

6
А-44

АКАДЕМИЯ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР
СОВЕТ ПО ХИМИЧЕСКИМ И ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИМ НАУКАМ

На правах рукописи

Ю. В. А Р А Н О В И Ч

ИССЛЕДОВАНИЕ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ ГАЗА ТЕРМИЧЕСКОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ СЛАНЦА С ТВЕРДЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ

(346 - химическая технология топлива и газа)

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Таллин, 1971

АКАДЕМИЯ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР
СОВЕТ ПО ХИМИЧЕСКИМ И ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИМ НАУКАМ

На правах рукописи

Ю. В. А Р А Н О В И Ч

ИССЛЕДОВАНИЕ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ ГАЗА ТЕРМИЧЕСКОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ СЛАНЦА С ТВЕРДЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ

(346 - химическая технология топлива и газа)

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Таллин, 1971

Работа выполнена в порядке прохождения заочной аспирантуры в секторе деструктивных процессов Института химии АН ЭССР и в лаборатории переработки сланцев Научно-исследовательского Института сланцев Министерства нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности СССР.

Научный руководитель — доктор технических наук,
профессор М.Я. ГУБЕРГРИЦ.

Официальные оппоненты:

1. Доктор технических наук, профессор
С.И. ФАЙНГОЛЬД
2. Кандидат технических наук, старший научный
сотрудник М.Ю. КОРВ.

Коллективный рецензент — ведущее предприятие —
— сланцехимический комбинат "Кивийоли"

Автореферат разослан "31" августа 1971 г.

Защита диссертации состоится "в I декаде" октября 1971 г.

на заседании Совета по химическим и геолого-минералогическим наукам Академии Наук ЭССР.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АН ЭССР (г. Таллин, бульвар Ленина 10).

Ученый секретарь Совета
доктор геолого-минералогических наук

Р. МЯНИЛЬ

Горючий сланец-кукерсит Прибалтийского месторождения является важнейшим видом энергетического топлива и технологического сырья химической промышленности Северо-Западной части СССР.

Уникальные свойства, которыми обладает данный вид топливного сырья, заставляют особенно внимательно подходить к изучению наиболее рациональных направлений применения этого вида каустобиолитов. Будучи многозольным твердым топливом, сланец-кукерсит по разнообразию и технологической ценности продуктов его переработки находится в одном ряду с нефтью.

Однако, несмотря на все увеличивающиеся в настоящее время размеры добычи прибалтийского горючего сланца, принципиальные вопросы о путях его наиболее эффективного использования в народном хозяйстве в полной мере удовлетворительно ещё не решены. Так в 1969 году в Эстонской ССР из добытых более чем 17,5 млн. тонн сланца, что эквивалентно около 5 млн. тонн нефти, лишь менее одной трети подверглось технологической переработке. Остальная часть добычи использована непосредственно, как энергетическое топливо.

По мере ввода в строй новых электростанций, потребление сланца для энергетических целей будет быстро возрастать и достигнет в Северо-Западном районе к 1980 г. ориентировочно — 45 + 50 млн. тонн в год. Если же при этом объём переработки сланца останется на прежнем уровне при неизменной технологии, то в продукты, направляемые на химическое использование, войдёт не более 1,5 + 2% потенциального тепла добываемого сланца. Непосредственное сжигание в энергетических топках такого количества топлива, являющегося ценным химическим сырьём, будет находиться в явном противоречии с положениями программы КПСС, где обращено самое серьёзное внимание на вопросы комплексного использования топлива и получения на этой основе ценных химических продуктов.

Помимо этого, сжигание сланца в котельных установках

связано с повышенным загрязнением атмосферы и расходом дефицитной кислотоупорной стали вследствие коррозии аппаратуры.

Эффективная схема использования органического вещества сланца должна предусматривать предварительное извлечение из него наиболее ценных для химии продуктов и сжигание в топках энергетических котлов оставшейся части органического вещества, освобожденной от золы и большей части серы. При прямом же сжигании сланца сторафт и компоненты, стоимость которых при квалифицированном использовании значительно превышает их ценность как топлива.

Одним из наиболее рациональных и высоко эффективных путей комплексного использования эстонского горючего сланца-кукерсита в народном хозяйстве является энерготехнологическое направление переработки этого каустобиолита на базе его термической деструкции методом твердого теплоносителя по схеме ЭНИИ им. Кржижановского.

Характерной особенностью этого метода является возможность получать большие количества пирогазов, содержащих до 36% объема низших олефинов, стоимость которых по их выделению даже при относительно небольших масштабах переработки сланца находится на уровне перспективной стоимости олефинов, полученных из нефтяного сырья. Последнее и позволяет рассматривать газы термической переработки сланца в агрегатах с твердым теплоносителем (УТТ) как принципиально новый перспективный источник низших олефинов - сырья производств основного органического синтеза.

При энерготехнологическом направлении переработки сланца одной из наиболее оправданных схем является использование лишь средне-тяжелой части смолы в качестве энергетического топлива. Легкие же продукты процесса направляются, как вторичное сырье, для получения широкой гаммы продуктов и полупродуктов химических синтезов, одним из главных компонентов которых являются мономеры олефинов. При этом в сферу собственно химической переработки может войти сумма углеводородной продукции, составляющая до 25% потенциального тепла сланца.

Цели и задачи работы

Организация и технико-экономическая оценка эффективности производств основного органического синтеза на базе газообразных олефинов совершенно невозможна без точного знания конкретного и детального состава подлежащего переработке газового сырья. При этом требуется знать не только распределение в газе целевых и балластных компонентов, но и содержание затрудняющих переработку вредных примесей. До начала проектирования промышленных комплексов по переработке газового сырья должны быть известны, по крайней мере, - в принципе, практически приемлемые способы элиминации вредных примесей до установленных норм либо чисто технологическими средствами в процессе производства газов, либо с помощью дополнительных систем газоочистки.

Непосредственными задачами предлагаемого исследования являлись:

- получение достаточно достоверных данных о содержании вредных примесей в газе термической переработки сланца на УТТ для создания основы промышленного проектирования будущих газоочистительных сооружений;
- выяснение процессов генезиса и окончательного формирования вредных примесей в той степени, в которой эти процессы определяют конечный состав газа;
- изучение влияния технологического режима переработки сланца на УТТ на содержание и состав вредных примесей газа с целью возможного уменьшения их конечной концентрации в производимом

газовом сырье посредством рационального регулирования режима с целью его оптимизации.

В работе изложены и обобщены результаты экспериментальных лабораторных и стендовых исследований и систематических наблюдений процессов производства олефиносодержащих газов на установке термической переработки сланца с твердым теплоносителем полупромышленного типа - УТТ-200 и головном промышленном агрегате - УТТ-500.

Диссертация содержит 146 страниц машинописного текста и включает 28 таблиц и 15 рисунков. Она состоит из введения, 6 глав или разделов, заключения, выводов и перечня литературы 114 наименований работ советских и зарубежных авторов.

Работа выполнена в порядке прохождения заочной аспирантуры при Институте химии Академии наук ЭССР, в лаборатории переработки сланцев НИИ Сланцев Министерства нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности СССР.

Основная часть экспериментов проведена в опытном цехе сланцехимического комбината "Кивиули".

Автор приносит благодарность членам научно-технических коллективов упомянутых учреждений и предприятий за оказанные помощь и содействие при выполнении настоящей работы.

Исследование кислых компонентов газа

Важной группой балластных и вредных примесей сырого полукоксового газа являются кислые компоненты - сероводород и двуокись углерода. Содержание их в газе УТТ подвергнуто сис-

тематическому изучению.

Известно, что сероводород и углекислота являются неизбежными спутниками газообразования при практически любой опосредованной термической разложения сланца-кукерсита. Так при полукоксовании тонны прибалтийского сланца в туннельных печах в газ переходит не менее 4,5 кг сероводорода. В процессе же переработки сланца на УТТ наблюдаются в 15-20 раз меньше величины. Отсюда неизбежно следует, что подавляющая масса первично образовавшегося сероводорода удаляется из газа в результате интенсивных вторичных процессов, роль которых особенно велика при полукоксовании сланца-кукерсита на УТТ. В изученных условиях формирование кислых компонентов газа определяется не столько особенностями первичных процессов их образования при термическом разложении сланца, сколько глубиной вторичного взаимодействия с окислами металлов, входящих в состав твердого теплоносителя.

Естественно, при хемосорбции кислых компонентов парогазовой смеси в системе реактора первостепенную роль играет температура реагентов. Так температурой зольного теплоносителя практически однозначно определяется степень его декарбонации, поскольку парциальное давление углекислоты в топочной системе УТТ почти постоянно. Не менее важна и конечная температура материалов в реакторе УТТ, т.к. рост последней достигается либо за счет увеличения соотношения теплоноситель/сланец, либо за счет повышения температуры поступающей золы, что соответственно эквивалентно росту удельного количества и потенциала хемосорбции теплоносителем кислых компонентов парогазо-

вой смеси.

Следовательно, важнейшими технологическими показателями являются параметры температурного режима работы реакторов. Применение элементов математической статистики для обработки результатов наблюдений позволило установить основные закономерности технологического процесса, определяющие конечный уровень концентраций сероводорода и углекислоты в получаемом газовом сырье.

Предложена математическая форма для выражения воздействия температур материалов в реакторе УТТ на результаты процесса полукоксования в виде комплексных критериев, значения которых определяют средний уровень конечной концентрации кислых компонентов в газе. Так например, конечная концентрация сероводорода в полукоксовом газе УТТ может быть представлена в виде функции:

$$[H_2S] = 5,3 \cdot 10^{-6} \exp 1,25 \Theta,$$

где $[H_2S]$ - средняя концентрация сероводорода, г/м³,
 Θ - суммарный температурный критерий.

Последний же вычисляется по формуле:

$$\Theta = \frac{[1400 - (t_T + t_p)] 100}{1400},$$

где t_T и t_p - соответственно температуры теплоносителя и смеси материалов на выходе из реактора УТТ, °С.

Наблюдения показали также, что колебания концентраций сероводорода в полукоксовом газе неизменно сопровождаются сопряженными синфазными колебаниями концентраций двуокиси

углерода, что указывает на одновременную сильную хемосорбцию обоих компонентов веществами резко выраженного щелочного характера.

Взаимосвязь концентраций обеих вредных примесей газа УТТ может быть представлена линейным уравнением:

$$[CO_2] = 4,4 [H_2S] + 0,6,$$

где $[CO_2]$ и $[H_2S]$ - объёмные концентрации, соответственно углекислоты и сероводорода. Наличие свободного члена в уравнении указывает, что концентрация двуокиси углерода не может быть равной нулю.

Установлено, что путем регулирования температурного режима работы УТТ в технологически доступных пределах средняя концентрация сероводорода в газе может быть снижена до устойчивого уровня 1,0 г/м³, а двуокиси углерода - 1,0% объёма. Это позволяет ограничиться сравнительно простой и компактной системой дополнительной очистки газа от этих примесей. Предложен и испытан в статических и динамических условиях на лабораторной установке непрерывного действия эффективный способ очистки газа УТТ от остаточных кислых примесей путем барботирования через осветленную щелочную воду после отстоя пульпы из системы гидрозолоудаления УТТ. Эффективность метода подтверждена опытами на стендовой установке, главным образом, - применительно к очистке газа от сероводорода, в меньшей мере - от двуокиси углерода.

Органические соединения серы

В результате проведения балансовых опытов установлено, что при полукоксовании сланца на УТТ до 90% серы, содержащейся в исходном сырье связывается компонентами твердых материалов в реакторе и выводится из системы. В газ полукоксования переходит не более 1% исходной серы. Около 95% этого количества входит в состав сероводорода. Остальные 5% представлены летучими органическими соединениями серы.

В итоге систематических исследований установлены ориентировочный средний уровень и пределы колебания концентрации сераорганических соединений в газе УТТ. Выявлены основные закономерности, определяющие содержание этих примесей.

В среднем в газе УТТ-500 присутствует всего около 120 мг/м³ серы органических соединений, что значительно ниже установленных норм. Из этой суммы около 50 мг/м³ находится в форме тиофенов. Остальное количество представлено сероуглеродом и сероокисью углерода. Меркаптаны встречаются лишь в виде следов.

Ближайшее изучение процессов генезиса сераорганических соединений в реакторе УТТ приводит к выводу, что к образованию тиофенов, меркаптанов, сероуглерода и сероокиси углерода приводят не менее десяти конкурирующих равновесных реакций в результате сложных взаимодействий кислых компонентов газа: сероводорода, двуокиси углерода, двуокиси серы при участии углерода, окиси углерода и углеводородных радикалов. При этом повышение парциальных давлений кислых компонентов в зоне ре-

актора почти всегда приводит к смещению равновесия реакций в сторону образования сераорганических соединений.

Расчёты термодинамической устойчивости некоторых систем перечисленных реагентов показали, что в условиях реактора УТТ должны спонтанно и энергично протекать реакции элиминирования сероуглерода и сероокиси углерода с образованием сероводорода. Тем самым увеличение времени пребывания парогазовой смеси в реакторе должно вести к снижению содержания сераорганических соединений в газе. Этому способствует и повышение конечной температуры смеси материалов в реакторе УТТ, которое благоприятствует удалению из системы кислых компонентов газа и тем самым - смещению термодинамического равновесия сопряженных реакций в сторону элиминации сераорганических соединений. К той же цели приводят меры, направленные на уменьшение перетока дымовых газов в реакторе.

Это также подтверждается установлением достаточно тесной корреляционной связи концентраций сераорганических соединений и кислых компонентов в газе УТТ. Коэффициент ранговой корреляции при этом имеет величину + 0,8.

Таким образом, путем рационального регулирования параметров температурного режима УТТ, которые определены в настоящей работе, конечное содержание сераорганических примесей в газе полукоксования может быть снижено далеко за пределы допустимые существующими нормативами. В этом случае надобность в дополнительной очистке газа от органических сернистых соединений отпадает.

Высшие углеводороды

К этой группе примесей отнесены пары углеводородов с числом атомов углерода в молекуле - 5 и более. Для определения их концентраций в газе применялись методы вымораживания при температуре твердой углекислоты и - адсорбции на активном угле. При использовании обоих методов получены примерно одинаковые результаты.

Установлен средний уровень содержания высших углеводородов (так называемого газбензина) в газе УТТ: $250+300$ г/м³. Это превышает существующие нормы примерно на 30%. Температура в реакторе в пределах её варьирования от 480 до 530⁰С мало отражается на выходе и составе газбензина. Индивидуальный и групповой химический состав газового бензина УТТ, 70% которого представлено алифатическими олефинами, в том числе - 15% (по весу) - диолефинами с сопряженными двойными связями (табл. I), неблагоприятен для проведения операций подготовки газа к химическому использованию вследствие значительной склонности этих соединений к полимерообразованию. Поэтому в технологическую схему подготовки газа следует обязательно включить элемент очистки его от высших углеводородов, предпочтительно - методом сорбции соляровым маслом.

Применение газожидкостной распределительной хроматографии с использованием термохимического принципа детектирования компонентов позволило установить состав газбензина примерно на 90% путем исследования небольших проб (несколько мл) сырого полукоксового газа. Эта методика внедрена в практику ис-

следований на опытно-промышленном агрегате УТТ и может быть рекомендована для контроля работы УТТ в условиях крупных энерготехнологических комплексов.

Таблица I

Типичный состав газового бензина при работе УТТ-500 на режиме полукоксования 490⁰С, % веса

№№	Компоненты	Содерж.	№№	Компоненты	Содерж.
1	н-пентан	10,1	10	циклопентан	2,8
2	пентан-1	15,5	11	гексен-1	13,9
3	2-метилбутен-1	1,2	12	гексен-2	4,7
4	2-метилбутен-2	2,3	13	тр.-пентадиен-1,3	6,9
5	транс-пентен-2	6,1	14	цис-пентадиен-1,3	4,8
6	цис-пентен-2	3,5	15	циклогексан	1,4
7	циклопентан	1,5	16	н-гептан	2,3
8	н-гексан	4,7	17	гептен-1	3,0
9	изопрен	2,0	18	неидентифициров.	1,4
				всего	88

Остальные 12% представлены ароматическими углеводородами и кетонами.

Возможность непосредственно анализировать небольшие пробы газа на содержание основных углеводородов послужила предпосылкой для разработки простого оригинального способа определения коэффициентов распределения углеводородных компонентов в системе: газ УТТ - жидкий абсорбент.

Способ заключается в сочетании статического метода исследования с хроматографическим методом анализа газовой фазы. Анализируются составы исходного газа и газа в закрытом сосуде

Таблица 2

Коэффициенты распределения основных углеводородных компонентов в абсорбционной системе соляровое масло – газ термической переработки сланца с твердым теплоносителем

над исследуемым абсорбентом в состоянии динамического равновесия.

Разработана простая удобная формула для вычисления коэффициентов распределения по результатам хроматографирования, позволяющая обходиться без определения абсолютных концентраций распределяющихся газовых компонентов:

$$H_i^t = \frac{V_n}{V_{ж}} \left(\frac{h_{in}}{h_{ik}} - 1 \right) + 1,$$

где H_i^t – коэффициент распределения i -го компонента в условиях опыта; h_{in} , h_{ik} – высоты пиков i -го компонента на хроматограммах соответственно – в начальной и конечной пробах газа, пропорциональные начальной и конечной концентрациям компонента; $\frac{V_n}{V_{ж}}$ – отношение калиброванного объема реакционного сосуда к объему жидкой фазы сорбента – величина обратная количеству орошения.

Данный способ отличается тем, что при изучении процессов жидкостной абсорбции углеводородов из газовых фаз с практически любым числом компонентов, позволяет учесть их взаимовлияние и степень отклонения процесса от законов поведения идеальных растворов в условиях, достаточно близких к реальным.

Таким образом определены коэффициенты распределения основных углеводородных компонентов в системе соляровое масло-газ УТ при 20°C и атмосферном давлении. Установлены значительные отклонения поведения подобной абсорбционной системы от законов Рауля-Дальтона (табл.2).

Углеводороды	Коэффициенты распределения	
	вычисленные по закону Рауля-Дальтона	экспериментально определенные
Метан	0,3	0,2
Этилен	1,63	2,8 ± 0,14
Этан	2,7	6,0 ± 2,0
Пропилен	10,2	18,0 ± 1,0
Пропан	11,8	13 ± 1,8
Бутадиен-1,3	41,3	31 ± 1,1
Бутен-1	39,6	27 ± 3,0
Цис-бутен-2	52,0	40 ± 3
Транс-бутен-2	50,5	43 ± 6
Метилпропен	39,2	27 ± 3
Н-бутан	48,6	50 ± 5
Цис-пентадиен-1,3	243	279 ± 53
Транс-пентадиен-1,3	224	233 ± 33
2-метилбутадиен-1,3	165	197 ± 8
Пентен-1	142	106 ± 10
Цис-пентен-2	185	150 ± 14
Транс-пентен-2	181	132 ± 10
2-метилбутен-2	197	123 ± 16
Н-пентан	178	137 ± 14
Гексен-1	504	401 ± 24
Гексен-2	601	533
Н-гептан	2120	293 ± 137
Н-гексан	622	433 ± 5

Приведенные результаты успешно использованы в расчетах промышленной очистки газов УТТ от высших углеводородов посредством абсорбции соляровым маслом.

Окислы азота

Оксид азота – единственный из известных оксидов азота, обнаруженных в составе газов термической переработки сланцев. В то же время – это одна из наиболее вредных и трудно удаляемых примесей углеводородных газов пиролизического происхождения, используемых в качестве химического сырья.

Систематическими исследованиями установлено, что среднее содержание в сыром газе УТТ окиси азота, определенной по методу ГИАП, находится на уровне $20 \cdot 10^{-6}\%$ объема. Это превышает существующую норму в четыре раза.

В ходе работы не удалось установить жесткой связи концентрации окиси азота в газе полукоксования с каким-либо из регулируемых параметров технологического режима работы УТТ. Статистический анализ указывает на невозможность эффективного воздействия на уровень содержания этой примеси технологическими средствами. Дополнительная очистка полукоксового газа от окиси азота, в случае его химического использования представляется неизбежной.

До настоящего времени вопросы образования окиси азота в сланцевых пирогазах практически не изучены и совершенно не освещены в литературе. По данным балансового расчета доля этого окисла, вносимого в реактор потоком дымовых газов из

топочной системы не превышает 7% его суммарного количества.

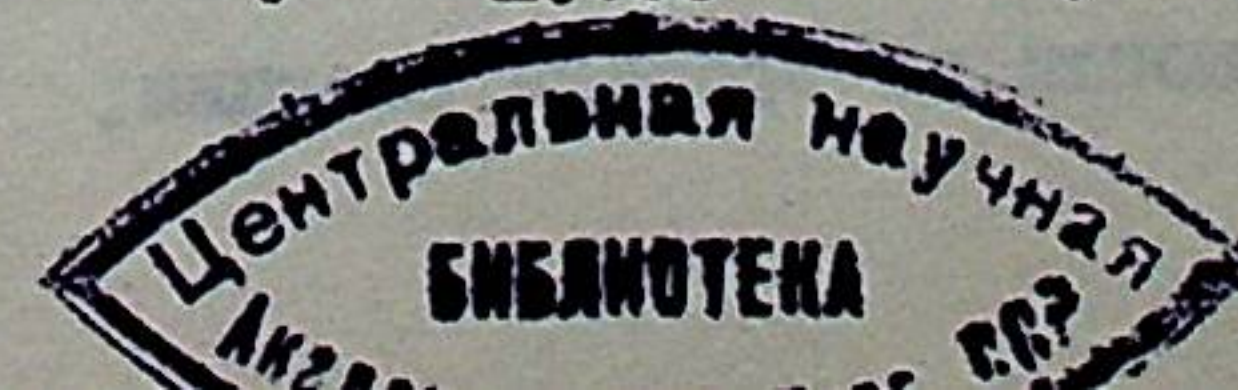
Для выяснения принципиально важной альтернативы: сопровождается ли термическое разложение сланца-кукерсита обязательным образованием окиси азота, или последняя имеет исключительно экзогенное происхождение, предпринято специальное лабораторное исследование. Навеска сланца, помещенная в герметический реактор, постепенно нагревалась до 500°C . Летучие продукты термического разложения эвакуировались потоком инертного газа и анализировались на содержание окиси азота.

Обобщенные результаты исследования динамики выделения окиси азота при термическом разложении сланца-кукерсита представлены в табл.3.

Таблица 3

Обобщенные результаты исследования динамики выделения окиси азота при термическом разложении сланца кукерсита

Температура в реакторе $^{\circ}\text{C}$	Выход на тонну сланца		Концентрация окиси азота в газе $\text{мл}/\text{м}^3$
	Газ термического разложения, м^3	Оксид азота, мл	
30	0	0	–
100	1	0	0
140	2	следы	следы
200	2	600	300
315	2	1.600	800
380	4	2.200	550
410	8	2.400	300
450	12	2.400	200
475	20	2.400	120
490	24	2.400	100
500	30	2.400	80



Из рассмотрения полученных данных, несомненно, следует, что окись азота является имманентной составляющей сланцевого газа при любом оформлении процесса термического разложения. Такой вывод носит универсальный характер, поскольку практически все потенциальное количество этого окисла выделяется при нагревании вещества сланца от 100 до 400°C. В связи с этим, несомненно, что подавляющая масса окиси азота формируется непосредственно в реакторе УТТ. Расчёт показывает также, что свыше 99% первоначально выделившейся окиси азота элиминируется непосредственно в реакторе за счёт процесса восстановительной конверсии в данной гетерогенной системе.

Предположение, что химические превращения примеси спонтанно протекают в реакторе УТТ с участием зольного теплоносителя, явилось предпосылкой исследования каталитической активности последнего при трансформациях как окиси азота, так и углеводородных компонентов газа. В итоге удалось показать, что сланцевая зола в условиях реактора УТТ является активным катализатором восстановительной конверсии окиси азота. Равным образом, в присутствии зольного теплоносителя ускоряется протекание реакций гидрирования, гидролитической конверсии и изомеризации двойных связей углеводородов. Восстановительная конверсия окиси азота на стационарном слое зольного катализатора при 300°C описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка:

$$C = C_0 e^{-2,16t}$$

где: C - текущая концентрация окиси азота в газе в зависимости от времени реакции;

C_0 - начальная концентрация окиси азота;

t - время реакции в секундах;

e - основание натуральных логарифмов;

2,16 - константа скорости реакции в условиях опыта, сек⁻¹.

При соответствующем подборе условий процесс мало затрагивает полезные компоненты газа - речь идёт, в первую очередь, об олефинах.

Полученные таким образом результаты положены в основу разработки экономически целесообразного и технически эффективного метода каталитической конверсии окиси азота в среде газа полукоксования сланца на УТТ или других углеводородных газов аналогичного состава.

Кислород и ацетилен

(см.и)
Статистически определенное среднее содержание ацетилена в сыром газе УТТ - 0,004% объёма в свете современных технических требований может считаться достаточно малым, и необходимость очистки газа от этой примеси исключена.

Равным образом отпадает надобность в очистке полукоксового газа УТТ от свободного кислорода, так как проведенным исследованием установлено практически полное отсутствие примеси последнего. Ранее, на протяжении ряда многих лет, концентрация его оценивалась десятками долями процента и выше.

Тщательная проверка существующей методики аналитического определения кислорода в углеводородных технологических газах показывает, что источником завышения результатов является генерация свободного кислорода в поглотительном сосуде с рас-

твором брома на газоанализаторах типа ВТИ. В ходе анализа кислород выделяется вследствие реакции гидролиза брома, чему способствует присутствие в газовой пробе олефинов. В исследовании разработана и применена оригинальная методика хроматографического определения кислорода в углеводородных газах с применением термохимического принципа детектирования этого компонента.

Содержание в газе азота – балластной примеси, не оказывающей агрессивного воздействия в процессах подготовки, очистки и разделения газового сырья, но снижающей экономические показатели этих операций, может подвергаться регулированию и даже практически полной элиминации путем установления необходимого гидравлического режима работы реактора УТТ.

Результаты настоящей работы использованы на практике для выдачи рекомендаций по разработке более совершенных методов очистки технологических углеводородных газов от тех или иных вредных примесей и для составления схем рациональной подготовки газа полукоксования сланца из установок с твердым теплоносителем, в частности, при проектировании энерготехнологических комплексов прибалтийского сланцевого бассейна.

В ы в о д ы

I. Установлены основные закономерности процесса термической переработки сланца на УТТ, определяющие формирование кислых компонентов полукоксового газа: сероводорода и двуокиси углерода. В изученных условиях конечный уровень концен-

траций этих примесей определяется глубиной их вторичного взаимодействия с окислами металлов в составе твердого теплоносителя. Наиболее важными технологическими показателями при этом являются температурные параметры процессов в реакторе установки.

Путем регулирования температурного режима работы УТТ в технологически доступных пределах средняя концентрация сероводорода в газе может быть снижена до $1,0 \text{ г/м}^3$, а двуокиси углерода – до $1,0\%$ объема.

2. Предложен и испытан в статических и динамических условиях способ очистки газа от остаточных кислых компонентов посредством барботирования через осветленную щелочную воду гидрозолоудаления.

3. Определены ориентировочный средний уровень и пределы колебания концентраций сераорганических соединений в газе УТТ. Выявлены основные закономерности генезиса этих примесей. Снижение содержания органических соединений серы способствует повышению конечной температуры и увеличению времени пребывания парогазовой смеси в реакторе установки. С помощью рационального управления режимом работы реактора конечное содержание сераорганических примесей газа может быть снижено за пределы, допустимые существующими нормативами.

4. Установлены состав и среднее содержание высших углеводородов в газе УТТ. Оно превышает действующие нормы примерно на 30% . В технологическую схему подготовки газа обязательно должен войти элемент очистки его от высших углеводородов, предпочтительно – методом сорбции сорбентом маслом.

5. Разработан и использован простой способ определения коэффициентов распределения углеводородных компонентов в системе газа УТТ - жидкий сорбент.

При 20°C и атмосферном давлении установлены значительные отклонения поведения подобной абсорбционной системы от законов Рауля-Дальтона.

6. Среднее установленное содержание окиси азота в сыром газе УТТ составляет $20 \cdot 10^{-6}\%$ объёма. Это превосходит существующую норму примерно в четыре раза.

Доказано, что окись азота является имманентной составляющей сланцевых пирогазов при любом оформлении процесса термического разложения. Статистический анализ указывает на невозможность эффективного воздействия технологическими средствами на уровень концентрации этой примеси в газе УТТ. Дополнительная очистка газового сырья от окиси азота представляется неизбежной.

7. Показано, что сланцевая зола в условиях реактора УТТ является активным катализатором процессов восстановительной конверсии окиси азота, а также - реакций гидрирования, гидролитической конверсии и изомеризации двойных связей низших углеводородов.

Этот факт положен в основу разработки экономически целесообразного и технически эффективного метода каталитической конверсии окиси азота в среде газа полукоксования сланца или других углеводородных газов аналогичного состава.

8. Статистически определенное среднее содержание ацетилена в полукоксовом газе УТТ составляет лишь 0,004% объёма, а

свободный кислород практически отсутствует, в связи с чем необходимость в очистке газа от этих компонентов отпадает.

Доказано, что определение кислорода в газе УТТ на газоанализаторе типа ВТИ (ГОСТ 5439-56) приводит к грубому завышению результатов вследствие генерации свободного кислорода в поглотительном сосуде с бромом.

9. Разработана и использована в исследовании оригинальная методика хроматографического определения кислорода в углеводородных газах с применением термохимического принципа детектирования этого компонента.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Аранович Ю.В., Степанов И.И. Исследование содержания сероводорода в газе полукоксования сланцевой мелочи методом твердого теплоносителя. - Булл. "Горючие сланцы", № 4, Таллин, 1961.

2. Аранович Ю., Нудельштейер Н., Губергриц М. Применение зольной пульпы для очистки сланцевого газа из агрегата с твердым теплоносителем. - Булл. "Горючие сланцы", № 2, 3, Таллин, 1967.

3. Аранович Ю.В., Нудельштейер Н.Ф. Исследование состава газа полукоксования сланца, как возможного сырья для органического синтеза. В сб. Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, Вып. 13, Гостоптехиздат, 1964.

4. Аранович Ю.В., Нудельштейер Н.Ф. Определение состава газового бензина непосредственно из пробы газа - в сб. "Добы-

ча и переработка горючих сланцев", вып.15, "Недра", 1966.

5. Аранович Ю.В. К определению коэффициентов распределения компонентов при абсорбции углеводородных смесей. Там же.

6. Петухов Е.Ф., Аранович Ю.В., Нудельштейнер Н.Ф. Влияние температуры процесса на состав газа полукоксования сланца в установке с твердым теплоносителем. Там же, вып. 14, 1965.

7. Аранович Ю.В. Прямое определение кислорода в сланцевых газах, там же, вып. 17, 1968.

8. Аранович Ю.В. Об ошибках определения кислорода на газоанализаторе типа ВТИ. Там же, вып. 18, 1969.

9. Аранович Ю.В. К вопросу о происхождении окиси азота в сланцевых газах, там же, вып. 19 (в печати).

10. Аранович Ю.В. Способ очистки промышленных углеводородных газов от окислов азота, авт.свид. № 278946 от 11/11-68 Бюл.изобретений № 26, 1970.