

Тема 9.

Технологии термической переработки сланца

9.1. Терминология

К процессам термической переработки твердого топлива, в том числе и горючих сланцев, обычно относят полукоксование (сухую перегонку, швелевание), коксование и газификацию.

Для обозначения низкотемпературной (до 500-550°C) переработки наиболее приемлем термин «полукоксование». Содержание этого термина подразумевает его употребление и в научной (непроизводственной) сфере. Например, именно его целесообразно использовать, когда характеризуют выход первичной смолы (суммарного жидкого пиролизата) из сланца в стандартной лабораторной (алюминиевой) реторте (в иностранной литературе этот метод называют «по Фишеру»).

Агрегаты термической переработки сланцев – это промышленные печи (реторты) с внутренним и внешним подводом тепла (обогревом) для крупного (крупнокускового, крупномерного) и мелкого сланца (мелочи). В состав одной промышленной установки может входить несколько однотипных агрегатов или технологических ниток.

Название всех прежних и эксплуатируемых ныне агрегатов термической переработки никак нельзя считать удачными. Однозначно именуется только «туннельная печь» (агрегаты со смешанным обогревом) и «горизонтальная вращающаяся реторта Дэвидсона» (агрегат с внешним обогревом). Несколько громоздкие, но зато адекватные содержанию названия имеют агрегаты для переработки мелкозернистого сланца-«установка (устройство) с твёрдым теплоносителем» (УТТ) и «установка полукоксования с псевдоожиженным слоем» (процесс КС).

Иначе обстоит дело с наиболее распространённым названием основного агрегата по переработке сланца- «сланцевый (газо)генератор». В литературе встречаются также следующие названия: «сланцеперегонный генератор», «шахтный генератор», «сланцевый генератор (смолы)», «шахтная печь», «вертикальный ретортный генератор», «сланцеперегонная вертикальная печь» и др. В производстве его называют просто «генератор». Название «газогенератор» применительно к этому агрегату является неверным. Это название – чисто традиционное, которое обусловлено сходством первых промышленных агрегатов с аппаратами для газификации твердого топлива. Любой альтернативный вариант – «сланцеперегонный генератор», «генератор смолы», «смологенератор», «генератор полукоксования», «вертикальная установка

полукоксования», «шпель-генератор», «шахтный генератор» ит.п.более точен. По мнению авторов наиболее точно отражающий назначение этого агрегата является термин «сланцевый генератор (смолы)».

Ныне существуют сланцевые генераторы с поперечным потоком (поперечно продуваемым слоем)теплоносителя, с центральным вводов (газового) теплоносителя, С радиально-поперечным потоком (генераторы с кольцевой камерой полукоксования , точнее – с кольцевым сечением камеры). В зависимости от использования полукокса различают агрегаты с частичной его газификацией и без газификации. Все эти агрегаты можно применять при энерготехнологической схеме полукоксования сланца (крупнокускового или мелкого), чтобы наиболее полно использовать энергетический и химический потенциал сырья. В качестве целевого продукта получают сланцевую смолу, а очищенный газ утилизируют на энергоустановках.

Мощность агрегата или всей установки (станции) (обычно суточную или годовую) приводят двояко: по сланцу или по вырабатываемой смоле. В первом случае говорят о пропускной способности, во втором – о производительности.

Эффективность процесса обычно характеризуется химическим, термическим или энергетическим (общим) КПД. Первый равен отношению потенциальной теплоты в полезных продуктах к теплоте сгорания исходного сланца. При определении второго учитывается и расход тепла непосредственно на ведение технологического процесса. Энергетический КПД учитывает также эквивалентные затраты электроэнергии и пара, то есть характеризует эффективность использования всего тепла.

Важным показателем процесса является удельный выход первичной (или сырой смолы) на рабочий сланец, а также относительный выход смолы – от её лабораторного выхода (то есть в сравнении с потенциалом). Эффективность процесса характеризует и содержание остаточного углерода в коксозольном остатке.



Полукоксование горючих сланцев

Под полукоксованием понимают нагревание твердого топлива без доступа воздуха. При этом органическое вещество топлива разделяется на парообразные углеводороды, способные при охлаждении конденсироваться в смолу, и на газообразные неконденсирующиеся соединения. Кроме того, образуется вода и получается полукокс. В технической литературе приводятся разные температуры полукоксования (450-500, 500-600⁰С), которые размещаются в интервале 450-700⁰С. Поскольку сланцевые полукокс и кокс являются не целевыми продуктами, а отходами производства, то

четкое разграничение этих понятий не имеет существенного значения. С учетом особенностей поведения сланца при термическом разложении будем считать процессом полукоксования нагревание без доступа воздуха при температурах 450-550⁰С.

Полукокк образуется в газогенераторах и установках с твердым теплоносителем.



Коксование горючих сланцев

Коксованием твердого топлива принято называть нагревание без доступа воздуха при температурах выше 700⁰С. Коксование сланца происходит в камерной печи, предназначенной для получения газа. Сланцевый кокс из-за высокого содержания минерального вещества находит весьма ограниченное применение (лишь в производстве цемента и ваты), основная масса вывозится в отвал.

Продукты полукоксования называются в отличие от продуктов коксования первичными, так как они меньше изменяются в процессе термического разложения сланца. С ростом температуры этих изменений становится больше. Часть жидких углеводородов – смолы - разлагается, причем не только увеличивается выход газа, но и меняется его состав. В газе становится больше водорода, оксида углерода и легких углеводородов, являющихся конечными продуктами разложения более тяжелых углеводородов. Самыми устойчивыми к воздействию высоких температур (700-800⁰С и выше) являются метан, этан – наиболее легкие углеводороды. Чем выше температура переработки сланца, тем больше можно обнаружить в газе метана и этилена. При мягких условиях полукоксования в газе относительно меньше метана, этилена и больше пропана, бутана, бутилена.

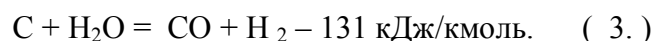
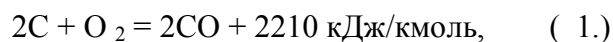
Целевой продукт процесса полукоксования – смола, глубокое разложение углеводородов здесь нежелательно. При полукоксовании необходимо избегать высоких температур или, по крайней мере, сократить время пребывания сланца и продуктов термического разложения в зоне высоких температур.



Газификация горючих сланцев

Под газификацией твердого топлива понимают превращение органического вещества топлива с помощью газифицирующих агентов в газ (смесь газов). В качестве газифицирующих агентов применяют обычно воздух, кислород, водяной пар и диоксид углерода.

Газификация самого сланца промышленного применения не нашла. Зато немалое практическое значение имеет газификация сланцевого полукокса, содержащего до 15% углерода. При подаче в слой раскаленного полукокса паровоздушной смеси углерод вступает в реакции газификации:



Реакция (1), протекающая в условиях недостатка кислорода, - основная реакция газификации сланцевого полукокса. В результате ее в газификаторе получается оксид углерода (угарный газ), относящийся к горючим компонентам генераторного газа.

Реакция (2), имеющая также большое значение, протекает при достаточном содержании кислорода; она идет в тех участках слоя полукокса, которые находятся вблизи мест подвода воздуха или паровоздушной смеси. В результате реакции (2) выделяется относительно больше тепла, но получается диоксид углерода – негорючий (балластный) компонент генераторного газа.

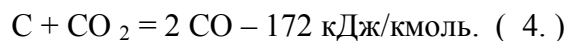
Газификация – это обычные реакции неполного (1) и полного (2) сгорания топлива. А горение сопровождается, как известно, выделением тепла.

Знак плюс перед цифрами в уравнениях реакции означает, что реакция экзотермическая, то есть идет с выделением тепла, а знак минус – что реакция эндотермическая, то есть с поглощением тепла.

Тепловой эффект реакции выражается обычно в килоджоулях в расчете на киломоль исходного вещества – в данном случае углерода:

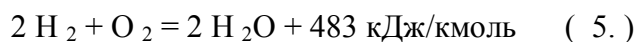
Реакция (3) относится к эндотермическим. Для ее протекания необходима температура примерно 1000°C . Исследованиями состава газа из газификатора показано, что в современных сланцевых газогенераторах разложение водяного пара углеродом горячего полукокса происходит в малом количестве.

В условиях отсутствия кислорода с углеродом полукокса может реагировать и диоксид углерода:



Реакция (4) протекает и в случае применения для газификации полукокса горячего дымового газа, состоящего в основном из диоксида углерода. Как видно по уравнению (4), эта реакция эндотермическая, значит, может идти лишь с подводом тепла извне.

Органическое вещество полукокса содержит, помимо углерода, также немного водорода. Под действием кислорода паровоздушного дутья водород сгорает:



В результате реакции (5) образуется водяной пар и выделяется относительно много тепла.

В силу специфических особенностей сланцевого полукокса процесс его газификации имеет ряд существенных отличий от классических.

Таковыми особенностями сланцевого полукокса являются.

1. Малое содержание углерода, составляющее, как правило, всего 6—7%. Такая высокая зольность топлива обуславливает малую скорость газификации углерода вследствие медленной диффузии кислорода к центру куска.

2. Низкая температура плавления золы. Это обстоятельство вынуждает вести процесс при температурах не выше 1000° С. Для снижения температуры необходимо уменьшение концентрации кислорода в дутье, для чего к воздуху добавляется водяной пар.

В этих условиях протекание реакции газификации углерода (т. е. образование СО и Н₂) должно быть ограничено. Горючие компоненты генераторного газа образуются, главным образом при полукоксовании сланца, а также, частично, при термическом разложении органической массы полукокса в газификаторе. Процессы же газификации играют незначительную роль, и газификатор по существу представляет собой топку для сжигания полукокса.

3. Малая механическая прочность полукокса. Прочность сланцевого кокса в десятки раз меньше, чем у исходного сланца, что в условиях промышленной переработки ведет к его повышенному истиранию и пылеобразованию. Накопление мелочи в газификаторе вызывает повышенное гидравлическое сопротивление генератора и унос пыли с дутьем.

4. Высокое содержание карбонатов. Полукокк содержит около 90% минеральной части, в том числе 20% двуокиси углерода. Около 75% карбонатов подвергается в газификаторе разложению, что требует значительных затрат тепла и находит соответствующее отражение в составе генераторного газа.

Таким образом, малое содержание органического вещества в полукоксе, низкая температура плавления золы и пылеобразование служат серьезной помехой для

интенсификации работы газификатора и, следовательно, всего генератора в целом. Именно в газификаторе особенно часто наблюдаются явления шлакования, застоя топлива, механические неполадки и т. д. Поэтому в некоторых случаях целесообразно вообще отказаться от газификации и сжигания полукокса и использовать лишь его физическое тепло. Для этого вместо паро-воздушной смеси через дутьевую головку подается обратный генераторный газ для охлаждения полукокса. Шлакование топлива вследствие более мягкого температурного режима при этом не наблюдается, а меньшая напряженность газового потока и отсутствие золы приводит к снижению уноса пыли. Недостатком схемы является то, что она не предусматривает использования органического вещества полукокса.

9.2 Технология переработки горючих сланцев

9.2.1. Шахтные печи

Наибольшее распространение получили аппараты шахтного типа, в которых теплообменные камеры выполнены в виде вертикальной шахты прямоугольного, круглого либо кольцевого сечения. Движение материала в плотном слое обеспечивается выпускными устройствами различных типов. Материал движется под действием гравитационных сил. Направление движения компонентов преимущественно противоточное либо перекрёстное, прямоток используется значительно реже. Шахтные печи имеют ряд преимуществ по сравнению с вращающимися. К таким преимуществам относят непрерывность, высокую интенсивность процесса и более полное использование тепла. Это обеспечивает их широкое применение в различных технологических процессах.

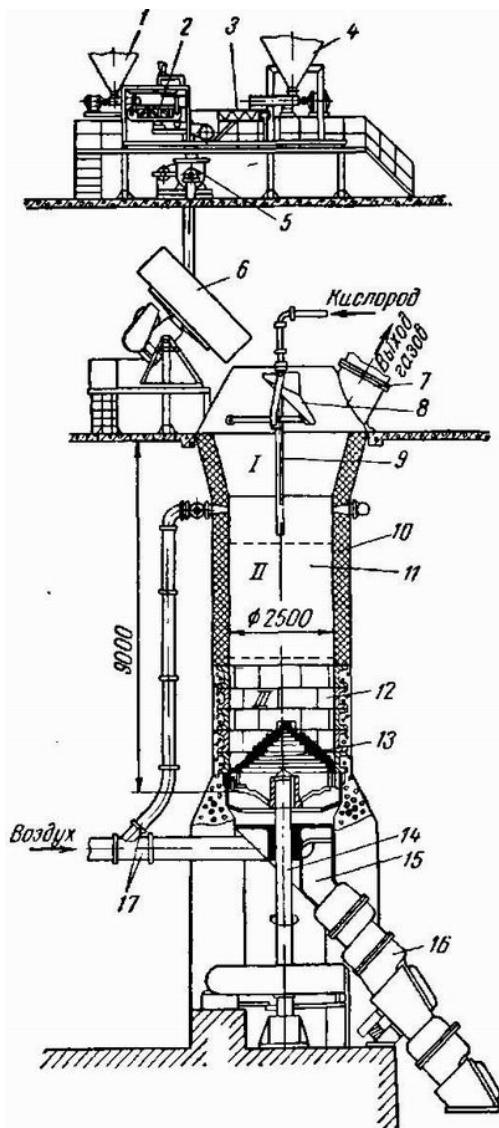


Рис. 9.1. Схема установки обжига клинкера в шахтной печи

/. //, /// зоны; / – бункер угля, 2 и 3 – питатели, 4 – бункер сырьевой муки, 5 – смесительный шнек, 6 – гранулятор, 7 – газоход, в – загрузочный желоб, 9 – труба подачи кислорода, 10 – футеровка, 11 – шахта печи, 12 – чугунные кольца, 13 – разгрузочная решетка, 14 – приводной вал, 15 – разгрузочная течка, 16 – затвор, 17 – воздухопроводы <http://rus-cement.ru/proizvodstvo-zzementa/shakhtnye-pechi/>

Установка для обжига клинкера в шахтной печи (рис.) состоит из гранулятора 6 и непосредственно шахтной печи. Дробленый уголь из бункера 1 и сырьевая мука из бункера 4 питателями 2 и 3 подаются в смесительный шнек 5, а затем в гранулятор 6.

Полученные **гранулы** поступают в воронку загрузочного желоба 8, вращающегося вокруг вертикальной оси и равномерно распределяющего гранулы по сечению шахты 11 печи. Шахта в верхней части футерована огнеупорным кирпичом 10, а в нижней части – **чугунными кольцами** 12.

Шахта может быть условно разделена на три зоны: зону подогрева и кальцинирования (I); зону спекания (II) и зону охлаждения (III). Гранулированный материал равномерно загружается с верху шахты и постепенно проходит все три зоны.

В зоне I он высушивается, подогревается до температуры 1200–1300° С и кальцинируется, т.е. происходит разложение $CaCO_3$ на CaO и CO_2 . В зоне II он спекается при температуре от 1300 до 1450° С, а на протяжении зоны III полученный

клинкер охлаждается холодным воздухом, подаваемым мощным дутьевым вентилятором по воздуховоду 17.

Воздух, отбирая тепло от клинкера, нагревается и в подогретом виде поступает в зону обжига. Образующиеся в этой зоне дымовые газы, удаляются по газоходу 7 дымососом и после очистки их от пыли в фильтре выбрасываются в атмосферу.

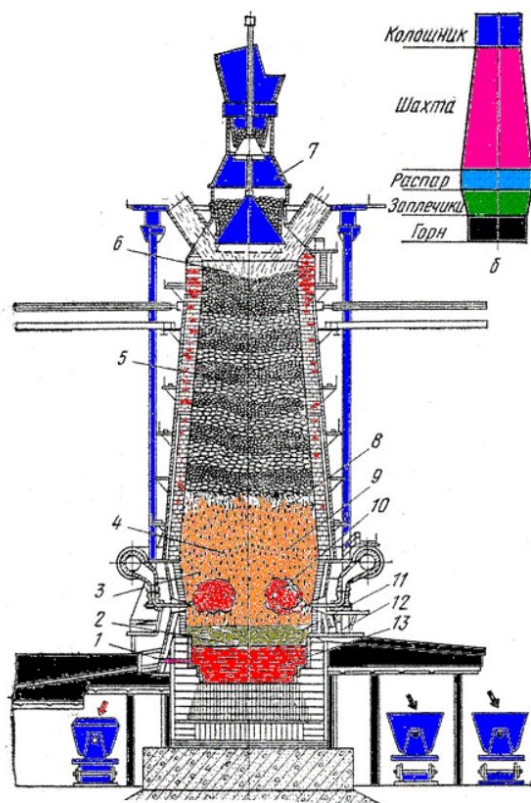


Рис 9.2 Устройство доменной печи

1-чугунная летка; 2-шлаковая летка; 3-фурменный прибор; 4-лещадь; 5-чугуновоз; 6-шлаковозы; 7-газоотводы; 8-засыпное устройство; 9-фундамент; 10-воздухопривод дутья

Доменная печь (рис.) имеет стальной кожух, выложенный огнеупорным кирпичом. Рабочее пространство печи включает колошник, шахту, распар, заплевки, горн, лещадь 4

В верхней части колошника находится засыпной аппарат 8, через который в печь загружают шихту. При нагревании шихты за счет горения кокса, которое обеспечивает вдуваемый в горн горячий воздух, в печи идут сложные физико-химические процессы, и шихта постепенно опускается навстречу поднимающимся горячим газам. В результате взаимодействия компонентов шихты и газов в нижней части печи, горне, образуются два несмешивающихся жидких слоя – чугун и шлак. Полезная высота доменной печи (H) достигает 35 м, а полезный объем – 2000...5000 м³. В верхней части горна находятся фурменные устройства 3, через которые в печь под давлением подается обогащенный кислородом воздух при температуре 900-1200°С.

Воздух поступает из воздухонагревателя, внутри которого имеются камера сгорания и насадка из огнеупорного кирпича, в которой имеются вертикальные каналы. В камеру сгорания к горелке подается очищенный доменный газ, который, сгорая, образует горячие газы. Проходя через насадку, газы нагревают ее и удаляются через дымовую трубу. Через насадку пропускается воздух, он нагревается до указанной температуры и поступает к фурменному устройству, а оттуда через фурмы – в рабочее пространство печи. После охлаждения насадок нагреватели переключаются.

В связи с высокой объёмной концентрацией твёрдой фазы ($\beta=0,55/0,65$) аппараты с плотным продуваемым слоем обладают рядом принципиальных особенностей. Их высокая тепловая эффективность достигается только при равномерном распределении компонентов по сечению. Наличие неравномерностей, которые особенно велики в промышленных аппаратах большой производительности, существенно ухудшает показатели. Равномерное распределение скоростей газа и насадки и соотношения их водяных эквивалентов имеет место при следующих условиях:

- 1) одинаковых по сечению толщине и порозности слоя (что обеспечивает одинаковое гидравлическое сопротивление);
- 2) равномерном подводе и отводе газов;
- 3) равномерном выпуске насадки по всему сечению;
- 4) равномерном распределении фракций по сечению (при полидисперсной насадке).

В этих условиях при противотоке выходные температуры газов и материала также одинаковы по сечению, а тепловая эффективность максимальна. Согласно результатам расчётов такой же результат достигается и при неравномерных, но подобных друг другу профилях скоростей газов и насадки.

9.2.2 Термическая переработка сланца в газогенераторах

Основной целью переработки сланца в генераторах является не производство газа, а получение смолы, и основным процессом — не газификация, а полукоксование сланца.

Разработка конструкций аппаратов для полукоксования началось ещё в первой половине XIX века, продолжалась до середины 40-х годов XX в., затем на 15-20 лет практически приостановилась и вновь на новом уровне продолжается уже в течении последних десятилетий.

Практически до конца XX века основными установками для переработки сланца-кукерсита в Эстонии являлись генераторные станции. Они представляют собой комплексы параллельно работающих на общую конденсационную систему сланцевых генераторов, в которых происходит полукоксование сланца. Продукты полукоксования улавливаются в конденсационной системе в виде различных фракций сланцевых смол. Первоначально для полукоксования использовались различные вертикальные и наклонные металлические камеры (реторты) с внутренним (рис. 1.2) и внешним обогревом, а также туннельные и камерные печи.

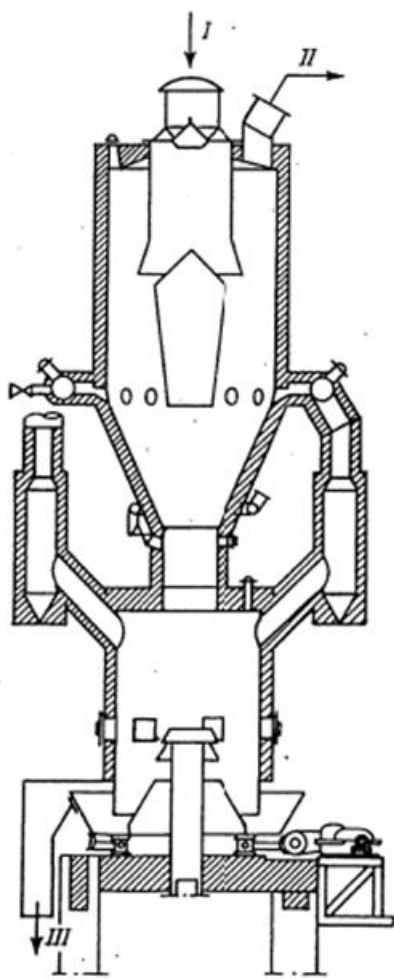


Рис. Схема генератора «Пинч» с принудительным паровоздушным дутьём.

I- Сланец, II-Парогазовая смесь, III- коксозольный остаток.

Для переработки кукерситов немецкой фирмой «Ю. Пинч» в 1921 году была сооружена вертикальная реторта производительностью 7 тонн сланца в сутки. В 1921-1924 года в Кохтла-Ярве строится цех с шестью генераторами производительностью 200 тонн сланца в сутки. Опытно-промышленный газогенератор пропускной способностью 100 т сланца в сутки впервые был спроектирован и построен на заводе в Кохтла-Ярве фирмой «Ю. Пинч» в 1943-1944 гг. В дальнейшем появлялись

различные газогенераторы (ГГС-2, ГГС3, ГГС4, ГГС5, ГГС6), отличающиеся своим строением, а также пропускной способностью сланца.

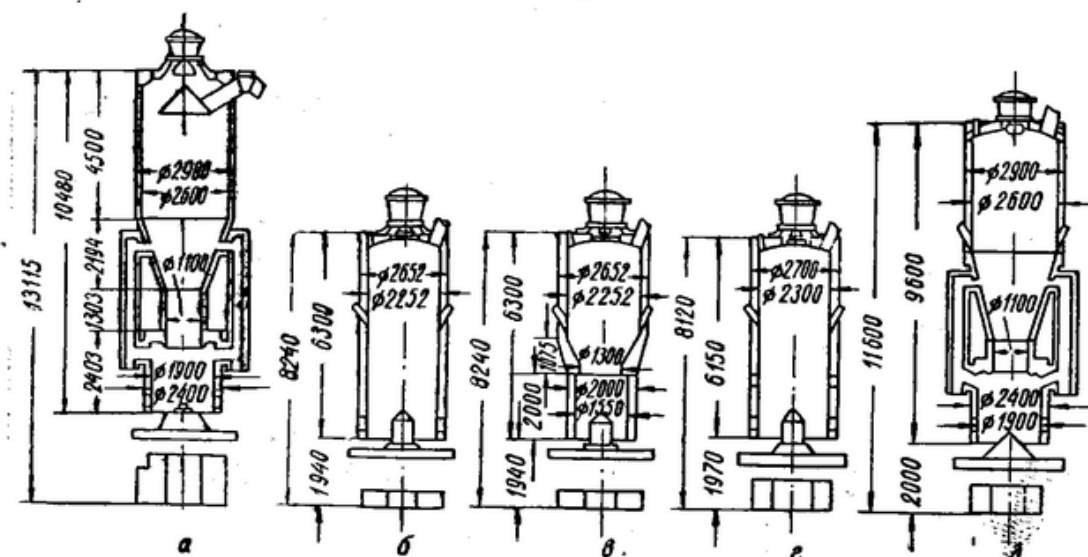
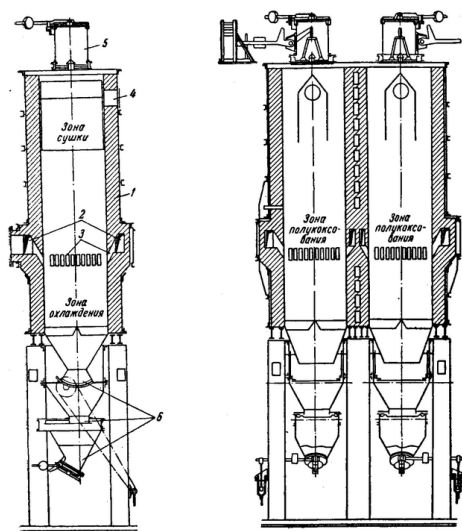


Рис.9.3. Газогенераторы различных систем производительностью по сланцу 35 - 45 т / сутки . а - системы Пинча конструкции 1924 г. . б - цилиндрический , конструкции 1936 г. . в - цилиндрический , реконструированный в 1942 г. . г - цилиндрический , конструкции 1938 г. . д - системы Пинча. из книги Барцевский М.М. Справочник по переработке горючих сланцев.



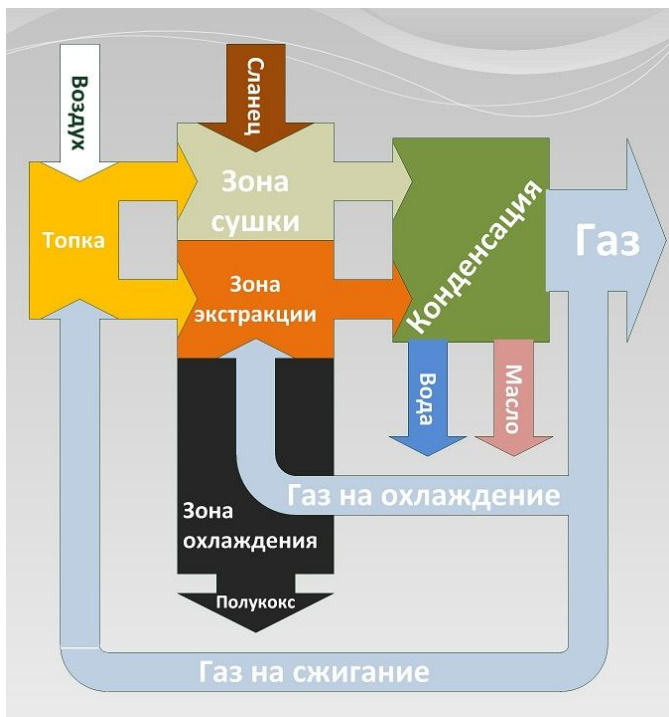
Все газогенераторы представляют собой цилиндрическую вертикальную печь, разделенную по высоте на две зоны. В верхней зоне происходит сушка и полукоксование сланца, в нижней — газификация и сжигание полукокса. Таким образом, в печи одновременно идут два совершенно разных процесса, требующие разных условий для их нормального течения.

Напряженности сечений, температура, состав твердой и газовой фазы и т. д. в шахтах полукоксования и газификации отличны друг от друга, что требует:

во-первых, разного конструктивного решения этих зон,

во-вторых, четкого технологического отграничения одной зоны от другой.

Сочетание двух разнородных процессов в одном аппарате страдает рядом недостатков.



Шахта газификации отделена в технологическом отношении от шахты полукочкования, но не изолирована от нее. Между обеими зонами происходит интенсивный массо- и теплообмен. В частности, физическое тепло газа, получаемого при газификации полукочка, используется для нагрева сланца в зоне полукочкования. Поскольку сланец получает тепло непосредственно от газа,

температура, состав и способ распределения газового теплоносителя имеют первостепенное значение для рациональной организации процесса полукочкования. Поэтому важнейшей в технологическом отношении частью шахты полукочкования является узел приготовления и распределения газового теплоносителя. Этот узел выполняет следующие функции.

- Подведение в зону полукочкования дополнительного тепла. Для сушки и разложения сланца требуется около 540 ккал/кг, а при газификации полукочка получается всего 220 ккал/кг сланца. Поэтому в шахте полукочкования сжигается некоторое количество подводимого извне генераторного газа.
- Охлаждение и регулирование температуры теплоносителя. Температура газа на выходе из газификатора составляет примерно 900—1000°С, тогда как максимальная температура теплоносителя в зоне полукочкования не должна быть выше 700—800° С. Поэтому к горячим дымовым газам подмешивается регулируемое количество холодного генераторного газа.
- Снижение содержания кислорода в теплоносителе. Вследствие нарушений нормальной работы газификатора содержание кислорода в отходящем из него газе может достигать в отдельных случаях 10% и выше. Высокие локальные концентрации кислорода в теплоносителе вызывают горение и спекание сланца, в швельшахте, нарушение нормального схода топлива и снижение выхода смолы. Благодаря избытку обратного газа в узле приготовления теплоносителя, происходит «дожигание» кислорода, в результате чего содержание его в газе сжигается до 1 %.

- Усреднение температуры и состава теплоносителя. Вследствие неравномерности работы отдельных участков газификатора («перекосы»), температура газа на выходе из него в разных точках горизонтального сечения может заметно различаться. В узле приготовления теплоносителя происходит перемешивание всех газовых потоков и выравнивание температуры.
- Осаждение пыли из теплоносителя. Узел приготовления теплоносителя представляет собой полую камеру относительно большого сечения, скорости газа в которой невелики. Благодаря этому происходит оседание большей части увлеченной из газификатора пыли, что имеет большое значение для качества смолы.
- Равномерное распределение теплоносителя в слое топлива.

Характерные свойства сланца-кукерсита, а именно, способность к битуминизации при медленном нагревании в интервале температур 320-380⁰С, высокое содержание легкоплавкой золы, наличие карбонатов, на разложение которых расходуется значительное количество тепла, переход до 65 % органической массы керогена в жидкие продукты, обуславливают специфическую технологию переработки горючего сланца.

Основным технологическим агрегатом по термической переработке сланца в Эстонии принят газогенератор (сланцевый генератор смолы).

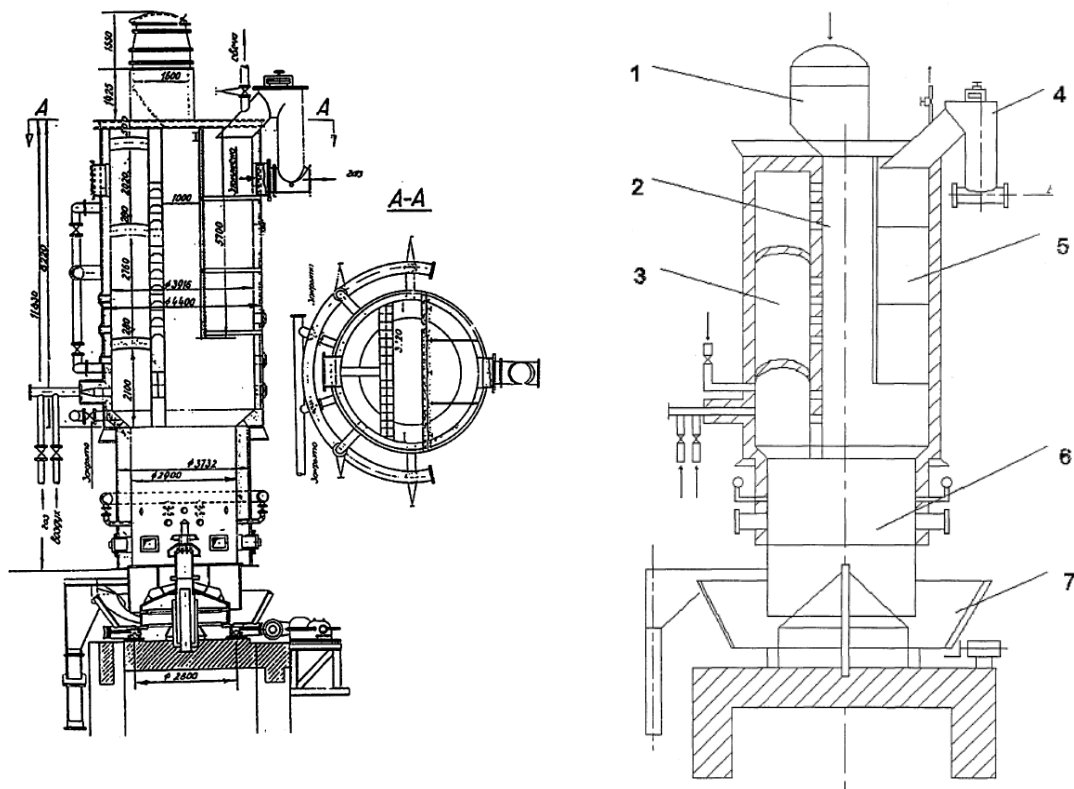
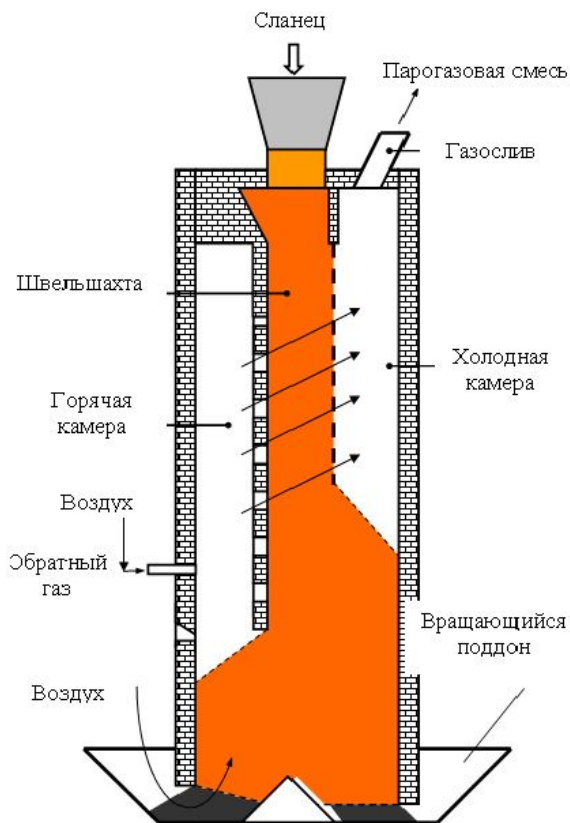


Рис 9.4. Схема газогенератора с поперечным потоком теплоносителя.

1 - загрузочная коробка; 2 - шахта полукоксования; 3 - горячая камера; 4 - газослив; 5 - холодная камера; 6 - зона охлаждения; 7 - разгрузочное устройство; А - газ - теплоноситель; В - сланец; С - летучие продукты разложения угля; В - полукокс.



Газогенератор имеет цилиндрический корпус, изготовленный из листовой стали - имеющий внутри футеровку из полукислого кирпича.

В верхней части газогенератора имеется газослив, через который отводится парогазовая смесь из газогенератора в барильет. Со стороны газослива в генераторе имеется металлическая решетка, которая образует так называемую "холодную" камеру, служащую для равномерного отсоса парогазовой смеси через слой сланца. С

противоположной стороны имеется стенка из шамотного кирпича с отверстиями для прохода теплоносителя. Стенка образует так называемую горячую камеру или камеру для приготовления и распределения теплоносителя, где происходит горение обратного газа.

Сланец движется непрерывно сверху вниз, а горячий теплоноситель из камеры приготовления теплоносителя движется поперечным потоком через слой сланца.

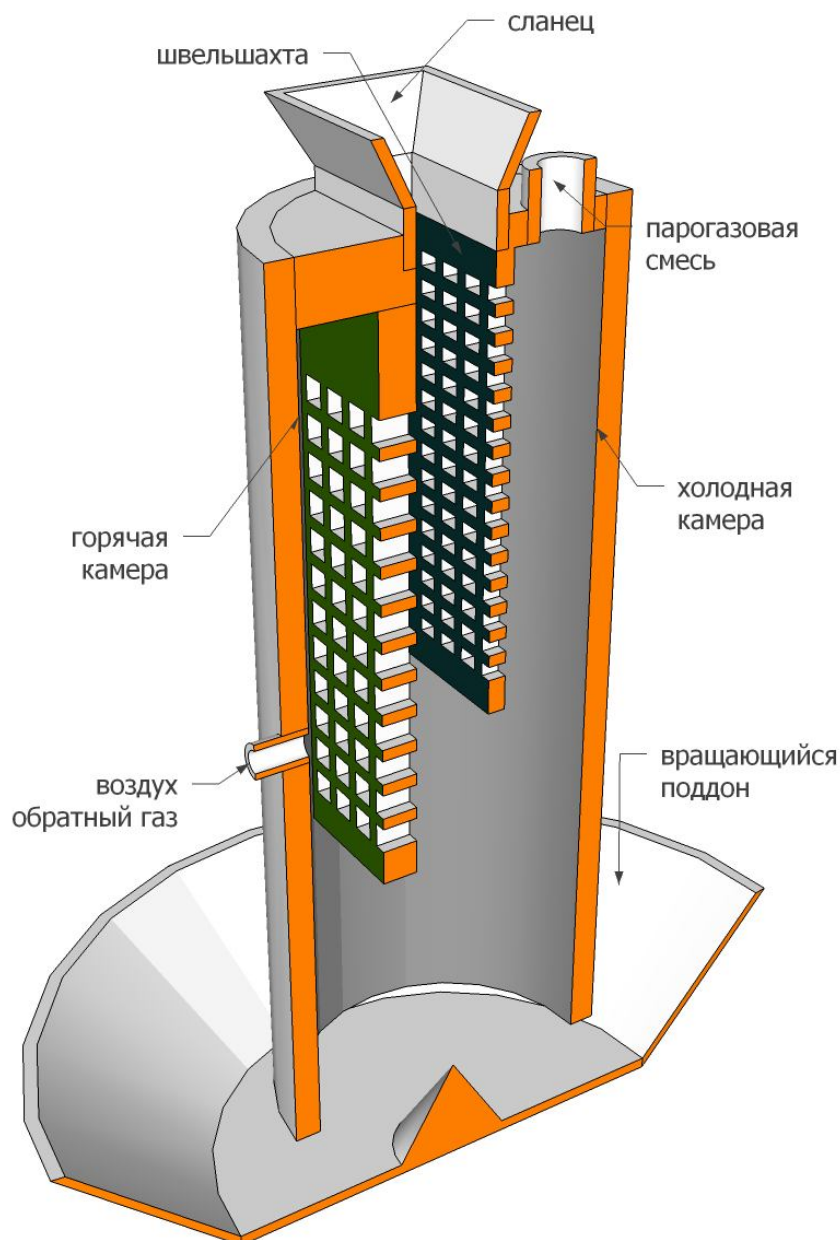


Рис. 9.5 Объемная модель 200-тонного генератора

Парогазовая смесь выходит из генератора через газослив с температурой 170°C - 300°C в бариллет.

По характеру процесса газогенератор разделяется на две части:

- верхняя часть- шахта полукоксования

- нижняя часть- газификатор.

Сланец загружается в верхнюю часть газогенератора, где температура 170° - 300° С. При этом происходит интенсивная сушка сланца. Дальнейшее повышение температуры начинается после испарения гигроскопической влаги, находящейся в порах сланца. По мере движения вниз и повышения температуры начинается термическое разложение органического вещества сланца (керогена).

Интенсивнее всего процесс разложения происходит при температуре 360° - 420° С, с максимальным выделением паров смолы и газа. Во избежание спекания полукокса требуется, чтобы процесс швелования происходил достаточно быстро.

Процесс полукоксования считается законченным при температуре полукокса 500° С. До этой температуры все летучие продукты (газ, пары смолы и вода) в основном выделяются. Тепло для процесса получается от сжигания полукокса в газификаторе и дополнительно от сжигания генераторного (обратного) газа в горячей камере.

Во избежание потерь смолы, входящей в слой топлива теплоноситель, должен быть свободным от кислорода и иметь температуру не выше 950° С. Горение осуществляется в условиях недостатка воздуха. Подачу обратного газа в горячую камеру регулируют. Подсос воздуха для горения полукокса в газификаторе и генераторного обратного газа в горячей камере, вследствие разрежения в газогенераторе, происходит через нижнюю часть газификатора и открытые лючки подачи воздуха на втором этаже.

Полукокк из швельшахты с температурой 600° - 700° С поступает в газификатор. В нижней части газификатора (генератора) кокс, встречаясь с подсасываемым воздухом, горит. При этом образуется большое количество углекислого и угарного газов с температурой до 1000° С. Температуру в газификаторе нельзя допускать выше 1050° С, так как зола сланца сплавляется при температуре 1100° С, образуя шлак.

Для тушения горячей золы перед выгрузкой и для уменьшения подсоса воздуха снизу, в нижнюю часть газификатора и на поддон генератора подается обессмоленная вода. При падении давления на линии обессмоленной воды есть возможность подачи оборотной воды. При полном отключении подачи обессмоленной воды имеется возможность перевода линии орошения поддонов на полное обратное водоснабжение.

Образующийся при увлажнении золы водяной пар подсасывается вместе с воздухом в генератор, снижая температуру горения кокса, а, проходя в верхнюю часть газификатора через раскаленный кокс, частично разлагается .

Продукт горения кокса – углекислый газ (CO_2), проходя в верхней части газификатора через раскаленный кокс (800° С), восстанавливается частично до угарного газа

Поэтому нижняя часть газификатора называется зоной горения, а верхняя – зоной восстановления. Газогенератор по конструкции можно отнести к шахтным печам.

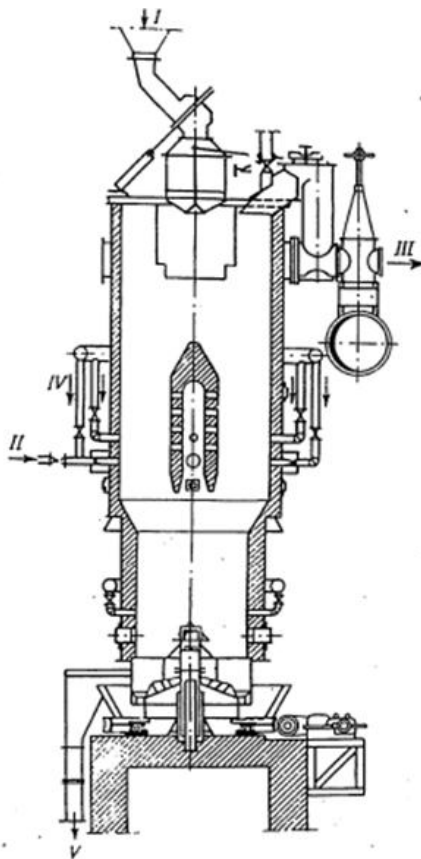
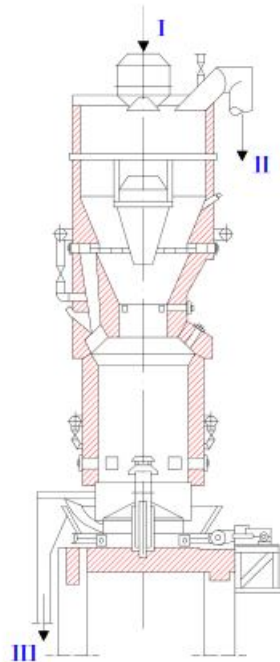


Схема генератора с центральным вводом теплоносителя:
 I – сланец; II – воздух; III – парогазовая смесь; IV – газ; V – зольный остаток.



Г

Рис. 9.6. Генераторы с центральным вводом теплоносителя

В центральную часть швельшахты генератора ЦВТ встроена топка 5, в которой

происходит приготовление и распределение теплоносителя. Топка выложена из шамотного кирпича и имеет 3—4 ряда дюз. Газ выходит из топки через дюзы и движется противотоком по отношению к сланцу вверх, к газосливу.

На равномерность распределения газа по сечению генератора некоторое влияние оказывает форма поверхности слоя. Для выравнивания поверхности и устранения сегрегации сланца по крупности при его засыпке сверху генератора устанавливают загрузочную юбку 2.

Нижняя часть генераторов ЦВТ и ППТ устроена одинаково.

Генераторы обоих типов являются достаточно совершенными агрегатами и обладают близкими техническими показателями. **Однако генераторы ППТ имеют все же некоторые преимущества**, важнейшие из которых:

- равномерность распределения газового потока в слое топлива, что обеспечивает большую производительность и более высокий выход смолы, чем у генераторов ЦВТ;

- малое гидравлическое сопротивление швельшахты, что создает резервы увеличения производительности генератора и обеспечивает возможность успешной переработки мелкокускового сланца;
- равномерный сход топлива в швельшахте;
- более простое обслуживание.

Генераторы с поперечным потоком еще далеко не исчерпали своих возможностей и могут быть значительно усовершенствованы.

К недостаткам генератора ППТ следует отнести односторонний прогрев сланца как в швельшахте, так и в газификаторе, плохую фильтрующую способность тонкого слоя топлива, в результате чего увеличивается унос пыли, и недостаточное использование объема швельшахты.

9.2.3. Технологические показатели генераторного процесса

Регулирование этих параметров необходимо и достаточно для поддержания нормальной работы сланцевого генератора.

Температура дутья указывает, сколько в нем содержится пара. **Температура в узле приготовления теплоносителя** является важнейшим параметром, определяющим выход смолы, производительность генератора и устойчивость его работы. Оптимальной следует считать **750—800° С**.

При температуре теплоносителя ниже 700°С уменьшается скорость прогрева топлива и производительность агрегата снижается. При температуре выше 850°С снижается выход смолы и наблюдается локальное плавление сланца и нарушение схода топлива. Температура регулируется подачей обратного газа. Последние работы показывают благоприятное влияние дальнейшего снижения температуры (при увеличении количества теплоносителя) на выход смолы

Температура газа в газосливе характеризует «прогретость» генератора. При избыточном поступлении холодного сланца в генератор температура в газосливе снижается, при заниженной производительности паро-газовая смесь покидает генератор с высокой температурой. Производительность генератора автоматически поддерживается на таком уровне, чтобы температура в газосливе составляла 200–220° С.

Рациональная организация переработки сланца в генераторах выражается в соблюдении двух условий:

- равномерный сход сланца;

- равномерное распределение газового теплоносителя в слое топлива.

Ни то, ни другое условие никогда не может быть осуществлено полностью.

Сход сланца замедляется вблизи стенок генератора, над центральной топкой, над дутьевой головкой и т. д. Газовый теплоноситель также распределяется неравномерно. Особенно это относится к генератору ЦВТ.

Вследствие малой дальнобойности струи теплоносителя, выходящего из дюз топки, прилегающий к стенке материал прогревается недостаточно. При температуре в топке 800°C температура в слое на расстоянии 1 м от нее составляет всего $460\text{—}300^{\circ}\text{C}$. Исследование температурного поля генератора ЦВТ показывает, что оно весьма далеко от идеального. На одном и том же горизонте стабильная (т. е. вызванная особенностями конструкции, а не случайными причинами) разница температур в слое топлива составляет сотни градусов.

Значительно более равномерно распределяется теплоноситель в шахте полукоксования генератора ППТ. Но и этот генератор не лишен недостатков. Необходимо отметить, что теплообмен в поперечном потоке в принципе всегда менее совершенен, чем противоточный теплообмен. Поэтому указанному типу генератора органически присущи перегрев сланца в швельшахте с «горячей» стороны, недостаточный прогрев с «холодной» стороны и неполное использование тепла газового теплоносителя, выходящего из слоя топлива в нижнюю часть холодного простенка с температурой примерно 400°C .

Еще более существенным недостатком генератора ППТ является односторонний прогрев материала в газификаторе, так как газовые потоки направляются из дутьевой головки лишь в одном направлении — в сторону горячего простенка. Подобная неравномерность прогрева сланца является существеннейшим недостатком генераторов, приводящим к снижению их производительности, уменьшению выхода и снижению качества смолы.

9.2.4. Технология «Кивитер»

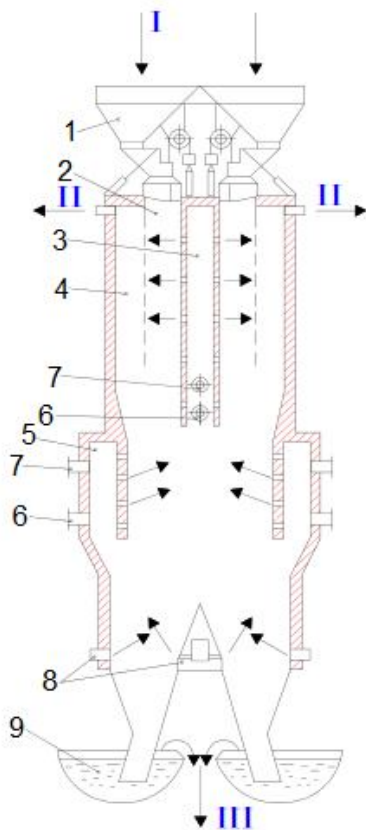


Рис. Конструкция 1000-тонного сланцевого генератора. I- сланец, II- парогазовая смесь, III- коксозольный остаток. 1-загрузочное устройство; 2- шахты полукоксования (шпельшахты); 3-центральная камера сжигания обратного газа –«горячая» камера; 4-камеры сбора и эвакуации парогазовой смеси –«холодные» камеры; 5-боковые топочные устройства; 6- газовые горелки;7-8 ввод «обратного» генераторного газа;9-разгрузочное устройство –экстрактор.

Так называется технология переработки сланца в 1000-тонном генераторе. Полукоксование сланца происходит в двух параллельно расположенных шахтах, отделённых друг от друга центральной горячей камерой для приготовления и распределения теплоносителя. Если бы пришлось проектировать генератор с одной шахтой, как у 200-тонных генераторов, то его высота составила бы около 60 метров. В двухшахтном генераторе по технологии «Кивитер» сохранена нужная толщина слоя в обеих шахтах при умеренной высоте агрегата. Генератор включает загрузочное устройство, две шахты полукоксования, центральную горячую камеру для приготовления и распределения теплоносителя и и две холодные камеры сбора и отвода парогазовой смеси. Ниже шахт полукоксования расположена шахта с боковыми топочными устройствами, снабжёнными газовыми горелками и вводами обратного газа, для дополнительного нагрева полукокса и частичной его газификации. В нижней части находятся шахта охлаждения твёрдого остатка с вводами обратного газа и экстракторы полукокса. 1000-тонный генератор расположен на открытой площадке и подключён к существующей системе сланцеподачи и золоудаления ГГС-5.

Внешний диаметр цилиндрического корпуса- 9,6 м, а высота – 21 м. Общая высота агрегата, включая сланцевый бункер, - 35м.

Температура теплоносителя поддерживается на уровне 800-900 °С, а парогазовой смеси в газосливах – 200-250 °С. Удельный расход воздуха в расчёте на исходный сланец

составляет около $0,350 \text{ м}^3/\text{кг}$, а обратного газа на охлаждении твёрдого остатка – в пределах $0,100\text{-}0,200 \text{ м}^3/\text{кг}$.

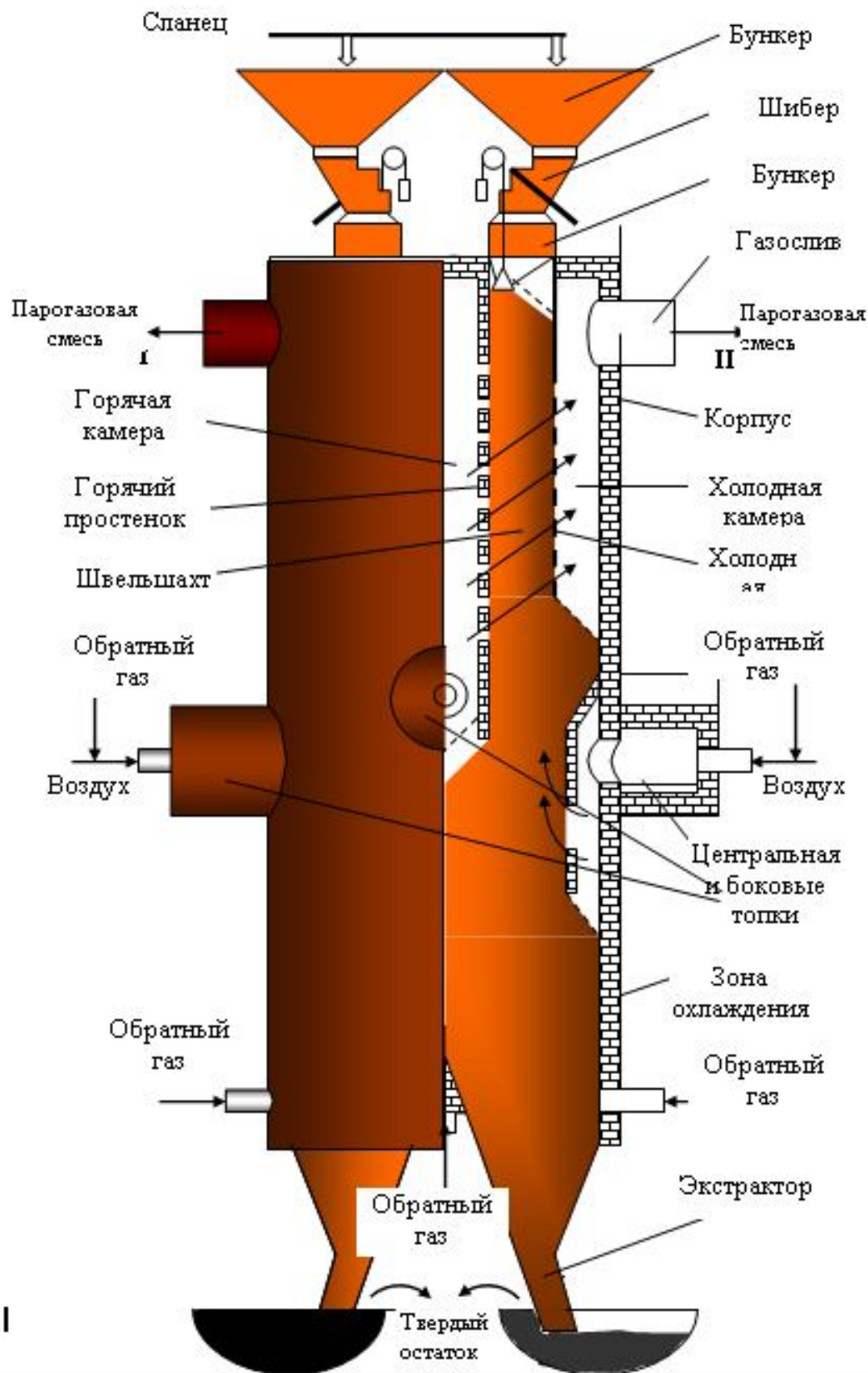


Рис.9.8 Принципиальная конструкция 1000- тонного сланцевого генератора смолы

Выход смолы в 1000-тонном газогенераторе достигает 17,0% на рабочий сланец или 80% от лабораторного потенциала (по Фишеру), а удельный выход генераторного газа составляет около 0,450 м³/кг. Для каждой технологической установки разработаны нормы технологического режима, которые зафиксированы в технологическом регламенте – основном нормативно-техническом документе. Технологический регламент устанавливает, как правило, не оптимальные, а допустимые пределы, обеспечивающие устойчивую и безаварийную эксплуатацию установки.

Температура в горячей камере генератора должна быть в пределах 800-900⁰С. На горение поступает обратный газ и воздух. Между расходом газа и воздуха должно автоматически поддерживаться определенное соотношение. Избыточное количество воздуха приводит к увеличению количества тепла, росту температуры и как следствие увеличение вероятности вторичного пиролиза смолы в зоне полукоксования. Избыточное количество воздуха, а, следовательно, и кислорода воздуха может вызвать горение сланцевой смолы в швельшахте. При температуре 1200-1300⁰С начинается плавление минеральной части, то есть шлакование и жидкий шлак при контакте с менее нагретыми поверхностями швельшахты застывает, затрудняя сход твердого материала.

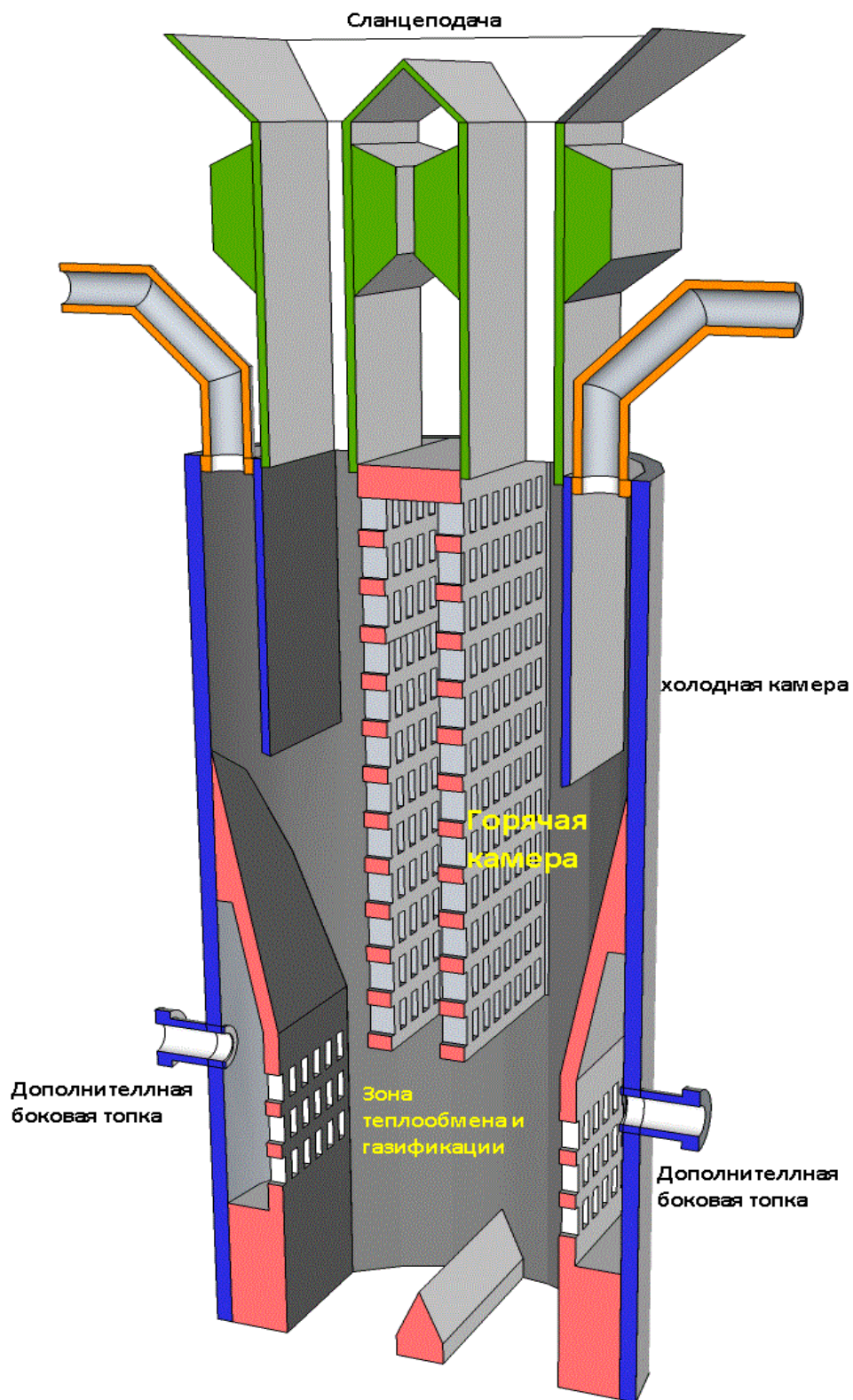


Рис.9.9. Объемная модель 1000-тонного сланцевого генератора.

Следует отметить, что генераторный газ горит при температуре выше 800°C , при $700\text{-}800^{\circ}\text{C}$ горение неустойчивое, а при $500\text{-}600^{\circ}\text{C}$ вообще не загорается. Это связано с его составом.

Состав генераторного газа

Компоненты газа	Объёмный %
CO ₂ +H ₂ S	18,6
C _n H _{2n}	0,8
O ₂	0,5
CO	5,7
H ₂	4,4
C _n H _{2n+2}	2,3
N ₂	67,7
Содержание H ₂ S, г/м ³	6,5

Теплота сгорания генераторного газа (без учёта газбензина)

Q_{b,кДж/м³} 3070

Q_{n,кДж/м³} 2810

Q_{b,ккал/м³} 735

Q_{n ккал/м³} 670

Компоненты газа	Генераторный газ	Газ камерных печей	Газ УТТ
Алканы, %	3,8	17,1	33,5
Алкены, %	0,7	6,3	29,4
H ₂ , %	5,3	28,6	13,3
CO, %	4,6	10,6	9,5
CO ₂ + H ₂ S, %	23,3	17	14,3

Для получения дополнительного количества теплоносителя проводят газификацию полукокса подачей воздуха на дутьё в нижнюю часть генератора. Однако увеличение подачи воздуха сопровождается не только процессом газификации полукокса, но процессом его шлакования. Кроме этого повышением температуры в газификаторе усиливается разложение карбонатов минеральной части и, в конечном итоге, нерационально расходуется часть тепла газификации. Для уменьшения опасности шлакования и снижения температуры газификации к воздуху на дутьё подмешивают водяной пар. А с целью экономии его получают непосредственно в газификаторе путём подачи воды в чашу поддона через периферийные дюзы газификатора. Важным условием, снижающим вероятность шлакования, является выгрузка коксозольного остатка, то есть непрерывная работа поддона.

Как уже отмечалось, скорость выгрузки коксозольного остатка (золоудаления), является важным управляющим воздействием, которое определяет не только производительность генератора, но технологические и качественные показатели процесса. Например при высокой скорости выгрузки время нахождения куска сланца в генераторе сокращается и он не успевает нагреться до температуры разложения. В результате коксозольный остаток становится «сырым», то есть в нем присутствуют неразложившиеся куски сланца, при этом температура парогазовой смеси в газосливе уменьшается.

Температуру в газосливе регулируют изменением скорости и выгрузки и слишком высокая температура приводит к потерям смолы в результате вторичного пиролиза, образованию кокса в газосливе и увеличению тепловой нагрузки на отделение конденсации. Оптимальный уровень температуры на газосливе зависит от качества сланца. Более калорийный сланец требует большего времени пребывания сланца в генераторе, а следовательно и более высокой температуры парогазовой смеси на газосливе, как показателя температурного режима разложения.

Однако при плохой работе генератора, то есть, когда в швельшахте есть пустоты или прогары, часть теплоносителя проходит зону полукоксования без теплообмена со сланцем. Это приводит также к увеличению температуры на газосливах и требует увеличения скорости выгрузки, что приводит к еще большему ухудшению процесса.

Условия разложения можно характеризовать удельным расходом тепла на процесс или на тонну сланца. *Для полукоксования сланца в генераторах удельный расход тепла составляет 1050-1130 кДж на кг. Расход тепла косвенно можно оценить удельным расходом воздуха, подаваемого на процесс, который составляет на основе опытных данных 400 м³ на тонну перерабатываемого сланца.*

При полукоксовании сланца в генераторе без газификации полукокса воздух расходуется только на сжигание газа, поэтому его удельный расход ниже около 300 м³ на тонну и опасности шлакования коксозольного остатка нет, что упрощает управление технологическим процессом.

Показатель разряжения в барильете для 200-тонного генератора составляет 1500 Па или 150 мм вод.ст. При более низком разряжении генератор начинает «газить», при увеличении разряжения увеличивается скорость теплоносителя, увеличивается унос пыли, а также подсос воздуха через неплотности, что также увеличивает нагрузку на конденсационную систему. Для снижения выбросов уменьшают расходы газа и воздуха в генератор.

Следует отметить, что генераторный процесс является сложным взаимосвязанным процессом, когда в одном аппарате со сланцем последовательно проходят процессы нагревания, сушки, термического разложения (полукоксования), газификации, теплообмена, охлаждения.

Выход смолы при переработке сланца в генераторах довольно далек от теоретического. Объясняется это прежде всего несовершенством температурного режима генератора. Перегрев сланца на одних участках вызывает крекинг смолы, ее утяжеление и уменьшение выхода. Этому способствует высокая начальная температура теплоносителя (800—850° С), которая значительно превышает оптимальную температуру полукоксования. С другой стороны, недостаточный прогрев сланца на отдельных участках приводит к неполноте его разложения. Неравномерность температурного поля вызывает также другие нежелательные процессы, например, конденсацию и редистилляцию смолы и т. д.

Вторая причина низкого технического выхода смолы — несовершенство конденсационной системы газогенераторных станций. Исследования показывают, что значительная часть паров смолы — главным образом, легкие фракции—не улавливается в системе конденсации и остается в генераторном газе. В случае полного улавливания жидких продуктов в конденсационной системе технический выход смолы в генераторах составил бы 90% от лабораторного.

Горючие сланцы значительно устойчивее к окислению, чем другие виды твердых топлив. Содержание кислорода в теплоносителе не превышает, как правило, 1%, что составляет примерно 9 куб.м на 1 т сланца. Этого количества достаточно для окисления всего лишь 5 кг смолы. Но дело не только в количестве кислорода. Объемное содержание паров смолы в паро-газовой смеси на выходе из генератора составляет всего —1%, а кислорода — еще меньше. Таким образом, эффективное окисление смолы в шахте полукоксования невозможно и по кинетическим причинам: скорость взаимодействия столь сильно разбавленных компонентов не может быть велика.

9.2.5. Общая характеристика генераторной станции

Наиболее крупная установка для термической переработки сланца с целью получения сланцевой смолы-генераторная станция ГТС-5 VKG Oil AS представляет собой сложный технологический комплекс, включающий 4 отделения ; генераторное, конденсационное, сланцеподачи и золоудаления.

Основным является генераторное отделение, в которое входит 16 однотипных, параллельно работающих на общую конденсационную систему генераторов.

Конденсационное отделение начинается с четырех барильетов, на каждый из которых параллельно работают несколько генераторов. Все четыре барильета работают параллельно на один общий коллектор. Газовый режим характеризуется значениями расходов, давлений и разрежений в различных точках генераторов и конденсационной системы и определяется количеством подаваемого в генераторы теплоносителя, а также степенью потребления генераторного газа другими установками. Газовый режим установки подвержен значительным возмущениям.

Основным возмущением является неравномерное потребление побочного продукта - генераторного газа.

При снижении потребления генераторного газа при неизменной подаче теплоносителя в генераторы происходит повышение давления во всей системе. Больше всего это обстоятельство неблагоприятно сказывается на генераторах. Количество подаваемого теплоносителя может превысить по объему количество выходящей из газослива парогазовой смеси. В этом случае в шахте полукоксования и в газификаторе начинает расти давление. Если теперь не снизить подачу теплоносителя в газогенератор, то избыток парогазовой смеси выделяется в атмосферу через загрузочное устройство или через гидрозатвор поддона газогенератора. В результате происходит загрязнение атмосферы в рабочих помещениях установки, а также потери полезных органических веществ.

Следовательно, при уменьшении потребления генераторного газа необходимо сразу же снижать расходы теплоносителя на газогенераторы, чтобы установить новое соотношение между входами и выходом установки. Это соотношение определяется новым значением выхода (потребления генераторного газа) и технологическими регламентными нормами на величину параметров газового режима – давлений и разрежений в системе.

Другое важное возмущение, влияющее на газовый режим установки – это изменение сопротивления слоя сланца в генераторе. Указанное сопротивление зависит от крупности, влажности сланца, от состояния решеток шахты полукоксования, то есть от факторов, которые являются неконтролируемыми. Чрезмерное увеличение сопротивления слоя сланца и решеток шахты полукоксования также приводит к повышению давления в генераторе и к выделению в атмосферу парогазовой смеси.

Наряду с газовым важное значение имеет температурный режим установки, который определяется температурными режимами генераторов и конденсационного отделения.

Температурный режим генераторов характеризуется температурой теплоносителя, температурой в шахте полукоксования, температурой парогазовой смеси на выходе из газогенератора (температура в газосливе) и определяет тепловые условия полукоксования сланца.

Он зависит от соотношения расходов теплоносителя и сланца и от действия возмущений. В качестве возмущений выступают: остановка системы золоудаления, отказ загрузочного устройства, изменение характеристик сланца. В случае первого возмущения прекращается выгрузка золы из генератора; если в этом случае не снизить расход теплоносителя, то возможны значительные перегревы в шахте полукоксования. При отказе загрузочного устройства сланец не поступает в генератор. В этом случае необходимо прекращать выгрузку полукоксованного сланца, иначе горячий теплоноситель пойдет в конденсационную систему. Изменение характеристик сланца (калорийность, крупность, влажность) приводит к изменению теплового режима шахты полукоксования, однако значительного воздействия на процесс это возмущение не оказывает. Температурный режим конденсационного отделения складывается из температур парогазовой смеси на входах и выходах аппаратов, он характеризует тепловые условия конденсации.

9.2.7. Принципиальные конструкции генераторов сланцевой смолы

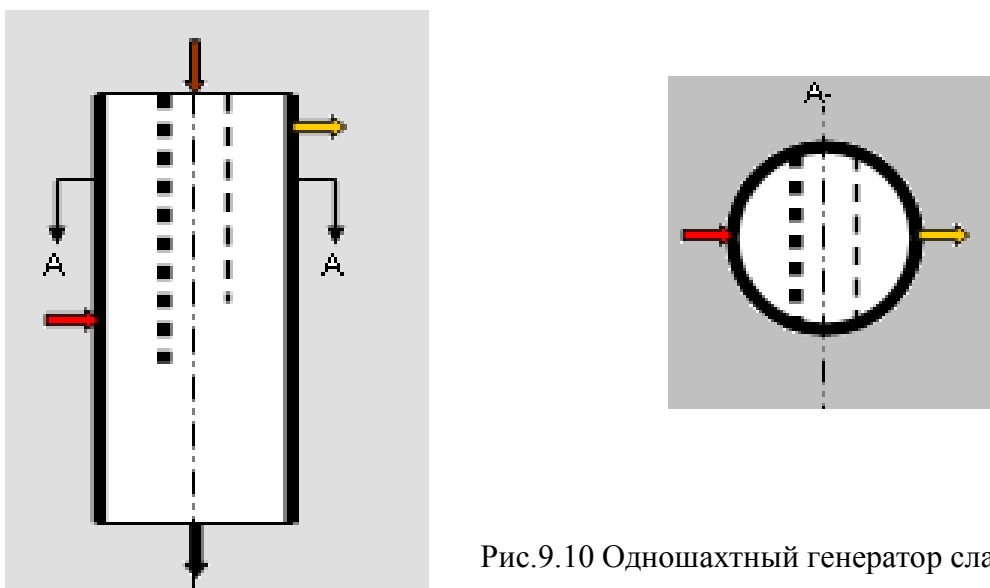


Рис.9.10 Одношахтный генератор сланцевой смолы

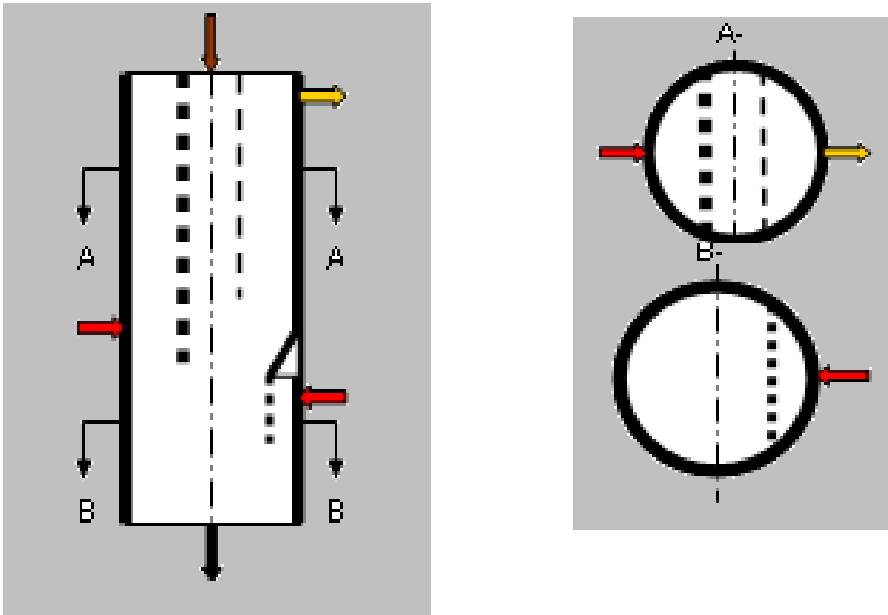


Рис.9.11. Одношахтный генератор сланцевой смолы с боковой топкой

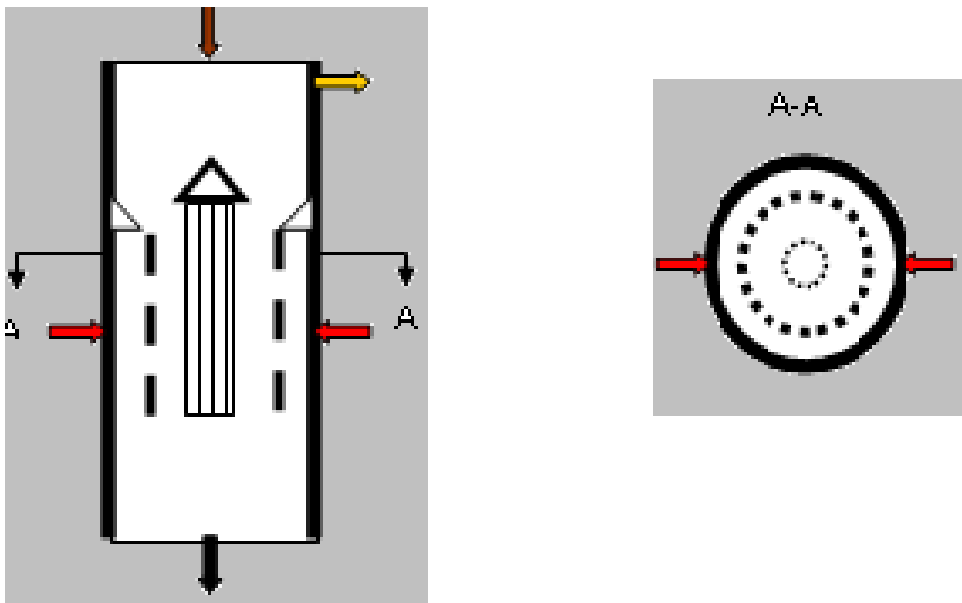


Рис.9.12 Генератор сланцевой смолы с кольцевой шахтой полукоксования

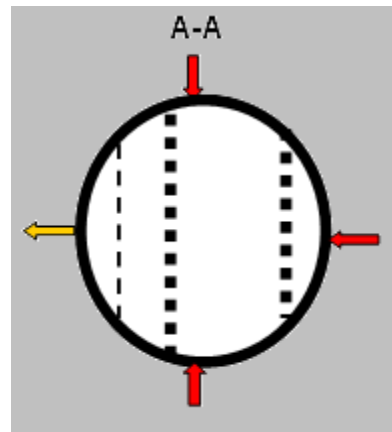
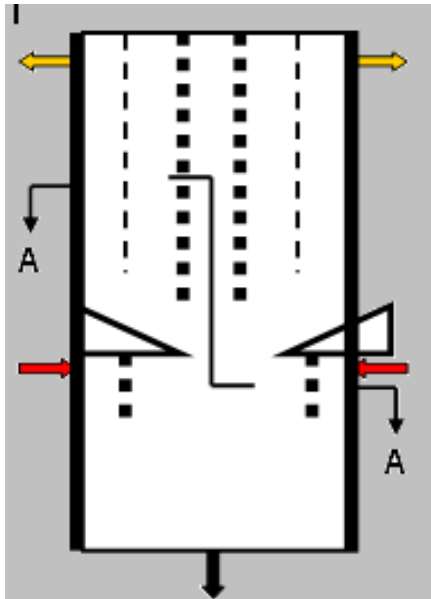


Рис9.13 . Двухшахтный генератор сланцевой смолы
«Kiviter»

Данные по некоторым конструкциям агрегатов термической переработки твёрдых топлив даны на ресурсе

<http://www.freepatent.ru/MPK/C/C10/C10B/C10B53>

Литература.

1. Аарна, А. Эстонские горючие сланцы. Эстонское государственное издательство. Таллин, 1956
2. «Полезные ископаемые Эстонской ССР и их добыча» Лаурингсон, Альфред Рейер. Таллинн «Периодика» 1981. 95 с.
3. Yefimov, V. Oil shale processing in Estonia and Russia // Oil Shale. 2000. Vol.17, No. 4. P. 367–385.
4. <http://www.ruspred.ru/arh/02/14.php>
5. www.smjinstituut.ee/failid/19.doc
6. http://en.wikipedia.org/wiki/Fischer-Tropsch_process
7. Процессы переработки горючих сланцев. История развития. Технологии / Ю.А. Стрижакова, Т.В. Усова ; под. ред. А.Л. Лapidуса. М. : ООО «Недра-Бизнесцентр», 2008. — 120 с.
8. Стрижакова, Ю.А. Горючие сланцы. Генезис, составы, ресурсы. М. : ООО «Недра-

Бизнесцентр», 2008. - 192 с.

9. Стрижакова, Ю.А. Современные направления пиролиза горючих сланцев / Ю.А. Стрижакова, Т.В. Усова // Химия твердого топлива. 2009. №4. - С. 8-13

10. Петухов, Е., Мёлдер, Л. Термины в химии и технологии горючих сланцев., Горючие сланцы. Oil Shel 5/3, 1988 с. 314-322

11. Барщевский М.М., Безмозгин Э.С., Шапиро Р.Н. Справочник по переработке горючих сланцев. Гостехиздат, 1963.

10. Переработка горючих сланцев за рубежом *

Начиная с середины XIX столетия небольшие сланцеперерабатывающие заводы действовали во многих странах, в том числе в Англии (1862–1962 гг.), Франции (1830–1957 гг.), Германии (1885–1949 гг.), Швеции (1925–1966 гг.), Испании (1920–1966 гг.) и Австралии (1879–1952 гг.). Но после второй мировой войны, не выдержав конкуренции со стороны нефтяной промышленности, они были закрыты. Однако исследовательские и опытные работы по технологии сланцепереработки продолжались. Эти работы активизировались в 1970-х гг. после резкого повышения цен на нефть на мировом рынке. Наибольшую активность проявляют фирмы США, где разработан и испытан на пилотных или полупромышленных установках ряд технологических процессов термической переработки горючих сланцев. Аналогичные работы проводятся также в Бразилии, ФРГ, Австралии и других странах.

10.1 Процессы переработки сланца в Китае

Китай располагает крупными запасами горючих сланцев: известно более 180 месторождений, при этом извлекаемые запасы смолы составляют около 4 млрд т. В основной массе эти сланцы характеризуются невысоким содержанием органического вещества — их удельная теплота сгорания в среднем равна 3,3 МДж/кг, а выход смолы в алюминиевой реторте — 3,0 %.

Сланцеперерабатывающая промышленность существует в Китае достаточно давно — первый завод в Фушуне, в провинции Ляонин, был введен в действие в 1930 г.. С 1949 г., после образования КНР, сланцепереработка развивалась ускоренными темпами. За эти годы были модифицированы реторты фушуньского типа с увеличением их пропускной способности от 100 до 200 т/сут, построен новый сланцеперерабатывающий завод в Маомине (провинция Гуандун). На термическую

переработку поступает сланец класса 8–75 мм. Применяются реторты двух типов: фушуньские и газосжигательные, однако последние считаются неперспективными и выводятся из эксплуатации.

Реторты фушуньского типа имеют вертикальный цилиндрический корпус диаметром 3 м и высотой 15 м. Поступающий в реторту сланец движется вниз, контактируя с горячим газом. В зоне полукоксования температура сланца достигает 550 °С. Полукокс газифицируется в нижней части реторты при 700–800 °С смесью воздуха и водяного пара, предварительно нагреваемой за счет физической теплоты горячей золы. Парогазовая смесь выводится из верхней части реторты при температуре 90–110 °С. В среднюю часть реторты в качестве теплоносителя подается циркулирующий газ, подогретый в калорифере до 500–700 °С.

Газ после конденсации паров смолы подвергается промывке 1,5%-й серной кислотой с целью улавливания аммиака. Образующийся раствор используется для производства сульфата аммония (выход на сланец — 8,5 кг/т) с одновременным извлечением из маточного раствора пиридина. Выход газа составляет 250 м³/т. Газ имеет следующие характеристики:

Удельная теплота сгорания, МДж/м ³	4,1–4,6
Содержание, %	
азот	56–60
диоксид углерода	20
водород	9–11
метан	7–8
оксид углерода	3–4

Выход смолы составляет в среднем 4,5 % от исходного сланца или 70 % от лабораторного (в алюминиевой реторте). Смола содержит около 20 % алканов, имеет высокую температуру застывания и при комнатной температуре представляет собой темно-коричневую пасту.

Ниже приведена характеристика смолы:

Температура застывания, °С	26–33
Содержание, %	
азот	1,1–1,3
сера	0,5–0,55

кислород	0,7–2,7
Соотношение С : Н	7,1–7,3
Перегоняется, %	
при 260 °С	10
при 350–360 °С	50

Легкие фракции, получаемые при атмосферной дистилляции смолы, гидрируют для получения бензина, керосина и дизельного топлива. Средний дистиллят после депарафинизации и крекинга также гидрируют с целью производства бензина и топливного масла. Остаток дистилляции подвергают замедленному коксованию, при котором вырабатывают высококачественный кокс и дистиллят. При переработке легкой части дистиллята коксования получают дополнительное количество бензина.

Сланцевая зола частично используется для производства цемента. Основными компонентами золы являются диоксид кремния (62–64 %), оксиды алюминия (22–23 %) и железа (8–10 %).

10.2. Процессы переработки сланца в США

Процесс «Юнион». Фирма «Юнокал» (ранее «Юнион ойл оф Калифорния») — один из первых разработчиков технологии сланцепереработки в США. В 1940 г. фирма «Юнокал» на нефтеперерабатывающем заводе в Лос-Анжелесе соорудила первую пилотную установку пропускной способностью 50 т/сут сланца, которая эксплуатировалась в течение 10 лет. В 1955 г. в Парашют Крик (сланцевый бассейн «Пайсенс Крик», штат Колорадо) была построена установка пропускной способностью 1080 т/сут сланца (130 м³/сут смолы), проработавшая три года. Работы в области создания технологии сланцепереработки были прекращены в конце 1950-х гг. и вновь возобновлены в первой половине 1970-х гг.

Рассматриваемый процесс отличается от обычных способов полукоксования сланцев тем, что сланец в реторте движется снизу вверх при помощи специального поршневого загрузочного устройства (толкателя), размещенного в нижней части агрегата. Парогазовая смесь охлаждается, смола конденсируется при контакте с холодным, вновь поступающим сланцем и выводится из нижней части реторты в жидком виде. Основные достоинства процесса — небольшой расход охлаждающей воды, высокий выход и хорошее качество смолы. Смола, полученная в процессе «Юнион», имеет, по сравнению со смолами, полученными при других процессах, более первичный характер, поскольку практически не подвергается полимеризации и коксованию.

Технологическая схема процесса (добыча сланца осуществляется камерно-столбовым методом) представлена на рис. 9.12. Измельченный сланец подается в нижнюю часть реторты с помощью поршня-толкателя 3 диаметром 3 м. Общая высота реторты около 60 м. Сланец нагревается до 480 °С нисходящим потоком циркулирующего газа. Пары смолы конденсируются при контакте с холодным сланцем, а смола выводится из нижней части агрегата. Часть высококалорийного газа, полученного в процессе, поступает в подогреватель 4 и применяется в качестве теплоносителя, а другая после очистки от сероводорода используется для выработки тепловой и электрической энергии. Полукокс удаляется через верхнюю часть реторты, охлаждается и направляется ленточным транспортером в отвал.

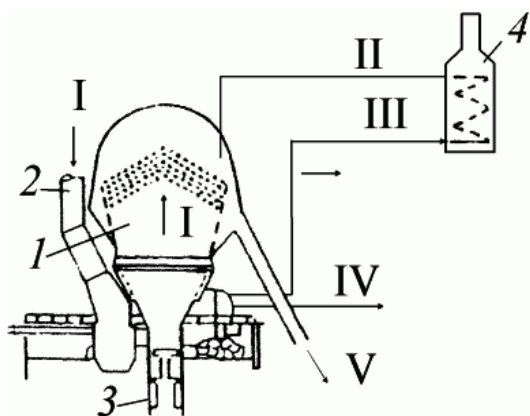


Рис.9.12. Схема процесса «Юнион Б»:

I — сланец; II — горячий газ-теплоноситель;

III — газ;

IV — конденсат смола—вода; V — полукокс.

1 — реторта; 2 — жидкостный (смола) затвор;

3 — поршень-толкатель сланца; 4 —

подогреватель газа

Процесс «Парахо». Процесс разработан компанией «Парахо дивелопмент корпорейшн» на базе известково-обжиговой ретортной печи и служит для полукоксования кусков горючего сланца размерами 9–75 мм. Реторта — несложной конструкции, цилиндрической формы, с вертикальной шахтой (рис. 9.13).

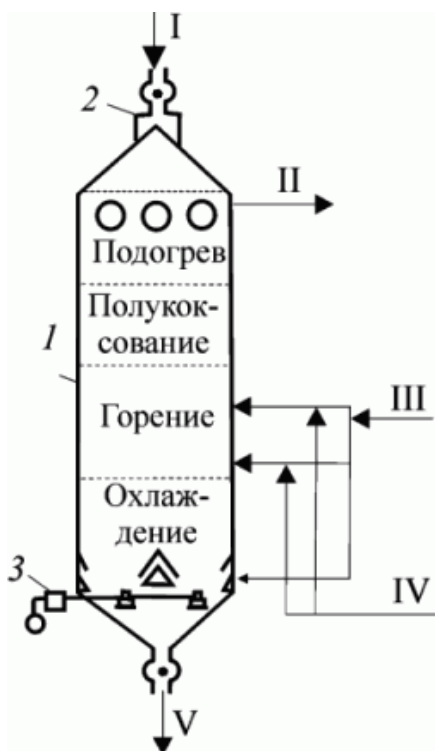


Рис. 9.13. Схема процесса «Парахо»:

I — сланец; II — парогазовая смесь; III — газ; IV —

воздух; V — твердый остаток (зола или полукокс).

1 — реторта; 2 — загрузочное устройство; 3 —

регулятор скорости решетки

Сланец подается сверху через бункер, движение его регулируется движущейся решеткой, расположенной на дне реторты. Смесь холодного обратного газа и воздуха подают в реторту через расположенные выше решетки отверстия и через два комплекта газораспределительных трубок, находящихся над

отверстиями. Поступающая в реторту снизу смесь газа и воздуха нагревается идущим навстречу полукоксом, при этом газ загорается, что вызывает горение остаточного углерода в полукоксе. Образующиеся газы в зоне над газораспределительными трубками нагревают сланец до температуры полукоксования. Парогазовая смесь поднимается, нагревая поступающий в реторту сланец, и выводится из верхней части реторты в конденсационную систему. Часть газа направляется обратно в реторту, а остальная может использоваться в качестве низкокалорийного газового топлива. Предусмотрена возможность работы реторты с внешним нагревом газового теплоносителя.

При переработке колорадского сланца на опытной установке производительностью 230 т/сут. сланца с выработкой 32 м³/сут. смолы реторты имеют диаметр 3,2 м и высоту 23 м.

Выход смолы при переработке колорадского сланца достигает 92–95 % от лабораторного в алюминиевой реторте (10,7 %). Выход газа с удельной теплотой сгорания 4,35 МДж/м³ составляет 230 м³/т. Твердый остаток получается в виде золы с минимальным содержанием углерода (около 0,2 %).

На основе данных, полученных при опытной переработке сланца, разработан проект крупной модульной установки мощностью 16 100 т/сут. сланца и сланцеперерабатывающего завода с тремя агрегатами, общей производительностью 5000 м³/сут. смолы.

Процесс «Сюпериор ойл». Процесс, разработанный компанией «Сюпериор ойл», существенно отличается от других методов сланцепереработки своеобразной конструкцией реторты (рис. 9.14). Процесс осуществляется в трехзонной печи, ранее использовавшейся для грануляции железной руды. Сланец движется в горизонтальном направлении, проходя последовательно несколько зон; в каждой зоне газовый теплоноситель пропускается через слой сланца поперечным потоком. Горизонтальное движение слоя сланца обеспечивается вращающейся дисковой (карусельной) колосниковой решеткой. Позонное секционирование решетки по ходу ее вращения позволяет создать на ней зоны полукоксования, газификации полукокса и охлаждения твердого остатка. Процесс может быть осуществлен в режиме внутреннего обогрева, как показано на рис. 9.14, или комбинированного с дополнительным использованием теплоты циркулирующего газа, нагреваемого в калорифере. В последнем случае для газификации полукокса вместо воздуха применяется чистый кислород.

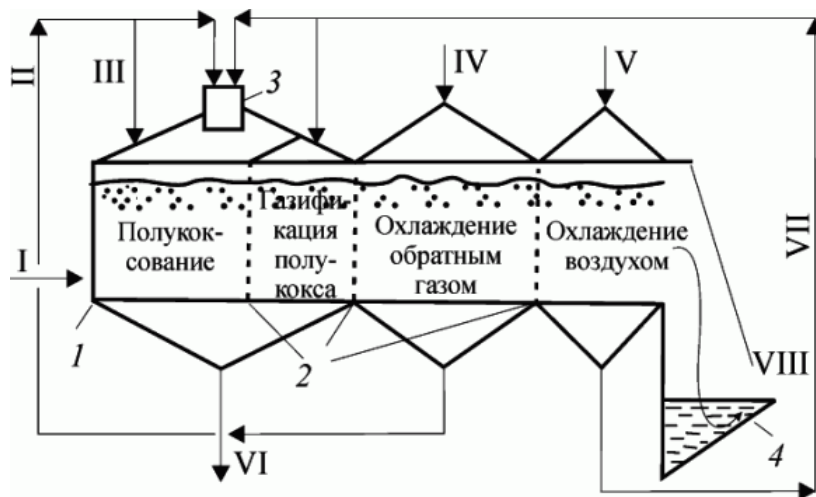


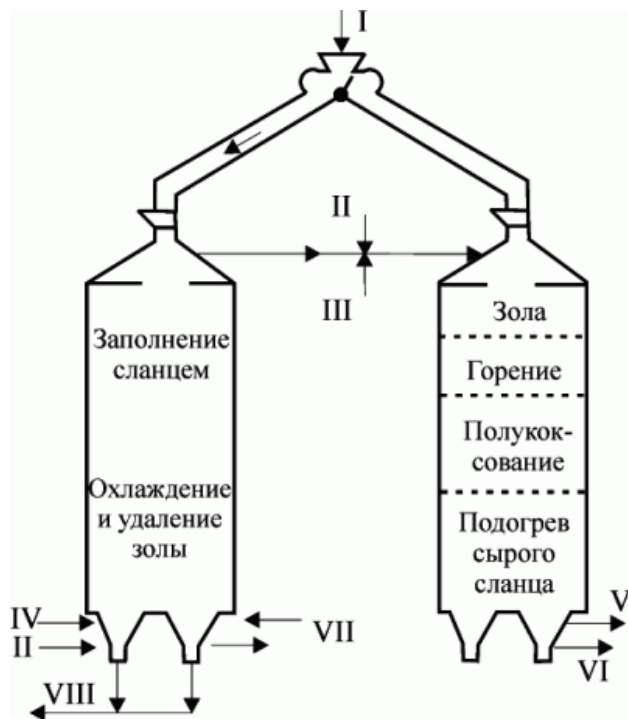
Рис. 9.14. Схема процесса «Сьюперior ойл» с внутренним обогревом:

I — сланец; II — горячий газ; III — обратный газ; IV — газ; V — воздух; VI — паро-газовая смесь; VII — подогретый воздух; VIII

— твердый остаток (зола).

1 — печь; 2 — решетки; 3 — газовая горелка; 4 — гидрозатвор

Процесс T^3 (НТУ). Процесс разработан фирмой «Сайенс эпликейшн» для переработки марокканских сланцев. Его обозначение (T^3) связано с наименованиями трех сланцевых месторождений Марокко — Тимахдит, Тарфайа и Танжер. В процессе применяется реторта периодического действия НТУ — один из старейших агрегатов, который еще в 1920-х гг. впервые был использован для переработки сланца компанией «Невада, Техас, Юта». Реторта работает по принципу газогенератора, в котором поток газового теплоносителя проходит сверху вниз через неподвижный слой сланца. В Технологическом центре энергетики в г. Ларами (штат Вайоминг) сооружена опытная установка мощностью 150 т/сут. сланца, состоящая из двух спаренных вертикальных шахт диаметром 3,5 и высотой 13,7 м (рис. 9.15). Шахты действуют попеременно в режиме переработки сланца или охлаждения — удаления золы с одновременной загрузкой сланца (размер кусков 13–152 мм) с его предварительным подогревом за счет теплоты золы. Переработка сланца проводится в газогенераторном режиме с паровоздушным дутьем за счет теплоты горения полукокса с выходом большого количества низкокалорийного газа. Например, при переработке сланца штата Юта (лабораторный выход смолы 9,3 %) выход генераторного газа ($2,75 \text{ МДж/м}^3$) составляет $342 \text{ м}^3/\text{т}$. Переработка начинается с зажигания сланца сверху, за счет подаваемого воздуха фронт разложения сланца постепенно опускается. Смолу, пары смолы и газы разложения отводят снизу реторты.



Несмотря на то, что в процессе НТУ выход смолы относительно невысок, метод представляет практический интерес из-за простоты аппаратного оформления.

Рис. 9.15. Схема процесса «Т³»:

I — сланец; II — воздух; III — водяной пар;
 IV — водяной пар низкого давления;
 V — парагазовая смесь; VI — конденсат смола-вода;
 VII — вода для охлаждения; VIII — твердый остаток (зола)

Процесс «Тоско-2». В процессе «Тоско-2» мелкозернистый сланец (размер частиц до

13 мм) перерабатывается во вращающемся барабанном реакторе, контактируя с твердым теплоносителем — горячими керамическими шариками. В США, в долине Парашют Крик сооружена опытная установка пропускной способностью 900 т/сут сланца. Схема установки приведена на рис. 9.16.

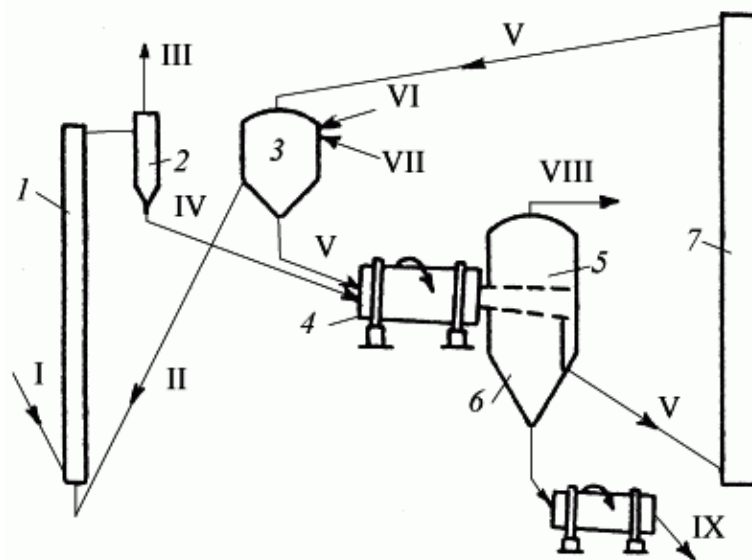


Рис. 9.16. Схема процесса «Тоско-2»:

I — сланец; II — дымовые газы; III — дымовые газы в атмосферу; IV — сланец (250 °С); V — теплоноситель (керамические шарики); VI — газ; VII — воздух; VIII — парагазовая смесь; IX — твердый остаток (полукокс). 1 — сушилка сырого сланца; 2 — сепаратор сланца; 3 — подогреватель; 4 — реактор; 5 — сепаратор теплоносителя; 6 — сепаратор полукокса; 7 — элеватор .

Сланец из бункера поступает в сушилку 1, служащую одновременно подъемником. В сушилке он подогревается восходящим потоком дымовых газов, отделяется от них в сепараторе и поступает в реактор 4, где смешивается с теплоносителем. Процесс полукоксования протекает при 480 °С. Керамические шарики отделяются от полукокса в цилиндрическом грохоте и подаются элеватором в подогреватель, где нагреваются до 750 °С за счет теплоты сжигания газа полукоксования. Нагретые шарики возвращаются в реактор, а дымовые газы поступают в сушилку исходного сланца, после чего выбрасываются в атмосферу.

Достоинства процесса «Тоско-2» — применение химически нейтрального теплоносителя, высокий выход смолы (93 % от выхода в лабораторной реторте при переработке колорадского сланца), получение смолы хорошего качества с низкой температурой застывания. Недостаток процесса — невысокий энергетический КПД.

Процесс «Шеврон СТБ». Процесс разработан фирмой «Шеврон рисерч компани» (США) и служит для переработки мелкозернистого сланца (размер частиц до 6,4 мм) с твердым теплоносителем — сланцевой золой. В отличие от процесса «Лурги-Рургаз» (см. ниже), вместо шнекового реактора применяется реактор с кипящим слоем (рис. 9.17). Процесс испытан на пилотной установке пропускной способностью 1 т/сут и опытной — 320 т/сут.

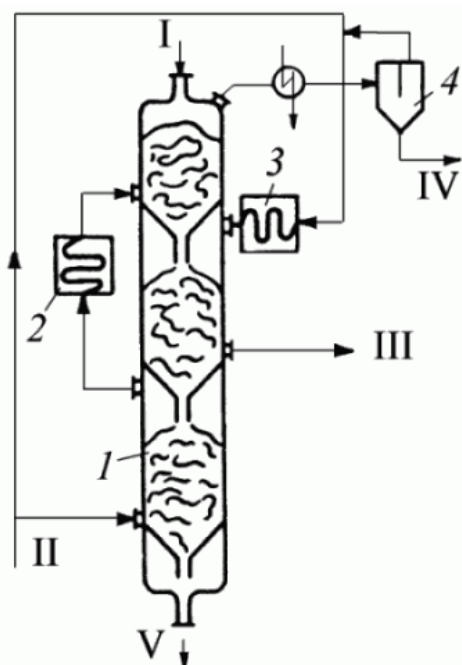


Рис. 9.17. Схема процесса «Шеврон СТБ»:

- I — сланец; II — холодный водород; III — парогазовая смесь;
- IV — жидкие продукты;
- V — твердый остаток.
- 1 — реактор; 2, 3 — печи;
- 4 — сепаратор

Процесс ИГТ (гидрогазификация сланца). Пиролиз сланца в присутствии водорода позволяет значительно увеличить выход полезных продуктов — высококалорийного газа и смолы. Соответствующий процесс разработан в США

Институтом газовой технологии (г. Чикаго). Достоинствами процесса являются возможность переработки сланцев как с высоким, так и низким содержанием органического вещества (богатых или бедных), получение в качестве целевого

продукта газа или смолы, а также высокая степень превращения органического углерода в целевые продукты.

Сланец (размер частиц до 25 мм) перерабатывается в реакторе, разделенном на три зоны. В верхней зоне сланец нагревается и подвергается легкому гидрированию, в средней — собственно гидрогазификации, а в нижней — остаток охлаждается холодным водородом. Этот поток водорода направляют далее в обход средней зоны в верхнюю часть реактора, используя его теплоту для нагрева сланца. В среднюю зону подают отдельный поток нагретого водорода, и гидрогазификация в этой зоне протекает в прямотоке нагретого сланца и горячего водорода. Парогазовая смесь из средней зоны поступает в систему охлаждения и конденсации.

Давление водорода в реакторе составляет 1,7–3,5 МПа. Водород можно получать каталитической конверсией легких фракций смолы. Метод опробован на установке пропускной способностью 1 т/ч.

Модифицированная подземная переработка сланца. В США имеются благоприятные геологические условия для подземной термической переработки сланца. Например, в бассейне «Пайсенс Крик» (штат Колорадо) максимальная мощность сланцевого пласта достигает 600 м, а в бассейне «Уинта» (штат Юта) — 300 м. Мощность самых обширных и богатых пластов (с лабораторным выходом смолы до 11,4 %) составляет более 60 м.

Одним из наиболее перспективных способов подземной термической переработки горючих сланцев является модифицированный метод. Сущность метода заключается в комбинировании шахтной разработки (таким способом добывается 20–40 % сланца) и разрушении оставшейся части при помощи взрывчатых веществ с целью создания подземной реторты для термической переработки сланца.

Большой вклад в развитие технологии подземной переработки сланцев внесла фирма «Оксидентл ойл шейл» (филиал компании «Оксидентл петролеум»), которая проводила полевые испытания в бассейне «Пайсенс Крик» с 1972 г. В результате этих испытаний разработана промышленная технология подземной сланцепереработки. Подземные реторты размером 60 × 60 × 90 м намечено создать на глубине примерно 450 м. Реторты расположены рядом друг с другом на одном уровне и разделены естественными целиками толщиной 9–15 м. Переработка будет вестись последовательно по группам реторт. Схема подземной переработки сланцев представлена на рис. 9.18.

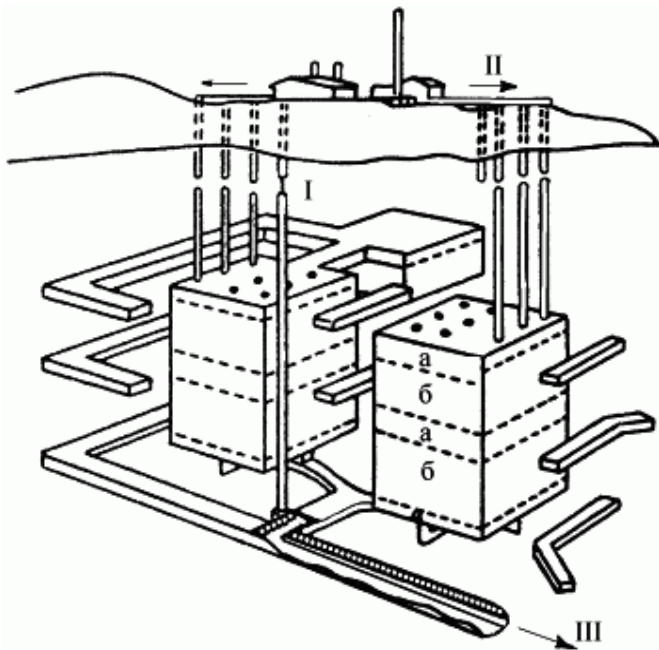


Рис. 9.18. Схема подземной переработки сланцев:

I — генераторный газ; II — паровоздушная смесь; III — конденсат смола—вода

В начальной стадии переработки для поджигания сланца вместе с воздухом в реторту подают в качестве топлива сланцевую смолу. После доведения температуры сланца до 480 °С и начала термического разложения

керогена подача топлива извне прекращается, и в реторту подают смесь воздуха и водяного пара. При этом основная часть теплоты, необходимой для термического разложения сланца, покрывается за счет горения остаточного углерода переработанного сланца, остальная — за счет рециркуляции получаемого в процессе газа. Скорость продвижения фронта горения в вертикальном направлении определяется количеством подаваемого воздуха и составляет в среднем 0,3 м/сут. Образующиеся пары смолы проходят через измельченную массу сланца и конденсируются, а жидкость стекает в нижнюю часть реторты, откуда выкачивается на поверхность. Газ поднимается на поверхность по отдельной трубе.

Поднятый на поверхность сланец перерабатывается в наземных установках. Соотношение количеств сланца, перерабатываемых в подземных и наземных установках, определяется кроме технологических соображений также качеством сланца: на участках *а* сланец более богатый (потенциальное содержание смолы 12,7 %), чем на участках *б*, где переработку намечено вести подземным методом (выход смолы менее 10 %).

Разработан проект «Катедрал блаффс», который предусматривает промышленное производство 4,8 млн т сланцевой смолы в год в штате Колорадо.

10.3. Процесс переработки сланца в Бразилии

Процесс «Петросикс». Процесс «Петросикс» разработан национальной компанией «Петробраз» («Петролео Бразильеро»), которая занимается сланцепереработкой в Бразилии с 1954 г. Ею проведены исследования по переработке на пилотных

установках горючих сланцев месторождений Ирати и долины реки Параиба. Процесс «Петросикс» оказался наиболее перспективным для переработки сланца этих месторождений. В процессе используется модификация известной газосжигательной реторты Горного бюро США. В 1972 г. в Сан-Матеус-ду-Сул (штат Парана) проходила испытания демонстрационная установка мощностью 2200 т/сут сланца (около 150 т/сут смолы). На установке используется реторта диаметром 5,5 м (рис. 9.19).

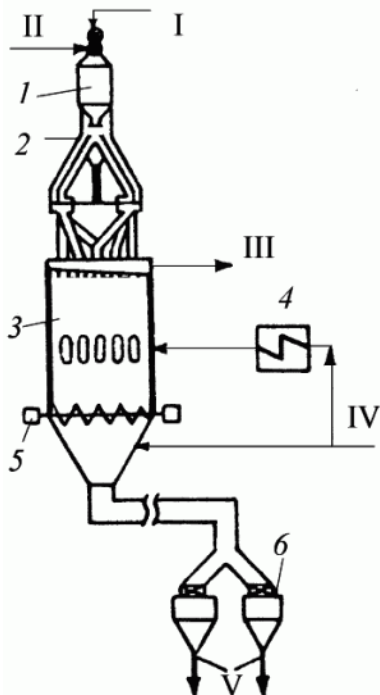


Рис. 9.19. Схема процесса «Петросикс»:

I — сланец; II — обратный газ для затвора;

III — парогазовая смесь; IV — газ; V — полукоксы.

1 — бункер; 2 — распределитель сланца; 3 — шахта полукоксования;

4 — подогреватель газа; 5 — механизм выгрузки;

6 — система затворов

Сланец (размер кусков 6–64 мм) поступает в верхнюю часть реторты и нагревается движущимся противотоком горячего газа. В качестве теплоносителя применяется ретортный газ, нагреваемый в калорифере. Полукоксы до вывода из реторты охлаждаются холодным

циркулирующим потоком газа. Для обеспечения процесса теплотой часть смолы сжигается.

С 1981 г. эта установка работает как промышленная. Достигнута длительность непрерывной работы 3300 ч. Удельная нагрузка реторты составляет 2700 кг/(ч · м²). Выход газа составляет около 18 м³/т.

Удельная теплота сгорания газа после извлечения из него диоксида углерода и сероводорода составляет 44 МДж/м³. Твердый остаток переработки (полукоксы) содержит 6,1 % органического углерода, 3,4 % серы и 0,3 % органического водорода и имеет удельную теплоту сгорания 3,2 МДж/кг. С учетом результатов работы демонстрационной установки спроектировано промышленное производство для переработки в сутки 112 000 т сланца и выработки 8000 м³ смолы. Предусмотрено 20 реторт, каждая из которых имеет диаметр 11 м и пропускную способность 6200 т/сут.

10.4. Процессы переработки сланца в Германии

Процесс «Лурги-Рургаз». Процесс, разработанный фирмой «Лурги» предназначен для переработки мелкозернистого сланца (размер частиц до 6 мм) твердым теплоносителем — сланцевой золой. В ряде стран существуют подобные промышленные установки для переработки угля мощностью 4000 т/сут. Переработка сланцев проводилась только на пилотной установке пропускной способностью 11 т/сут.

Схема переработки сланца по процессу «Лурги-Рургаз» представлена на рис. 9.20. Сланец смешивается в шнековом реакторе с горячей золой (650 °С), в результате чего за несколько секунд нагревается до 530 °С. В реакторе и далее в сепараторе происходит разложение сланца. Парогазовая смесь проходит систему циклонов и конденсационных аппаратов, а полукокс из сепараторов поступает в нагреватель-подъемник (топку), где он сжигается с помощью горячего воздуха. Полученная зола транспортируется в сепаратор. Часть золы выводится из цикла, ее теплота используется для нагрева воздуха в теплообменнике. Охлажденная зола увлажняется до содержания влаги 5 %. Дымовые газы проходят циклон, котел-утилизатор и промыватели, а затем выбрасываются в атмосферу.

Выход смолы при переработке колорадских сланцев составляет свыше 100 % от выхода в алюминиевой реторте благодаря быстрому нагреву и отсутствию крекинга. Выработываемый газ характеризуется высокой удельной теплотой сгорания. Недостаток метода — большое содержание (до 50 %) механических примесей в тяжелой смоле.

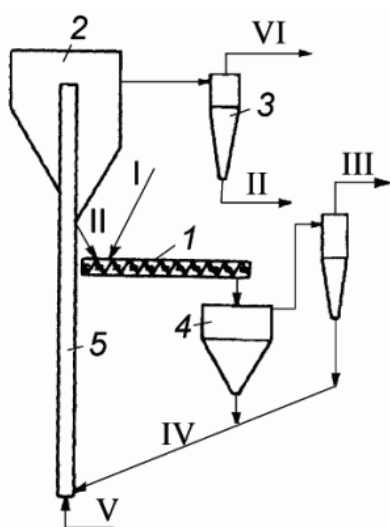


Рис. 9.20. Схема процесса «Лурги-Рургаз»:

I — сланец; II — зола; III — парогазовая смесь;

IV — полукокс, V — воздух; VI — дымовые газы.

1 — шнековый реактор; 2 — сепаратор золы-теплоносителя;

3 — сепаратор мелкой золы; 4 — сепаратор полукокса; 5

— топка

Литература

1. Деловые ведомости. Экономический еженедельник Эстонии. 2-8 февраля, 2000 г. №4 (159).
2. Деловые ведомости. Экономический еженедельник Эстонии. 30 янв.- 5 февр., 2002 г. №4 (260).
3. Петухов, Е., Мёлдер, Л. - Горючие сланцы . Oil Shale . 1988
4. Роокс И.
5. Горбис З.Р., Календерьян В.А., Теплообменники с проточными дисперсными теплоносителями. Энергия. М., 1975.
6. Борщевский М.М и др. Печь-газификатор. А.С. №150482 (СССР). «Бюл. Изобретений и тов.знаков», 1962, № 19.
7. Исламов М.Ш. Печи химической промышленности. Л., «Химия», 1969.
8. Бережной Н.Н. и др. Оработка основных технологических параметров обжига в шахтной печи центрального ГОКа – Труды Механобрчермета. 1967, вып.8
9. Зеленин Н.И. Сланцевое жидкое топливо. Л., Гостоптехиздат, 1946, 71 с.
10. Зеленин Н.И., Терехов С.Л.- В кн.: Горючие сланцы. Химия и технология. Таллинн, 1954, с.84 (Тр. Вниипс. Вып.1)
11. Добрянский А.Ф. О химическом строении керогена прибалтийских горючих сланцев.- В кн. Низкотемпературные каталитические превращения углеводородов. Л. Изд-во ЛГУ, 1962 с.12- 17.
12. Когфман П., Лутс К., Хюсе И. Химия эстонских сланцев..М-Л., Госхимиздат. 1934.,139 с.
13. Добрянский А.Ф. Горючие сланцы СССР., Л., Ленгостоптехиздат., 1947, 232 с.)
14. Термическая переработка сланца- кукурсита. Под ряд М.Я. Губергрица. Таллинн, «Валгус», 1966, 356 с.
15. Ефимов Е.М., Роокс И.Х.. Характеристика и выход продуктов термической переработки сланца в газогенераторах с центральным вводом теплоносителя.- В кн.: Добыча и переработка горючих сланцев. Л., « Недра», 1966, с.136-143 (Тр. Науч.-исслед. Ин-та сланцев. Вып. 15.).
16. Аарна А.Я. О динамике выделения летучих веществ термического разложения горючего сланца.- В кн.: Сб. Статей по химии и технологии горючего сланца. Таллинн. 1955, С. 65- 82.(Тр.ТПИ, №63).
17. Аарна А.Я., Липпмаа Э.Г. Термическое разложение сланца - кукурсита. В кн.: Сб.статей по химии и технологии горючего сланца. Вып.4. Таллинн, 1958, с.3-35.(тр.ТПИ, №97).
18. Липпмаа Э.Г. Исследования термического разложения эстонского сланца.- В кн.: Сб. Статей по химии и технологии горючего сланца. Вып.4 Таллинн, 1958. с.39-45 (тр. ТПИ, №97.).
19. Коллеров Д.К. Скорость термического разложения органического вещества сланцев.- «Химия и технология топлива», 1956, №10, с.55-63.)
20. Аарна А.Я.. О кинетике термического разложения прибалтийского горючего сланца.- Журнал прикладной химии. 1956, №4. Вып 3. с.606- 610.
21. Зеленин Н.И., Файнберг В.С., Чернышова К.В.. Химия и технология сланцевой смолы. Под ряд Н.И. Зеленина. Л., «Химия» 1968, 307 с.).
22. В.Ю.Захаров, Ю.А. Рундыгин, И.А.Щучкин Кинетика термического разложения горючих сланцев.- Горючие сланцы . Oil Shale . 1988 1/5 с.74-79.
23. Нелюбин Б.В., Алаев Г.П. Исследование пиролиза газового угля. «Химия и технология топлив и масел», 1969 №1 , с.44-50.

24. Zakharov V.Ju., Shchuchkin J.A. Kinetics of evolution of individual gases in the course of shale thermal decomposition. 1. Experimental results., J. Therm. Anal. 1986 V. 31.. №3.p.581-587.
25. Zakharov V.Ju., Shchuchkin J.A. Kinetics of evolution of individual gases in the course of shale thermal decomposition. 2. Kinetic parameters., Ibid. №4.p.805-812.
26. Митюрёв А.К. Основы теории термического разложения твердого топлива.- В кн. Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. Л., Гостоптехиздат 1959,с.21- 53 (тр. Вниипс. Вып. 7).
27. Митюрёв А.К. Основы теории термического разложения горючих сланцев. –В кн: Разработка и использование запасов горючих сланцев. Таллинн.«Валгус»1970,с.277-278.(Тр.1 симпозиума ООН на разраб. и использованию запасов горючих сланцев).
28. Бераштейн Р.С. Теплоотдача в слое. –В кн. Исследование процессов горения натурального топлива. М.,Госжергосдат.1948,с.88-97.
29. Шевкунов Н.Д. Исследование механизма переноса и теплофизических свойств сланца при сушке и полукоксовании. Автореф. дис. На соиск. Уч. Степ. Техн. Наук. Л.,1967,16с.(Лен. Техн. Ин-т им. Ленсовета.)
30. Китаев Б.И. и др. Теплообмен в доменной печи. Под ред. Б.И.Китаева. М.,«Металлургия», 1966,355с.
31. Эпштейн С.Л. К тепловой характеристике шахтного сланцевого генератора комбината «Кивиыли», - В кн: Вопросы техники и экономики промышленного полукоксования горючих сланцев. Сб.2.Л., Гостоптехиздат.,1959,с.150-175(СХК «Кивиыли».).
32. Термическая переработка сланца- кукерсита. Под ред М.Я. Губергрица. Таллинн, «Валгус», 1966, 356 с.
33. Ваг А.Д., Раян Н.В., A simple control parameter for combustion retorts.- “Ind. And Eng. Chem. Fundam”, 1976, 15, №1, p. 82-83.
34. Fauset D.W. A mathematical model of aud oil shale retort. – “Quart. Colo. Sch. Mines”,1975, 70, №3. p. 273-313.).
35. Аарна О.А.,Каллас Ю.М., Крахт В.А. Математическая модель процесса полукоксования сланца в газогенераторе поперечного потока.- «Горючие сланцы», 1973 №3. с.18-25 (Ин-т информации ЭССР. Информ. Сер.1).
36. Аарна О.А.,Каллас Ю.М. Динамическая модель сланцевого газогенератора.-В кн.: Динамическое моделирование и управление тех. Процессами с помощью ОВМ.М.,1974. с. 76-91(Тр. Советско-финского симпозиума).
37. Аэров М.Э., Тодес О.М., Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящем зернистом слоем. Л., «Химия»,1968
38. Горбис З.Р. Теплообмен дисперсных сквозных потоков. М. «Энергия»,1964.
39. Горбис З.Р. Теплообмен и гидромеханика дисперсных сквозных потоков. . М. «Энергия»,1970.
40. Горбис З.Р., Календерьян В.А., Дерман В.Б., Некоторые результаты исследования высокотемпературного теплообменника с поперечно продуваемым слоем промежуточного теплоносителя «Теплофизика высоких температур»,1967,т. 5,№5.
41. Пиоро Л.С., Русин В.И., К расчёту и проектированию теплообменников с подвижной насадкой «Химическая промышленность», 1968 , №5.
42. Yoon S., Kunil D. Gas flow and pressure drop through moving beds.- “Ind. and Eng. Chem. Process Des. And Develop.”, 1970, vol.9, №4.
43. Нехлебаев Ю.П., Дементьев В.М.,Чабан М.С., О сопротивлении движущегося плотного слоя , продуваемого газовым потоком снизу .- ИФЖ, 1969, т.16, №3.

44. Пиоро Л.С., Русин В.И., К расчёту и проектированию теплообменников с подвижной насадкой «Химическая промышленность», 1968 , №5.
45. Сукин В.В., Кузнецов Р.Ф., Гидравлическое сопротивление плотного слоя кусковых материалов. - «Химия и технология топлив и масел»1967, №8.
46. Лева М. Псевдооживление . Пер. с англ. М., Гостоптехиздат, 1961.
47. Handley D., Heggs P. The effect of the thermal conductivity of the packing material on transient heat transfer in a fixed bed.- “Int. J. Heat Mass Transfer”, 1969, vol.16, № 4.
48. Гельперин И.И., Аэров М.Э., Коган А.М. Гидравлическое сопротивление неподвижного зернистого слоя при больших отношениях диаметра зерна к диаметру трубы.- «Химия и технология топлив и масел», 1969, № 3.
49. Братчиков С.Г. и др. Теплотехника окускования железорудного сырья., М., «Металлургия»,1970.
50. Тимофеев В.Н., Теплообмен в слое. - Известия ВТИ», 1949, №2.
51. Гольдфарб Э.М. Теплотехника металлургических процессов. М., «Металлургия»,1970.
52. Швыдкий В.С. и др. Теплообмен между шихтой и газом в противотоке при наличии источников тепла.- «Известия вузов. Чёрная металлургия», 1970, №4.
53. Чуханов З.Ф., Некоторые проблемы топлива и энергетики. М., Изд-во АН СССР, 1961.
54. Китаев Б.И. и др. Теплообмен в плотном слое. М., «Металлургия», 1972
55. Гусев И.В., Никитина Н.И., Аэров М.Э., Тепломассопередача в зернистом слое ЖТФ, 1956,т.24, вып.9.
56. Круглов С.А., Скобло А.И. Исследование конвективного теплообмена между гранулированным материалом и потоком газа «Химия и технология топлив и масел»,1958,№3.
57. Горбис З.Р., Мальцева Г.В., Исследование теплообмена в поперечно продуваемом движущемся слое «Теплоэнергетика», 1968, №11.
58. Norton C.L. – Chem. And Meh. Engn”, 1946, 53, №7.
59. Norton C.L. –“J.Amer.Cer.Soc.” 1946, 29, №7.
60. Ключников А.Д., Иванцов Г.П. Теплопередача излучением в огнетехнических установках. М., «Энергия», 1970.
61. Р. Берд.,В. Стюард, Е. Лайтфут Явления переноса. М., Химия, 1974.
62. Аарна О., Аксельрод А., Орлов Г.И., Математическая модель зоны газификации в газогенераторе с поперечным потоком теплоносителя.- В кн.: Сб. статей по хим. и хим. технол. 40, Таллинн,1976,с.93-98. (Тр. ТПИ,№397).
63. Аксельрод А.А. Определение оптимальных технологических режимов в газогенераторах с поперечным потоком теплоносителя на основе модели процесса полукоксования сланца.- «Горючие сланцы», 1978,№3, с.14-20. (Ин-т информации ЭССР. Информ.сер.1).
64. Китаев Б.И. и др. Теплообмен в доменной печи. Под ред. Б.И.Китаева. М.,«Металлургия», 1966,355с.
65. Китаев Б.И. и др. Теплообмен в доменной печи. Под ред. Б.И.Китаева. М.,«Металлургия», 1966,355с.
66. Пиоттух Ю.Н., Шабанов С.И., Теплообмен в условиях трёхкомпонентного потока «Известия СО АН СССР», 1961, №11.

67. Баскаков А.П. и др. Определение коэффициента теплоотдачи от твёрдого теплоносителя к засыпке.- Тр. Межвуз. Конф. по энерготехнологическому использованию и рациональным методам сжигания мелкозернистого топлива.,Свердловск,1959.
68. Горбис З.Р., и др. Теплообмен в равномерной смеси двух дисперсных материалов ИФЖ, 1970, т. 18, №1.
69. Шабанов С.И. Исследование и комплексный расчёт движения, теплообмена и реагирования в дисперсных средах. Новосибирск. 1972 СО АН СССР.
70. Сыроедов В.И., Гинзбург А.С. Кинетический расчёт влажного дисперсного материала в виброожигенном слое с кондуктивным подводом тепла.- ИФЖ, 1965,т. 11,№6.
71. Куклинский В.В.,Горбис З.Р. Расчёт теплообмена в смеси дисперсных материалов.- «Труды ВНИИнеруд», 1973, вып. 30.
- 72.. Куклинский В.В., Горбис З.Р., Календерьян В.А., О нестационарном теплопереносе в дисперсных средах при малом времени контакта ИФЖ, 1972, т. 23, № 5.
73. Шнеллер И. Тепловой расчёт теплообменных аппаратов с плотным слоем переменной толщины при перекрёстном токе газа и частиц.- В кн.: Тепло- и массообмен. Т.5. Минск, «Наука и техника»,1968.
74. Кейс А., Лондон А., Компактные теплообменники. Пер. с англ. М., «Энергия»,1967.
75. Фраас А., Оцисик М. Расчёт и конструирование теплообменников . Пер. с англ.М., Атомиздат,1971
76. Ефимов и др. Освоение режима полукоксования кускового сланца в газогенераторах без газификации полукокса.- В кн.: Добыча и переработка горючих сланцев. Л., «Недра№, 1967, с. 79-89. (Тр. НИИ сланцев. Вып.16).
77. Ефимов и др. К исследованию особенностей полукоксования сланца в газогенераторах с поперечным потоком теплоносителя.- В кн.:Процессы переработки и продукты термического разложения горючих сланцев. Таллин, «Валгус», 1975, с. 40-59. (Тр. НИИ сланцев. Вып.20 Тр. НИИ сланцев. Вып.16).).