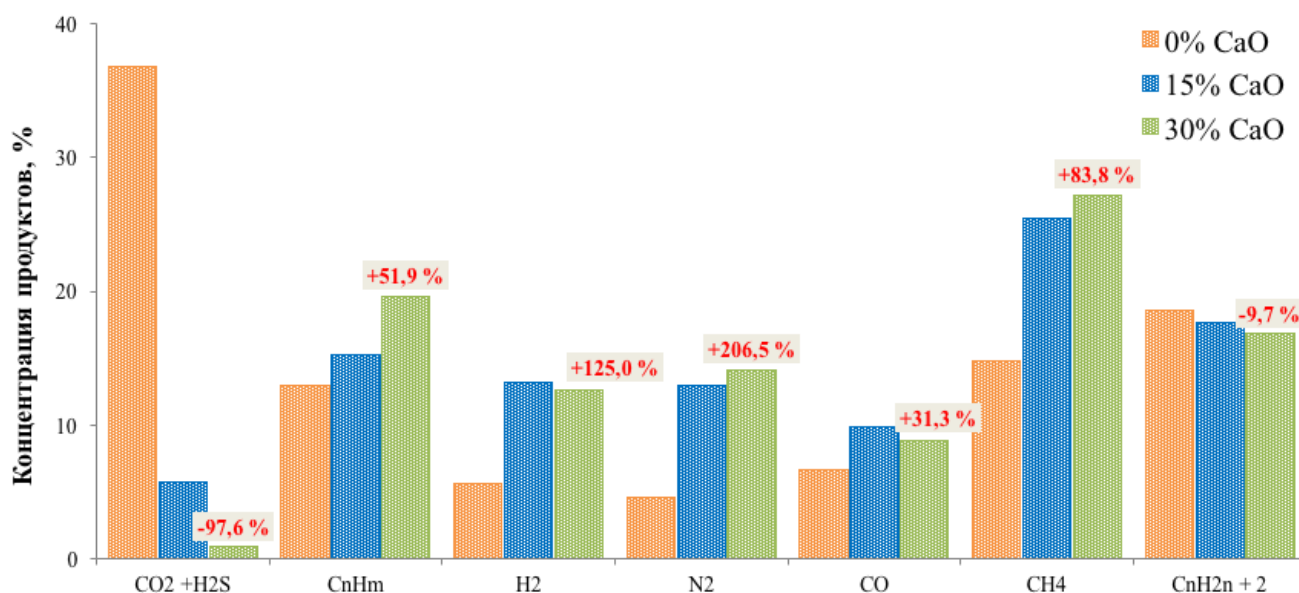
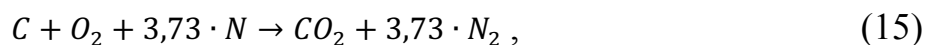


Рис. 4.7 Групповой состав газа пиролиза смеси сланца и оксида кальция (CaO)

4.4 Зависимость степени разложения карбонатов минеральной части сланца от температуры термообработки

Приведенные выше исследования показывают влияние концентрации оксида щелочноземельного металла на снижение выхода смолы и газа пиролиза за счет реакций хемосорбции. Однако в УТТ образование свободного оксида кальция, т.е. разложение соответствующего карбоната в минеральной части полукокса, в существенной мере зависит от условий его термообработки в топке аэрофонтанного

типа. Безусловно, на процесс разложения CaCO_3 будет оказывать влияние температура и парциальное давление углекислого газа (CO_2). Работы по исследованию зависимости между этими показателями были проведены ранее [121]. В топке аэрофонтанного типа УТТ в потоке воздушного дутья сжигается коксозольный остаток, содержащий остаточный углерод. Парциальное давление (CO_2) дымовых газов при стехиометрическом сжигании будет равно:



$$P_{\text{CO}_2} = 1 / (3,73 + 1) = 0,2114 \text{ атм}, \quad (16)$$

Присутствие водорода и других элементов в горючей массе полукокса несколько снижают парциальное давление CO_2 , поэтому условно можно принять его равным $P_{\text{CO}_2} = 0,2$ атм. Равновесная температура разложения карбоната кальция при данном парциальном давлении составит около 780°C [122]. Это означает, что можно почти полностью подавить разложения карбонатов, понижая температуру в топке аэрофонтанного типа, и тем самым избежать присутствия оксидов щелочноземельных металлов в твердом теплоносителе.

4.5 Выводы по главе

1. Определено, что в результате хемосорбции в реакторе пиролиза УТТ твердая фаза поглощает до 20% смолы и значительное количество газа пиролиза, которые затем сжигаются в топке аэрофонтанного типа.
2. Анализ группового состава смолы пиролиза смеси сланца с 30% добавкой оксида кальция показал отсутствие суммарных фенолов и рост содержания углеводородных соединений. При анализе газа пиролиза смеси было установлено практически полное отсутствие кислых компонентов ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$).
3. Показано, что снижение температуры в топке аэрофонтанного типа ниже 780°C позволит практически полностью предотвратить разложение карбоната кальция и соответственно образование CaO (оксида кальция).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе анализа литературных данных показано, что в настоящее время наиболее перспективным для термической переработки горючего сланца является процесс «Галотер», реализованный в установках типа УТТ-500 и УТТ-3000. Однако, несмотря на продолжительную промышленную эксплуатацию данных установок, основной фактор, определяющий эффективность переработки сланца, - выход смолы в производственных условиях ниже, чем при полукоксовании сланца в стандартной реторте Фишера.
2. Отмечено, что смешение материалов играет ключевую роль в интенсификации процессов теплопередачи от твердого теплоносителя к сланцу в УТТ и как следствие влияет на процесс термического разложения последнего. На основе исследования движения материалов в аппаратах термического разложения УТТ определено, что большой вклад в гомогенизацию материалов вносит работа камеры смешения.
3. На основе проведенных экспериментальных исследований процесса смешения сланца с твердым теплоносителем на стенде «Модель реактора УТТ» установлено:
 - из-за большого количества мелких частиц (менее 100 мкм ~ 80%) в смеси сегрегация материала в поперечном сечении барабана проявляться не будет;
 - интенсивное смешение ГС с твердым теплоносителем происходит в начале барабана (до 20% его длины), после чего темп роста однородности смеси замедляется.
 - в остальной части барабана происходит медленное смешение сыпучих материалов, позволяющее достичь равномерного распределения частиц только после прохождения ими 65% длины барабана (~13 мин), причем более мелкие из них перемешиваются быстрее, чем крупные;

4. На основе полученных представлений о смешении горючего сланца и твердого теплоносителя в УТТ предложены направления оптимизации данного процесса, что позволит существенно сократить время пребывания материалов в реакторе барабанного типа и повысить его пропускную способность.
5. Разработаны экспериментальный стенд «Реторта с перемешивающим устройством» и математическая модель процесса пиролиза, включающая следующие уравнения: теплового баланса, теплопроводности и кинетического разложения керогена, позволяющие моделировать процессы теплопередачи и термического разложения ГС твердым теплоносителем.
6. На основе анализа результатов численного и физического моделирования процесса термического разложения сланца твердым теплоносителем выявлено, что в условиях теплопередачи от твердого теплоносителя к горючему сланцу преобладающую роль играет лучистый теплообмен, а теплопроводность и конвекция подавляются активным газовыделением из отдельно взятых частиц.
7. На экспериментальном стенде «Реторта с перемешивающим устройством» получены зависимости выхода продуктов пиролиза сланца твердым теплоносителем от конечной температуры процесса. Установлено, что максимальный выход жидких продуктов $\sim 73\%$ (на условную органическую массу), более чем на 20% превосходящий результаты при полукоксовании в стандартной реторте Фишера, достигается в диапазоне температур 540 - 560 °C
8. На основе сопоставления данных по термическому разложению сланца, полученных на экспериментальном стенде «Реторта с перемешивающим устройством», с ранее проведенными исследованиями выявлена зависимость между температурой процесса пиролиза сланца и скоростью нагрева. Установлено, что повышение скорости нагрева приводит к сдвигу оптимальной температуры процесса в сторону более высоких ее значений и увеличению выхода жидких продуктов.

9. Проведенные экспериментальные исследования подтвердили предположение о химическом взаимодействии кислых компонентов продуктов пиролиза сланца с оксидами щелочноземельных металлов, в частности с СаО. Выявлено, что в результате хемосорбции в реакторе пиролиза УТТ твердая фаза поглощает до 20% смолы и значительное количество газа пиролиза, которые затем сжигаются в топке аэрофонтанного типа. Определено, что снижение температуры в топке ниже 780 °С позволит практически полностью предотвратить разложение карбоната кальция, то есть образования СаО в твердом теплоносителе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов, Д.Т. Энергохимическое использование горючих сланцев / Д. Т. Кузнецов. // Энергия - 1978. - С. 216;
2. Справочник сланцепереработчика / ред. М. Г. Рудин, Н. Д. Серебрянников // Химия - 1988. - С. 256;
3. Хисин, Я.И. Термическое разложение горючих сланцев / Я.И. Хисин // Гостоптехиздат. - 1948. - С. 190;
4. Duvall, J. J. Comparison of shale oils from different sources produced by controlled-state retort / J. J. Duvall , T.C. Bartke // 13th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference (San Diego. California) - 1978. - P. 336-341;
5. Wang, T. F. Differential thermal analysis of the reaction properties of raw and retorted oil shale with air / T. F. Wang // Symposium on Characterization and Chemistry of Oil Shales (St. Louis Meeting) - 1984. - P. 8-13;
6. Ефимов, В.М. Исследование физико-химических свойств продуктов полукоксования кукурсита в лабораторной реторте / В.М. Ефимов, С.К. Дойлов, Х.А. Кундель, Н.А. Пурре // Химия твердого топлива. - 1979. - № 2. - С. 150-160;
7. Уров, К. Э. Об органическом веществе горючего сланца Кашпирского месторождения / К. Э. Уров, И.Р. Клесмент, Ю.Т. Риккен, Э.Э. Мяги // Химия твердого топлива. - 1976. - №2. - С. 63-69;
8. Volkov, E. The stages of research on creating commercial units for processing the oil shale fines / E. Volkov, G. Stelmakh // Oil shale - 1999 - № 16/2. - P. 161-185.
9. United Nations, Utilization of oil shale-progress and prospects United / Nations Department of Economic and Social Affaire (New York) // - 1967. - P. 112;
10. Волков, Э.П. Энерготехнологическое использование сланца / Э.П. Волков // Избранные труды, том №4 . - 2015 г. - С.480.
11. Ажгиревич, Л.Ф. Закономерности размещения и образования горючих ископаемых. / Л.Ф. Ажгиревич // Наука и техника - 1986. - С. 175;
12. Ефимов, В.М. Полукоксование горючих сланцев в Китайской Народной

- Республике / В.М. Ефимов, С.Л. Эпштейн // НИИсланцев (Кохтла-Ярве). № 11д. - 1971. - С. 318;
13. Котлуков, В.А. Эстонское месторождение / В.А. Котлуков, М.П. Астафьев, С.С. Бауков // Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т.11 - 1968. - С. 95-115;
 14. Барщевский, М.М. Справочник по переработке горючих сланцев / М.М. Барщевский, Р.Н. Безмозгин, Р.Н. Шапиро // Гостоптехиздат. - 1963. - С. 238;
 15. Aho, G.D. All oil shales are not the same / G.D. Aho // International Oil Shale Symposium (Tallinn). - 2013. - P. 20;
 16. Стрижакова, Ю.А. Горючие сланцы - потенциальный источник сырья для топливно-энергетической и химической промышленности / Ю.А. Стрижакова, Т.В. Усова, В.Ф. Третьяков // Вестник МИТХТ. - №4. - 2006. - С. 76-85;
 17. Справочник Минерально-сырьевая база угольной промышленности России. МГУ, 1999. – Т.1. – С. 451;
 18. Иорудас, К.А., Технологическое исследование процессов термической переработки горючих сланцев в установках с твердым теплоносителем / Дис. на соиск. учен. степ. к. т. н., Москва. - 1979. - С. 208;
 19. Стрижакова, Ю.А. Процессы переработки горючих сланцев. История развития. Технологии. / Ю.А. Стрижакова, Т.В. Усова // «Недра», Москва. - 2008. - С. 120;
 20. Потапов, О.П. Опыт и перспективы энергетического использования горючих сланцев в России / О.П. Потапов // Теплоэнергетика - №9. - 2016. - С. 44-48;
 21. Ефимов, В.М. Термическая переработка кускового сланца в газогенераторах / В.М. Ефимов, С.К. Дойлов, И. Роокс, Р. Лэйпер // Oil shale - 1984 - № 1/1. - С. 81-90.
 22. Ефимов, В.М. Особенности полукоксования в вертикальных ретортах горючих сланцев с низким содержанием керогена / В.М. Ефимов // Oil shale - 1989 - № 6/3. - С. 305-309.
 23. Yefimov, V. Main factors influencing efficiency of processing large particle oil

- shale in vertical retorts / V. Yefimov, T. Purre // Oil shale - 1996 - № 13/2. - P. 123-132.
24. Pan, Y. A Review on Technologies for Oil Shale Surface Retort / Y. Pan, X. Zhang, S. Liu, S. Yang, N. Ren // General and physical. - №34 / 6. - 2012. - P. 1331-1338;
 25. Qian, J. World oil shale retorting technologies / J. Qian, J. Wang // International Conference on Oil Shale: "Recent Trends In Oil Shale" (Amman). - 2006. - P. 11;
 26. Qian, J. Oil shale activity in China / J. Qian, J. Wang, S. Li // 26th Oil shale symposium (Colorado). - 2006. - P. 3;
 27. Qian, J. Oil shale development in China / J. Qian, J. Wang, S. Li // Oil shale. - № 20/3 Special. - 2003. - P. 356-359;
 28. Purga, J. Today's rainbow ends in Fushun / J. Purga // Oil shale. - № 21/4. - 2004. - P. 269-272;
 29. Morera, H.B. Contribution to the oil shale development in Brazil / H.B. Morera // The Energy symposium (Brussels). - 1981. - P. 11;
 30. Martignoni, W. P. Petrosix oil shale technology learning curve / W.P. Martignoni, W.J.B. Rodrigues // The 26th Oil Shale Symposium (Golden). - 2006. - P. 2;
 31. Weiss, H.J. Direct coking of tar sands by the LR-process. The symposium on production, processing, and characterization of heavy oils, tar sand bitumens, shale oils, and coal-derived liquids (Salt Lake City). - 1981;
 32. Schmalfeld P. The Use of the Lurgi-Ruhrgas Process for the Distillation of Oil Shale / P. Schmalfeld // 8th Oil Shale Symposium (Golden). - 1975. - P. 129-145;
 33. Whitcombe, J.A. The Tosco-II oil shale process / J.A. Whitcombe, R.G. Vawter // 79th National Meeting American Institute of Chemical Engineers. - 1975. - P. 15;
 34. Галлифорд, Э. Горючесланцевый бум и его крах в штате Колорадо / Э. Галлифорд // Горючие сланцы. - № 2. - 1991;
 35. Овсянникова, Е.Н. Соо К.М. Неопределенность перспектив промышленной сланцепереработки в США / Е.Н. Овсянникова, К.М. Соо // Горючие сланцы. - №5. - 1983;
 36. Обзор исследовательских и опытных работ в области использования горючих сланцев за рубежом / Труды НИИ сланцев (Кохтла-Ярве). - №2. - 1998;

37. Yefimov, V. Alberta Taciuk Process (ATP) selected for retorting Australian oil shale / V. Yefimov // Oil shale - 1998 - № 15/1. - P. 91-92;
38. Odut, S. Alberta Taciuk Process (ATP) Technology - Recent Developments and Activities / S. Odut, G. W. Taciuk, J. Barge, V. Stamatis, D. Melo // 28th Oil Shale Symposium (Golden). - 2008. - P. 27;
39. Taciuk, G. P. Eng. Oil shale processing technologies in operation / G. Taciuk, P. Eng // Jordan International Oil Shale Symposium (Amman). - 2014. - P. 11;
40. Taciuk, W. (Alberta Oil Sands Technology and Research Authority) Process for thermal cracking a heavy hydrocarbon / W. Taciuk // United States Patent (Calgary, Canada). Patent № 4180455. - 1977. - P. 25;
41. Odut, S. The Alberta Taciuk Process: its advancements, capabilities, and advantages / S. Odut // World Heavy Oil Congress (Calgary). - 2016. - P. 31;
42. Губергриц, М.Я. Термическая переработка сланца - кукерсита / Б.Х. Бродская, И.С. Галынкер, М.Я. Губергриц, К.А. Куйв, Т.Н. Лаус, М.А. Маргусте, А.А. Мильк, Л.П. Паальме, И.И. Степанов, Б.И. Тягунов, А.А. Эленурм (под редакцией М.Я. Губергрица) // «Валгус» (Таллинн). - 1966. - С.356;
43. Климов, С.Л. Комплексное использование горючих сланцев / С.Л. Климов, Г.Б. Фрайман, Ю.В. Шувалов, Г.П. Грудинов (под общ. ред. С.Л. Климова) // Москва. - 2000. - С. 179;
44. An Assessment Of Oil Shale Technologies / Office Of Technology Assessment // United States Government Printing Office. - 1980. - P. 517;
45. Fowler, T.D. East RD&D ICP Pilot Update (Colorado USA) / T.D. Fowler // International Oil Shale Symposium (Tallinn). - 2013. - P. 20;
46. Павлуша, Е.С. Термическое растворение горючих сланцев в среде сверхкритических флюидов / Е.С. Павлуша // Дис. на соиск. учен. степ. к. х. н., Кемерово. - 2012. - С. 128;
47. Blokhin, A. RESOURCE - evaluation model for choice of oil shale mining and processing technologies / A.Blokhin, R.Salikhov, E.Golmshtok, M.Petrov // 28th Oil Shale Symposium (Golden). - 2008. - P. 25;

48. Шварцман, Л.Я. Внутрипластовой ретортинг горючих сланцев оценка энергетической эффективности / Л.Я. Шварцман, Э.А. Троценко, Е.В. Баженов // «Нафтогазова енергетика» (Украина) № 2 (22). - 2014. - С. 27-34;
49. Хасхачих, В.В. Энергетическое использования торфа загрязненного нефтепродуктами / Г.И. Двоскин, В.Ф.Корнильева, Л.М. Дудкина, В.В. Хасхачих, С.П. Колотухин, В.В. Понуровская // Экология и промышленность России. - 2014. - № 3. - С. 4-7;
50. Хасхачих, В.В. Переработка осадка сточных вод в установке с твердым теплоносителем / Н.А. Зройчиков, С.А. Фадеев, В.Ф. Корнильева, В.В. Хасхачих // Энергосбережение и Водоподготовка. - 2016. - № 3(101). - С. 18-23;
51. Хасхачих, В.В. Локальная экологически чистая утилизация твердых отходов / В.В. Хасхачих // Конференция «Крым: территория зеленой экономики» (Симферополь). - 2015 - (http://crimeagreenecconomy.ru/news/zelenaja_ekonomika/news56.htm);
52. Senchugov, K. Utilization of rubber waste in mixture with oil shale in destructive thermal processing using the method of SHC / K. Senchugov, A. Kaidalov // Oil Shale. - № 14 / 1. - 1997. - P. 59-73.
53. Чуханов, З.Ф. Теория, общие принципы и прогнозы развития энерготехнологии / З.Ф. Чуханов // ГЛАВНИИПРОЕКТ. - 1972. - С. 158;
54. Хасхачих, В.В. Экспериментальное исследование процесса смешения полифракционных сыпучих материалов в смесителе барабанного типа / В.В. Хасхачих // Тезисы докладов XIII Всероссийской школы-конференции с международным участием «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики» (Новосибирск). - 2014. - С.169-170;
55. Хасхачих, В.В. Моделирование процесса смешения полифракционных сыпучих материалов в смесителе барабанного типа / В.В. Хасхачих // Тезисы докладов XXI международной научно-технической конференции студентов и аспирантов “Радиоэлектроника, электротехника и энергетика” (Москва). 2015;

56. Демин, О.В. Совершенствование методов расчета и конструкций лопастных смесителей / О.В. Демин // Автореферат дис. на соиск. учен. степ. к. т. н., Тамбов. - 2003. - С. 12;
57. Балахнина, А.В. Смешивание сыпучих компонентов в производстве промышленных взрывчатых веществ / А.В. Балахнина // Издательство Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова (Бийск). - 2014. - С. 16;
58. Макаров, Ю.И. Аппараты для смешения сыпучих материалов / Ю.И. Макаров // Машиностроение (Москва). - 1973. - С. 215;
59. Патент РФ 2526963, МПК В28С5/04, В01F3/18. Смеситель сыпучих материалов гравитационного типа / А.И. Зайцев, А.Е. Лебедев, А.Б. Капранова. Оpubл. 27.08.2014;
60. Першин, В.Ф. Переработка сыпучих материалов в машинах барабанного типа / В.Ф. Першин, В.Г. Однолько, С.В. Першина // Машиностроение (Москва). - 2009. - С. 220;
61. Черняев, Н. Оценка качества смеси и эффективности работы дозаторов и смесителей / Н. Черняев // Комбикорма. - 2010. - № 4. - С. 36-37;
62. Патент РФ 2371698 МПК G01N1/28. Способ определения коэффициента неоднородности сыпучих материалов/ А.Е. Лебедев, А.И. Зайцев, А.Б. Капранова, А.А. Павлов, А.В. Сугак, 2009;
63. Патент РФ 2385454 МПК G01N1/38, В01F3/18. Способ определения качества смеси компонентов, различающихся по цвету/ М.Ю. Таршис, Л.В. Королёв, А.И. Зайцев, 2010;
64. Воронин, В.В. Критерии и способы оценки качества смешивания сыпучих материалов / В.В. Воронин, К.А. Адигамов, С.С. Петренко, Р.А. Сизякин // Инженерный вестник Дона. - Том 23 № 4-2. - 2012. - Эл. ресурс - [<http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2012/1400>];
65. Верлока, И.И. Современные гравитационные устройства непрерывного действия для смешивания сыпучих компонентов / И.И. Верлока, А.Б. Капранова, А.Е. Лебедев // Инженерный вестник Дона. - Том 31 № 4-1. - 2014.

- Эл. ресурс - [<http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2014/2599>];
66. Красновский, Г.А., Исследование реакторов барабанного типа для термической переработки мелкозернистого сланца и методы их расчета / Дис. на соиск. учен. степ. к. т. н., Москва. - 1970. - С. 248;
 67. А.с. 1326323 СССР, МКИ В01 F 9/02. Способ приготовления смеси сыпучих материалов / В.Ф. Першин (СССР).- № 3834337/31-26; Заявлено 02.01.85; Оpubл. 30.07.87, Бюл. № 28;
 68. А.с. 1297895 СССР МКИ В01 F3/18. Способ приготовления многокомпонентных смесей сыпучих материалов / В. Ф. Першин (СССР) - № 3861237/31-26; Заявлено 02.01.85; Оpubл. 23.03.87, Бюл. №11;
 69. Сторожев, Ю.И. Повышение производительности вращающейся печи для прокали нефтиного кокса при минимальном пылеуносе / Ю.И. Сторожев, А.Д. Арнаутов, И.И. Лапаев, В.В. Евстигнеев // ЭКиП: Экология и промышленность России. - 2011. - N 2. - С. 12-15;
 70. Микенина, О.А., Упруго - пластическое деформирование сыпучего материала во вращающейся емкости / Дис. на соиск. учен. степ. к. ф.-м. н., Москва. - 2005. - С. 126;
 71. Granular motion in rotating drums: bed turnover time and slumping-rolling transition / Y. L. Ding, R. Forster, J.P.K. Seville, D.J. Parker // Powder Technology. - №124. - 2002. - P. 18-27.
 72. Zhang, L. Experimental research on mixing and motion with discontinuous feed for oil shale particle groups in rotary kiln / L. Zhang, X. Zhang, S. Li, Q. Wang // Energy Procedia. - № 17 (Part A). - 2012. - P. 44-48;
 73. Мазько, Н.Н., Совершенствование процесса загрузки компонентами комбикорма емкостей различного назначения / Дис. на соиск. учен. степ. к. т. н., Самара. - 2015. - С. 150;
 74. Хасхачих, В.В. Экспериментальное исследование массообменных процессов при пиролизе горючего сланца в установках с твёрдым теплоносителем / В.В. Хасхачих, Н.А. Зройчиков, О.П. Потапов, С.А. Фадеев, Г.И. Двоскин // Надежность и безопасность энергетики. - 2016. -№35. - С. 22-28;

75. Красновский, Г.А. К расчету длительности пребывания твердой и парогазовой фазы в реакторах агрегатов с твердым теплоносителем / Г.А. Красновский, Б. Тягунов // Горючие сланцы. - № 2. - 1973. С. 13-18;
76. Хасхачих, В.В. Патент на полезную модель РФ 154252 МПК G01N1/28 Устройство для определения коэффициента неоднородности смеси сыпучих материалов / Двоскин Г.И., Хасхачих В.В. Оpubл. 20.08.2015;
77. Баскаков, А.П. Определение коэффициентов теплопередачи от твердого теплоносителя к засыпке / А.П. Баскаков // Тр. межвузовской конф. по энерготехнологическому использованию и рациональному сжиганию мелкозернистого топлива, Свердловск. - 1959. - С. 660-665.
78. Цуханова, О.А. Расчет скорости прогрева при смешении двух сыпучих материалов различной температуры / О.А. Цуханова, Г.Д. Саламандра // Известия академии наук СССР, ОТН. - №9. - 1947. - С. 1207-1211;
79. Цуханова, О.А. Изучение процесса теплообмена в условиях полукоксования топлива твердым теплоносителем / О.А. Цуханова, Г.Д. Саламандра // Отчет НИР Энергетический институт им. Г.М. Кржижановского, Москва. - 1945. - С. 59;
80. Чудновский, А.Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов / А.Ф. Чудновский // Издательство физико-математической литературы, Москва. - 1962. - С. 456;
81. Темляк, Ф. Х. Исследование процесса теплообмена при смешивании дисперсных материала и теплоносителя / Ф.Х. Темляк // Автореферат дис. на соиск. учен. степ. к. т. н., Минск. - 1970. - С. 21;
82. Van Puyvelde, D.R. Dynamic modeling of retort thermodynamics of oil shales / D.R. Van Puyvelde// Oil shale - 2007 - № 24/4. - P. 509-525.
83. Kunii, D. Heat transfer characteristics of porous rocks / D. Kunii, J. M. Smith // AIChE.Journal. - №6/1. - P. 71-78;
84. Селиванов, А.А. Оптимизация параметров реакционного блока для полукоксования сернистых сланцев Поволжья на основе установок с твердым теплоносителем / А.А. Селиванов // Дис. на соиск. учен. степ. к. т.

- н., Саратов. - 2015. - С. 158;
85. Чуханов, З.Ф. Исследование на лабораторной установке периодического действия с твердым теплоносителем процесса термического разложения прибалтийского сланца при режимах работы реактора опытно-промышленной установки в Кивиыли / З.Ф. Чуханов, А.П. Кашуричев, Г.А. Красновский // Отчет НИР Энергетический институт им. Г.М. Кржижановского, Москва. - 1953. - С. 59;
 86. Хасхачих, В.В. Экспериментальное исследование тепло-массообменных процессов переработки горючего сланца в установке с твердым теплоносителем (УТТ) / В.В. Хасхачих // Состояние и перспективы развития электро - и теплотехнологии. XVIII Бенардосовские чтения: материалы международной научно -технической конференции. II том. Теплоэнергетика (Иваново). - 2015. - С. 220-223;
 87. Хасхачих, В.В. Исследование технологических параметров процесса получения синтетической нефти из горючих сланцев с целью их оптимизации / В.В. Хасхачих, Я.А. Бирюков //. I-я Межвузовская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Проблемы энерго- и ресурсосбережения» (Саратов). - 2015;
 88. Хасхачих, В.В. Разработка и создание экспериментального стенда для моделирования и оптимизации технологических параметров установок с твёрдым теплоносителем / В.В. Хасхачих, Я.А. Бирюков // I-я Межвузовская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Проблемы энерго- и ресурсосбережения» (Саратов). - 2015;
 89. Хасхачих, В.В. Патент на полезную модель РФ 127879 МПК F27B17/02, C10B49/16, G01N1/00 Устройство для исследования процесса термического разложения твердых топлив / Э.П. Волков, Г.И. Двоскин, Л.М. Дудкина, В.Ф. Корнильева, О.П. Потапов, С.А. Фадеев, В.В. Хасхачих // Оpubл. 10.05.2013;
 90. Li, S. Study of different kinetic models for oil shale pyrolysis / S. Li, C. Yue // Fuel Processing Technology - №85. - 2003. - P. 51-61;
 91. Han, X.X. Studies of the effect of retorting factors on the yield of shale oil for a

- new comprehensive utilization technology of oil shale / X.X. Han, X.M. Jiang, Z.G. Cui // *Applied Energy* / - №86. - 2009. P. 2381-2385;
92. Yang, W.J. Particle scale studies of heat transfer in a moving bed / W.J. Yang, Z.Y. Zhou, A.B. Yu // *Powder Technol.* - №281. - 2015. - P. 99-111;
 93. Liang, P. Simulation of coal pyrolysis by solid heat carrier in a moving-bed pyrolyzer / P. Liang, Z. Wang, J. Bi // *Fuel* №87. - 2008. - P. 435-442;
 94. Volkov, E. Investigation of flash pyrolysis of kukersite oil shale / E. Volkov, G. Gerasimov, G. Ter-Oganesian, E. Samuilov // *Oil Shale*. - №27/4. - 2010. P. 281-296;
 95. Behar, F. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation / F. Behar, M. Vandenbroucke, Y. Tang, F. Marquis, J. Espitalie // *Org. Geochem.* №26. - 1997. - P. 321-339;
 96. Suuberg, W.A. Product composition and kinetics of lignite pyrolysis / E.M. Suuberg, W.A. Peters, J.B. Howard // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* №17. - 1978. - P. 37-46;
 97. Al-Ayed, O.S. Kinetic modeling of liquid generation from oil shale in fixed bed retort / O.S. Al-Ayed, M.R. Suliman, N.A. Rahman // *Appl. Energy*. №87. - 2010. - P. 2273-2277;
 98. Lille, Ü. Molecular model of Estonian kukersite kerogen evaluated by C MAS NMR spectra / Ü. Lille, I. Heinmaa, T. Pehk // *Fuel* №82. - 2003. - P. 799-804;
 99. Каширский, В.Г. Термическая переработка горючих сланцев и их энерготехнологическое использование / В.Г. Каширский // *СГТУ (Саратов)*. - 2001. – С. 64;
 100. Губергриц, М.Я. Термическое разложение и энерготехнологическое использование горючих сланцев / М.Я. Губергриц, И.И. Рохтла, А.С. Смирнов, Б.И. Тягунов, В.И. Чикул, А.А. Эленурм // *Химия твердого топлива*. - №3. – 1977. – С. 164-169;
 101. Тикма, Л. Влияние содержания органического вещества на выход термобитума из прибалтийского сланца-кукерсита / Л. Тикма, Ю. Соколова,

- Н. Винк // Химия твердого топлива. - 2010. - № 2. - С. 25-30;
102. Сидорович, Я.И. К вопросу о взаимодействии керогена и минерального вещества горючих сланцев / Я.И. Сидорович // Горючие сланцы.- 1984. - № 1/2. - С. 171-174;
103. Высоцкая, В.В. Влияние минерального субстрата на выход и состав продуктов полукоксования горючего сланца Туровского месторождения Белорусской ССР / В.В. Высоцкая, К.Э. Уров, Ю.И. Горький, З.К. Лукьянова // Oil shale - 1985 - № 2/4. - С. 409-416;
104. Горький, Ю.И. Влияние минеральной части горючих сланцев Туровского месторождения Белорусской ССР на выход и состав продуктов их термического разложения / Ю.И. Горький, З.К. Лукьянова, Г.И. Морзак, Е.Д. Чекмарева // Oil shale - 1987 - № 4/1. - С. 36-43;
105. Уров, К.Э. Влияние глинистой породы на выход и состав продуктов полукоксования сланца-кукерсита / К.Э. Уров, В.В. Высоцкая // Oil shale - 1987 - № 4/2 - С. 170-175;
106. Гринчак, М.Б. Зависимость выхода смолы полукоксования из горючих сланцев от состава их керогена и минеральной части / М.Б. Гринчак, И.Р. Кирьянен, К.Э. Уров // Oil shale - 1987 - № 4/3. - С. 252-256;
107. Сумберг, А. Влияние кварца на выход и состав продуктов полукоксования кукерсита / А. Сумберг, К. Уров. // Oil shale - 1991 - № 8/1. - С. 13-18;
108. Высоцкая, В.В. Влияние каолинита на выход и состав продуктов полукоксования кукерсита / В.В. Высоцкая, К.Э. Уров // Oil shale - 1991 - № 8/3. - С. 249-257;
109. Уров, К.Э. Влияние галлуазита на термическое разложение керогена кукерсита / К.Э. Уров, В.В. Высоцкая // Oil shale - 1991 - № 8/4. - С. 333-337;
110. Vysotskaya, V. Influence of the dispersion degree of mineral additives on the yield and composition of kukersite shale semicoking products / V. Vysotskaya, K. Urov. // Oil shale - 1997 - № 14/4. - P. 591-598;
111. Niu, M. Yield and characteristics of shale oil from the retorting of oil shale and fine oil-shale ash mixtures / M. Niu, S. Wang, X. Han, X. Jiang // Applied Energy.

- №111. - 2013. - Р. 234–239;
112. Петухов, А.Ф. Исследование каталитического крекинга парогазовых продуктов полукоксования эстонских горючих сланцев / Автореферат дис. на соиск. учен. степ. к. т. н., Таллинн. - 1953. - С. 23;
 113. Иорудас, К.А. Вторичные реакции процесса термодеструкции карбонатсодержащих топлив твердым теплоносителем / К.А. Иорудас // ХТТ - 1996. - №6. - С. 51-56.
 114. Ефимов, В.М. О влияние различных факторов на физико-химические свойства сланцевых смол / В.М. Ефимов // Процессы переработки и продукты термического разложения горючих сланцев. Валгус (Таллинн). - 1975. - С. 107-122;
 115. Эленурм, А. Некоторые вопросы оптимизации переработки сланца на агрегатах с твердым теплоносителем / А. Эленурм, Г. Лаус, М. Губергриц // Горючие сланцы. - 1971. - №2. - С. 16-22;
 116. Аронович, Ю.В. Исследование протекающих при полукоксовании мелкозернистого сланца и пиролиза жидких продуктов процессов в контакте с зольным теплоносителем / Ю.В. Аронович и др. // Тр. НИИ сланцев (Таллинн). - 1974;
 117. G. Gerasimov, E. Volkov, Modeling study of oil shale pyrolysis in rotary drum reactor by solid heat carrier, Fuel Process. Technol. - 2015. - №139. - Р. 108-116;
 118. Urov, K. Characteristics of oil shales and shale-like rocks of known deposits and outcrops / K. Urov, A. Sumberg // Oil shale - 1999 - №16 / 3 (special). - Р. 65;
 119. Назаренко, М.Ю. Исследование продуктов пиролиза горючих сланцев / М.Ю. Назаренко, Н.К. Кондрашева, С.Н. Салтыкова // Кокс и химия - 2015 -№4 - С. 38-42;
 120. Yefimov, V. Oil shale processing in Estonia and Russia / V. Yefimov // Oil shale - 2000 - №17 / 4 - Р. 367-385;
 121. Киреев, В.А. Курс химии. Ч. II Специальная. / В.А. Киреев, К.С. Ватулян, П.Р. Таубе, К.И. Филиппова, М.Ю. Финогенов, М.И. Хигерович // Высшая школа (Москва). - 1975 - С. 248;

122. Отс, А.А. Процессы в парогенераторах при сжигании сланцев и Канско-Ачинских углей / А.А. Отс // Энергия (Москва). - 1977 - С. 312;