

<https://doi.org/10.3176/oil.1999.4.08>

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ (рН) ПОДСМОЛЬНЫХ ВОД РЕТОРТНЫХ УСТАНОВОК «КИВИТЕР»

INFLUENCE OF DIFFERENT FACTORS ON HYDROGEN ION EXPONENT (pH) OF THE TAR WATER FROM KIVITER VERTICAL RETORTS

**В. М. ЕФИМОВ
С. К. ДОЙЛОВ**

**V. YEFIMOV
S. DOILOV**

Институт сланцев
Таллинского технического
университета
ул. Ярвекюла 12, Кохтла-Ярве
30328 Эстония

Tallinn Technical University,
Institute of Oil Shale
12 Järveküla St., Kohtla-Järve
30328 Estonia

The pH value of tar waters from the Kiviter retorts depends, first of all, on the dust carry-over with oil vapours and gas from the retorts. This dust contains free calcium oxide that initiates alkaline reaction of tar water. The recommendations for diminishing the dust carry-over are presented: lowering the temperature in gas outlets; using four gas outlets for 1000 t retorts; transition to the use of low-concentrated oil shale, processing oil shale in circular retorting chamber, etc.

Большой опыт эксплуатации установки дефеноляции подсмольных вод на предприятии AS "Kiviter" (теперь – "Viru Chemistry Group" AS) свидетельствует о том, что экстракция фенолов протекает нормально тогда, когда эти воды являются кислой средой с рН не выше 5-6, и существенно ухудшается в щелочной среде [1]. Поэтому изучение влияния различных факторов на рН подсмольных вод ретортных установок с целью снизить этот показатель представляет практический интерес.

При переработке кускового сланца в промышленных ретортах различных установок «Кивитер» рН подсмольных вод изменяется в больших пределах – от 2,5 до 7,5. Причем каждой ретортной установке свойственно свое стабильное значение (табл. 1). Самый низкий рН характерен для малопроизводительных реторт цилиндрического типа

ГГС-3, а по мере их укрупнения он возрастает, достигая самого высокого значения (7,3–7,5) в случае 1000-тонных.

Как видно из табл. 1, по величине рН подсмольных вод ретортные установки можно совершенно четко разделить на четыре группы:

- | | |
|---------------------------|---------|
| 1. ГГС-3 | 2,5–3,2 |
| 2. ГГС-4 | 3,5–4,5 |
| 3. ГГС-5 и ГГС в Кививыли | 4,5–5,5 |
| 4. 1000-тонные реторты: | |
| ГГС-5 | 4,3–6,5 |
| ГГС-6 | 5,7–7,3 |

Таблица 1. рН подсмольной воды ретортных установок «Кивитер»

Table 1. pH-Values of Tar Water from Kiviter Retorts

Год	ГГС-3	ГГС-4	ГГС-5	1000-тонные реторты	
				ГГС-5	ГГС-6
1993	2,9	4,7	5,2	5,1	5,5
	2,4–3,3	3,4–4,8	4,2–5,5	4,2–6,0	4,8–6,4
1994	2,7	4,2	5,1	6,1	6,0
	2,4–3,0	3,9–4,9	4,8–5,5	4,1–7,3	4,7–7,4
1995	–	–	–	5,9	6,6
	–	–	–	4,7–6,7	5,5–7,5
1996	3,1	3,7	5,0	5,3	6,8
	2,5–3,4	3,5–4,8	4,1–5,6	3,9–6,5	6,1–7,3
1997	2,8	3,8	5,1	5,6	7,3
	2,5–3,4	3,3–4,4	4,6–5,4	4,5–6,9	6,4–7,5
1998	2,7	3,5	5,1	5,0	7,1
	2,6–2,8	3,4–3,6	4,8–5,4	4,5–5,4	6,7–7,4
Среднее Значение	2,8	4,0	5,1	5,5	6,5
	2,5–3,2	3,5–4,5	4,5–5,5	4,3–6,5	5,7–7,3

Примечание: В числителе дано среднее значение рН за год, в знаменателе – колебания по среднемесячным данным.

Note: Numerator is the average value of pH per year, denominator – fluctuations according to average values per month.

Из таблицы 2 видно, что рН подсмольных вод очень хорошо коррелирует с зольностью тяжелых смол ретортных установок ($r = 0,966$). Это дает основание для предположения о том, что рН подсмольных вод существенно зависит от уноса пыли (твердой фазы) из реторт с парогазовой смесью в конденсационную систему (например, по практическим данным, с тяжелой смолой в первичных воздушных холодильниках 1000-тонных реторт осаждается примерно 95 % от общего уноса пыли с парогазовой смесью).

Для периода 1993-1998 гг. указанная зависимость выглядит следующим образом:

	Зольность тяжелой смолы, %	pH подсмольной воды
ГГС-3	0,47	2,8
ГГС-4	1,33	4,0
ГГС-5	4,0	5,1
1000-тонные реторты:		
ГГС-5	6,2	5,5
ГГС-6	7,3	6,5

Таблица 2. Зольность тяжелой смолы ретортных установок «Кивитер», %

Table 2. Ash Content of Heavy Oil from Kiviter Retorts, wt. %

Год	ГГС-3	ГГС-4	ГГС-5	1000-тонные реторты	
				ГГС-5	ГГС-6
1993	0,44	1,4	3,4	7,3	-
1994	0,46	2,0	4,0	6,2	4,9
1995	0,29	1,1	3,4	8,5	6,6
1996	0,59	1,1	4,1	4,6	9,0
1997	0,50	1,5	4,8	6,6	9,4
1998	0,57	0,9	4,2	4,2	6,7
Среднее значение	0,47	1,33	4,0	6,2	7,3

Известно, что в составе пыли, уносимой из реторт с парогазовой смесью, всегда содержится свободный оксид кальция (табл. 3), который инициирует щелочную реакцию в подсмольной воде. Чем больше свободного оксида кальция взаимодействует в конденсационной системе с подсмольной водой, тем выше ее pH.

Действительно, как видно из табл. 4, в которой обобщен большой опыт переработки сланца в вертикальных ретортах различной конструкции, без всякого сомнения, pH подсмольной воды в первую очередь увеличивается при повышении пропускной способности этих реторт по сланцу, что, естественно, сопровождается увеличением уноса пыли с парогазовой смесью в конденсационную систему установки. Особенно убедительно об этом свидетельствуют результаты балансового испытания на ГГС-5 реторты № 7, подключенной к отдельной конденсационной системе.

Таблица 3. Характеристика уноса пыли (твердой фазы) с парогазовой смесью, уловленной с помощью металлических пластинок в газоотводах реторты № 7 на ГГС-5*

Table 3. Dust (Solid Phase) Carry-Over with Oil Vapours and Gas Collected by Metal Plates in Gas Outlets of Retort No. 7 at GGS-5*

Пропускная способность по сланцу, т/ч	Содержание в расчете на сухой унос пыли после экстракции растворимых веществ спиртобензольной смесью, %				
	$(CO_2)_M^d$	A^d	ГМ**	Оксид кальция	
				общий	свободный
6,6	13,0	73,7	13,3	17,25	2,86
8,4	13,6	52,8	33,6	15,31	0,0
8,7	13,1	66,3	20,6	17,99	3,57
7,1	17,8	69,3	12,9	22,30	2,43
8,7	11,0	53,3	35,7	15,01	2,88
6,8	14,9	67,9	17,2	21,15	4,82
6,6	12,8	64,0	23,2	17,15	3,00
7,1	12,2	59,7	28,1	16,85	3,43
5,5	13,8	68,2	18,0	17,95	2,63
7,4	14,9	61,5	23,6	19,06	2,23
5,8	11,3	66,9	21,8	15,07	2,57
6,0	11,6	69,0	19,4	17,39	4,80
5,2	13,2	65,6	21,2	17,59	2,98
6,0	11,7	77,7	10,6	17,44	4,73
6,3	11,6	76,5	11,9	17,39	4,80
Среднее значение					
6,8	13,1	66,2	20,7	17,66	3,18

* В период обследования температура парогазовой смеси в газоотводах была относительно постоянной – 210-226 °С; степень диссоциации карбонатов в уносе пыли составила в среднем 52 %.

** ГМ (горючая масса) = $100 - (CO_2)_M^d - A^d$.

* During the investigation period the temperature of oil vapours and gas in gas outlets was rather constant – 210-226 °C; dissociation degree of carbonates in dust carry-over was 52 % on average.

** Organic matter = $100 - (CO_2)_M^d - A^d$.

Обращает на себя внимание и очень низкий рН подсмольной воды на 1000-тонной реторте ГГС-5 в период, когда ее пропускная способность по сланцу была небольшой (что было вызвано аварийной ситуацией – часть горячего простенка реторты разрушилась, и он был засыпан сланцем). Кроме того, табл. 4 свидетельствует и о том, что на рН подсмольной воды заметно не сказывается, перерабатывается ли сланец в ретортах на режиме с газификацией полукокса или без нее. То же самое относится и к содержанию в ней фенолов.

Таблица 4. Зависимость рН подсмольной воды от пропускной способности реторт с поперечным потоком теплоносителя по сланцу
 Table 4. Dependence of Tar Water pH on the Throughput Rate of Retorts with Cross Flow of Heat Carrier

Установка	Пропускная способность по сланцу, т/сут	Содержание фенолов в подсмольной воде, г/л	рН подсмольной воды
Вертикальные реторты на режиме с газификацией полукокса			
ГТС-2-3	45-50	3-4	2,5-3,5
ГТС-4	50-60	4-5	4,0-4,5
ГТС-5	180-190	7-9	5,0-5,5
Реторта № 7 ГТС-5	119	6	2,5
То же	146	8	3,4
»	182	7	4,0
Вертикальные реторты на режиме без газификации полукокса			
Реторта № 7 ГТС-5	110	6	3,0
То же	142	6	3,3
»	155	6	3,4
»	158	8	3,8
»	161	9	4,7
Реторты типа "Кививили", 1989-1996 г.	155-165	9	4,3-5,0
1000-тонные реторты на обычном технологическом режиме	900-1000	6-8	5-7
1000-тонная реторта ГТС-5, март 1982 г.	630	1,0	3,4
В том числе:			
Первая декада	532	1,1	4,9
Вторая декада	674	0,9	2,8
Третья декада	682	1,0	2,4

Таблица 5. Зависимость рН подсмольной воды от технологического режима переработки сланца в различных агрегатах перерабатывающих агрегатах

Table 5. Dependence of Tar Water pH on Operating Conditions of Different Oil Shale Processing Units

Агрегат	Пропускная способность по сланцу, т/сут	Степень диссоциации карбонатов, %	Содержание фенолов в подсмольной воде, г/л	рН подсмольной воды
Установки с твердым теплоносителем:				
УТТ-500*	480	Глубокая	1-2	9,6
УТТ-3000	3000	Неглубокая	1-2	7-8
Туннельные печи*	390	Не диссоциируются	6	4,8
Камерные печи*	15,9	59,1	13,9	8,3
То же	16,0	58,8	13,8	7,6
»	17,9	52,3	15,8	7,0
»	20,0	52,3	14,5	5,6
Опытно-промышленная установка для полукочкования мелкозернистого сланца в кипящем слое*	12	15-20	-	5,3

* Агрегаты, снятые с эксплуатации.

* Processing units are out of service.

Для сравнения в табл. 5 приведены данные о рН подсмольных вод для других сланцеперерабатывающих агрегатов. В случае установок с твердым теплоносителем, в которых летучие продукты, образующиеся при полукоксовании сланца, имеют контакт с зольным теплоносителем, содержащим свободный оксид кальция, рН подсмольной воды самый высокий. В случае тунельных печей, где диссоциация карбонатов практически не происходила, рН подсмольной воды довольно низкий.

При переработке сланца в камерных печах рН подсмольной воды, в противоположность вертикальным ретортам, понижается по мере повышения пропускной способности камерных печей по сланцу. Скорее всего это обусловлено снижением степени диссоциации карбонатов и уменьшением содержания в пыли, уносимой с парогазовой смесью, свободного оксида кальция. Ведь переработка сланца в камерных печах осуществлялась с внешним подводом тепла на процесс. Потоки парогазовой смеси здесь были сравнительно небольшими, и поэтому диссоциация карбонатов в этих условиях могла существенно повлиять на рН подсмольной воды.

Таким образом, нет сомнения в том, что рН подсмольных вод действующих ретортных установок «Кивитер» зависит главным образом от уноса пыли с парогазовой смесью в конденсационную систему той или иной установки. Следовательно, основным мероприятием по снижению рН подсмольных вод при переработке кускового сланца в вертикальных ретортах должно быть уменьшение уноса из них пыли с парогазовой смесью.

В данном случае было бы эффективно уменьшить пропускную способность вертикальных реторт по сланцу. Однако такой путь связан с ухудшением технико-экономических показателей работы ретортных установок и поэтому нецелесообразен.

Результаты исследований на холодной модели шахты полукоксования реторты с поперечным потоком теплоносителя показали, что если отводить из нее газовый поток через газоотвод, расположенный в нижней части холодной камеры (относительно верхнего газоотвода), то унос пыли сокращается в два раза [2]. Длительный опыт переработки сланца в 1000-тонной реторте ГГС-5 полностью подтвердил эту закономерность.

Еще одно эффективное средство уменьшить унос пыли с парогазовой смесью из вертикальных реторт – снижение температуры в газоотводах [3]. Как показала длительная практика эксплуатации вертикальных реторт с поперечным потоком теплоносителя, при переработке малообогатленного сланца снизить температуру парогазовой смеси в газоотводах довольно легко благодаря возможности увеличить толщину слоя в камере полукоксования [4], а также в ретортах с кольцевой камерой полукоксования [5].

Заклучение

pH подсмольных вод ретортных установок «Кивитер» варьирует в больших пределах – от 2,5 до 7,5, причем для каждой характерно свое стабильное значение. Самый низкий pH свойствен малопроизводительным ретортам цилиндрического типа ГГС-3, а по мере их укрупнения он возрастает – до 7,3–7,5 на 1000-тонных.

pH подсмольных вод очень хорошо коррелирует с зольностью тяжелых смол ретортных установок: в уносе пыли с парогазовой смесью содержится свободный оксид кальция, который инициирует щелочную реакцию подсмольных вод. Чем ниже пропускная способность реторты по сланцу, тем меньше унос пыли с парогазовой смесью в конденсационную систему установки и тем ниже pH подсмольной воды. Но такой способ снижения pH подсмольной воды нецелесообразен: это ухудшит технико-экономические показатели работы ретортных установок.

Необходимы другие эффективные мероприятия: отвод парогазовой смеси из 1000-тонных реторт через четыре газоотвода вместо двух, понижение температур парогазовой смеси в газоотводах за счет перевода реторт на переработку малообогатенного сланца (при этом станет возможным увеличить толщину слоя в камере полукоксования и за счет этого повысить его фильтрующую способность). В данном случае было бы эффективно использовать принцип полукоксования сланца в кольцевой камере.

Acknowledgements

The research was financially supported by the Estonian Science Foundation (Grant 3206) and *Kiviter AS* (now *Viru Chemistry Group AS*).

INFLUENCE OF DIFFERENT FACTORS ON HYDROGEN ION EXPONENT (pH) OF THE TAR WATER FROM *KIVITER* VERTICAL RETORTS

V. YEFIMOV, S. DOILOV

Summary

Large experience of exploiting a tar water dephenolation unit at *Kiviter AS* (now *Viru Chemistry Group AS*) demonstrates that the extraction process runs in a normal way in acidic tar water ($\text{pH} \leq 5-6$). When tar water is alkaline, extraction of phenols is considerable worse. Considering the need of lowering tar water pH, investigation of the influence of different factors on pH is of practical interest.

pH of tar water from *Kiviter* retorts fluctuates in a wide range – from 2.5 to 7.5, being, however, stably characteristic to every individual type of retort unit (Table 1). The lowest pH is found in cylindrical retorts with low throughput rate of the type GGS-3. Tar water pH tends to grow with the enlargement of retort size, reaching its maximum value 7.3-7.5 in 1000 t retorts.

pH of tar waters is in a high correlation with the ash content of retort heavy oils (Table 2). It is established that dust carry-over with oil vapours and gas contains free calcium oxide (Table 3), that initiates alkaline reaction of tar water. The lower the throughput rate of a retort, the lower the pH of tar water (Table 4). However, using lower throughput rates is not practical as it will worsen retort unit operation from the technical and economic points of view.

An effective way to diminish dust carry-over with oil vapours and gas is to draw the latters off from 1000 t retorts through four gas outlets (two of them in the upper part of the cool chambers and two in their lower part). The other rather effective way to diminish dust carry-over from vertical retorts into condensation system is the lowering of temperature in the gas outlets.

The long-time practice of exploitation of vertical retorts with cross-flow of heat carrier has shown that the temperature of oil vapours and gas in gas outlets is easy to lower through thickening the oil shale bed in the retorting chamber when low-concentrated shale is processed, and also in retorts with circular retorting chamber.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов Б. И., Шаронова Н. Ф., Казан Ю. А. и др. Промышленный опыт работы цеха дефеноляции подсмольных вод сланцеперерабатывающего комбината в г. Кохтла-Ярве // Тр. ВНИИПС. 1959. Вып. 7. С. 247–260.
2. Ефимов В. М., Лёзнер Р. А. Возможности уменьшения на 1000-тонных генераторах уноса пыли с парогазовой смесью // Сланцевая промышленность / ЭстНИИТИ. 1991. № 7. С. 8–12.
3. Шаганов Ю., Раад Х., Ефимов В. и др. К вопросу уменьшения уноса твердых частиц из генераторов на СХК «Кививьли» // Горючие сланцы / ЭстНИИТИ. 1972. № 2. С. 15–20.
4. Ефимов В. М., Раад Х. Э., Дойлов С. К. и др. Об опыте переработки в газогенераторах сланца с пониженной теплотой сгорания // Химия твердого топлива. 1983. № 3. С. 123–127.
5. Yefimov V., Nazinin N., Doilov S., Pulemyotov I. Specific features of high-capacity retorts with a circular semicoking chamber // Oil Shale. 1998. Vol. 15, No. 1. P. 63–64 [in Russian, with English summary].

Received April 27, 1999