

К. А. ИОРУДАС, В. И. МАМАЙ, Г. П. СТЕЛЬМАХ,
Б. И. ТЯГУНОВ, Л. С. АКСЕНОВА

ТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ СЛАНЦЕВ ПОВОЛЖЬЯ МЕТОДОМ ТВЕРДОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

Постоянно растущий дефицит нефти и газа требует вовлечения в сырьевой энергетический баланс страны сланцев новых месторождений. При этом предполагается использовать сланцы комплексно, поскольку они представляют собой ценное энерготехнологическое сырье. В этом отношении обращают на себя внимание огромные запасы сланцев, сосредоточенные в Поволжье. По содержанию органической массы и теплоте сгорания они, в большинстве своем, превосходят прибалтийские, и только большое содержание серы в органической массе препятствует их использованию в качестве топлива [1].

Первые исследования возможностей переработки высокосернистых сланцев Поволжья методом твердого теплоносителя проведены в 50-х гг. в Государственном научно-исследовательском энергетическом институте (ЭНИИ) им. Г. М. Кржижановского. В 1951 г. на установке «Ильмарине» была исследована партия (около 40 т) сланца Савельевского месторождения (характеристику сланца см. в табл. 1). Опыты доказали принципиальную возможность применения отработанного на сланце-курксите метода твердого теплоносителя для переработки высокосернистых сланцев Савельевского месторождения. На их основе были разработаны рекомендации по аппаратурному оформлению отдельных узлов и аппаратов будущих агрегатов УТТ, получены основные исходные данные для проектирования агрегатов этого типа. В дальнейшем было показано, что полученный на установке «Ильмарине» зольный остаток после дополнительного помола можно использовать в качестве вяжущего строительного материала типа романцемента, и выяснено, что в смоле полукоксования содержится до 6% серы, что препятствует использованию этой смолы в качестве жидкого топлива.

Для переработки высокосернистых сланцев предложена усовершенствованная конструкция агрегата УТТ. На нем установлен дополнительный аппарат, предназначенный для пиролиза ПГС при непосредственном ее контакте с высокотемпературным теплоносителем (780—900°C), где основная масса паров смолы превращается в газ полукоксования с теплотой сгорания 25—30 МДж/нм³ (6000—7000 ккал/нм³), в результате чего сероорганические соединения смолы трансформируются в сероводород. Содержание последнего достигает 130 г/нм³ газа полукоксования, что делает рентабельным извлечение сероводорода из газа полукоксования и перевод его в элементарную серу известными в настоящее время промышленными методами [2].

Однако в связи с открытием в послевоенные годы ряда новых залежей нефти и газа дальнейшие работы над агрегатами УТТ для промышленной переработки горючих сланцев Поволжья были прекращены, и в настоящее время агрегаты УТТ используются только в Прибалтийском бассейне [3].

В 1980—1981 гг. в г. Кивиыли на экспериментальной установке с твердым теплоносителем была исследована термическая переработка сланцев Перелюб-Благодастовского и Камелик-Чаганского месторожде-

**Характеристика образцов сланца как технологического сырья
для термической переработки на агрегатах УТТ**

Показатель	Сланец			
	Кукерсит (расчеты для УТТ-3000)	Савельев- ского место- рождения	Перелюб- ского Благода- товского место- рождения	Камелик- Чаганского место- рождения
Влажность, %	12,40	15,22	1,00	3,60
Зольность, %	46,80	58,23	47,10	46,60
Углекислота карбонатная, %	22,80	15,56	11,30	7,60
Теплота сгорания низшая, МДж/кг	8,38		10,51	12,90
Выход в алюминиевой реторте (на сухую массу), %:				
смола	19,00	11,50	19,40	18,80
вода	—	2,50	4,90	5,70
газ + потери	—	6,50	7,60	11,90
полукокс	—	79,50	68,10	63,60
Содержание серы, %:				
общей	1,77	4,49	5,2	5,8
сульфатной	—	—	0,3	0,2
сульфидной	1,26	—	1,3	1,3
органической	0,51	—	3,6	4,3

ний. Характеристики этих сланцев (партии по 2—3 т) даны в табл. 1. Для сравнения там же приведены аналогичные характеристики сланца-кукерсита — предполагаемого сырья для агрегатов УТТ-3000. Основные показатели процесса, полученные при переработке этих партий сланца на экспериментальной установке с твердым теплоносителем [4], и проектные показатели агрегатов УТТ-3000 [3] приведены в табл. 2.

Выяснилось, что метод и установка с твердым теплоносителем могут быть использованы при создании промышленного агрегата для переработки сланцев Перелюб-Благоатовского месторождения. На экспериментальной установке переработан образец сланца с содержанием на сухую массу, %: углекислоты карбонатов 11,3, золы 47,1, общей серы 5,2 — и с теплотой сгорания 10,51 МДж/кг (2508 ккал/кг). В испытанном технологическом режиме при температуре в реакторе 490° и в технологической топке 640° получено на сухую массу, %: смолы 20,6, газа полукоксования 7,9. Химический к. п. д. процесса 74,6%, содержание серы в суммарной смоле 8,3%, сероводорода в газе полукоксования 523 г/нм³.

В существующем аппаратном оформлении, без дополнительной доработки УТТ не может быть рекомендована для переработки сланца Камелик-Чаганского месторождения. Причины — повышенное измельчение коксозольного остатка во время термоокислительной обработки в технологической топке и унос части теплоносителя с дымовыми газами, а также плавкостные характеристики золы. Необходимы дополнительные исследования узла выделения теплоносителя и технологических режимов других аппаратов.

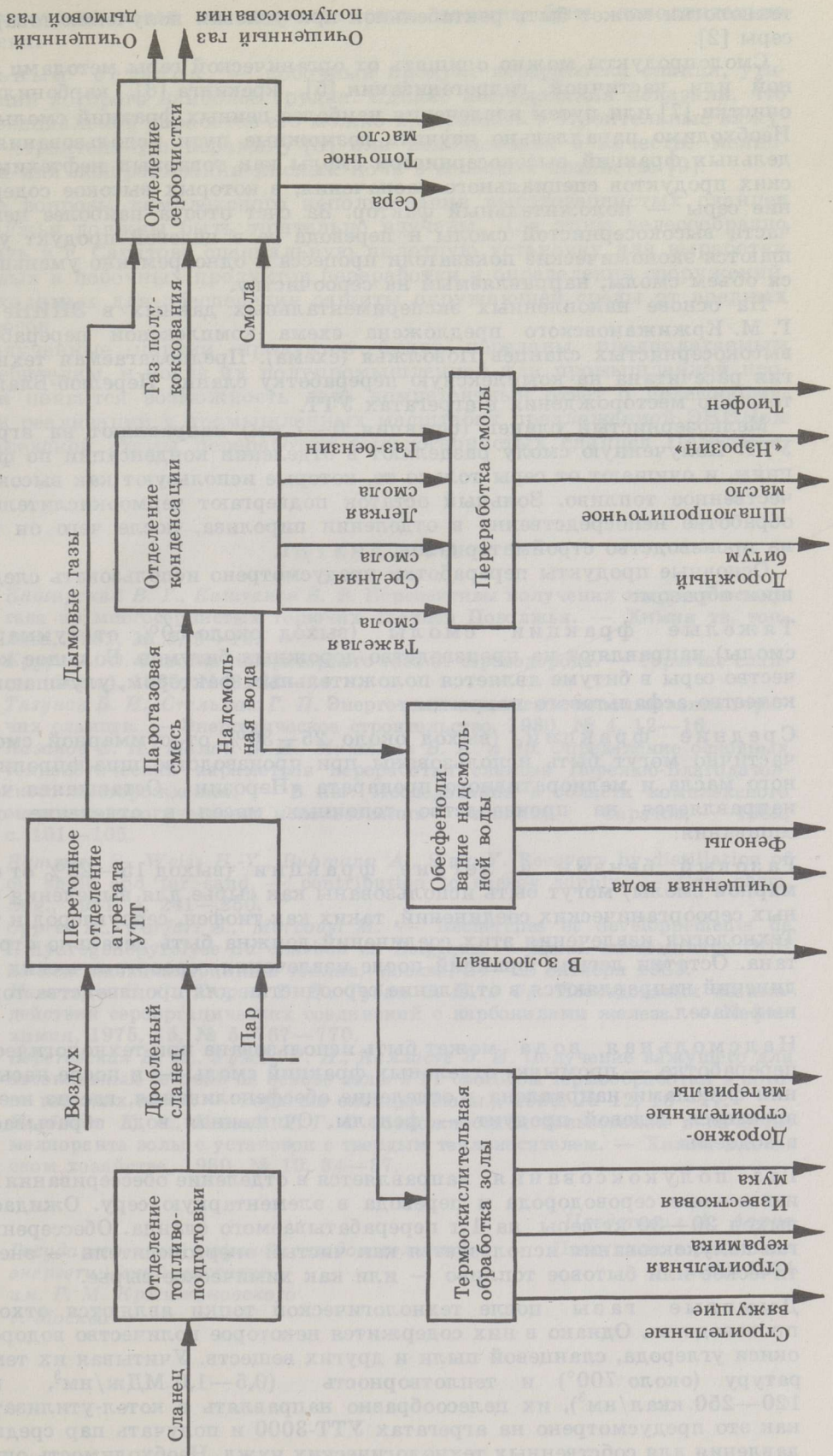
На экспериментальной установке переработан образец сланца этого месторождения с содержанием на сухую массу, %: углекислоты карбонатов 7,6, золы 46,6, общей серы 5,8 — и с теплотой сгорания 15,9 МДж/кг (3810 ккал/кг). В условиях опытов при температуре в реакторе 490° и технологической топке 740° получено на сухую массу, %: смолы 19,2, газа полукоксования 8,4. Химический к. п. д. процесса 60,2%, содержание серы в смоле 5,9%, сероводорода в газе полукоксования 255 г/нм³.

**Выход и состав целевых продуктов
переработки сланца на агрегатах УТТ**

Показатель	Сланец					
	Кукерсит (расчеты для УТТ-3000)	Режим вы-сокотем-пературной обра-ботки тепло-носителя	Режим низ-котемпе-ратурной обра-ботки тепло-носителя	Савельев-ского месторож-дения	Перелюб-товского месторож-дения	Камелик-Чаганского месторож-дения
Выход продуктов на сухую массу, %:						
смола	14,80	19,60	10— 12,50	20,60	19,20	
газовый бензин	0,90	1,00	0,10— 0,20	0,10	0,30	
газ полукоксования	5,30	2,90	3,20— 5,20	7,90	8,40	
Химический к.п.д., %	78,70	84,80	67,20	74,60	60,20	
Характеристика смолы:						
плотность, г/см ³	0,965		0,970	1,02	1,06	
теплота сгорания, МДж/кг	38,40	39,8		36,82	38,13	
Элементный состав смолы, % (масс.):						
углерод	83,90	82,00	79,50	76,30	78,50	
водород	9,76	10,00	9,30	8,50	8,60	
сера	0,61	0,60	6,10	8,30	5,90	
кислород и азот	5,72	7,3	5,10	6,90	7,00	
хлор	0,10					
Характеристика газа:						
плотность, кг/нм ³	1,165	1,445	0,955	1,346	1,242	
теплота сгорания, МДж/нм ³	46,40	48,70	26,80	28,35	27,21	
Состав газа, % (об.):						
диоксид углерода	2,60	17,00	30,90	17,50	26,90	
водород	16,00	15,00	17,50	12,50	23,00	
окись углерода	9,60	10,50	10,00	11,60	4,70	
предельные углеводы	31,40	28,00	21,40	15,00	18,80	
непредельные углеводы	35,90	25,00	9,40	8,80	9,80	
сероводород	0,10	4,50	10,80	34,60	16,80	
азот	4,40					

Предварительно можно констатировать, что во всех случаях переработки высокосернистых сланцев Поволжья на агрегатах УТТ получаемые целевые продукты — смола и газ полукоксования — не могут быть использованы в энергетике без предварительного обесеривания. Сероочистка смол энергетике — одна из основных задач дальнейших специальных исследований. Очистка газа полукоксования от сероводорода при помощи используемой в настоящее время в промышленности

Схема комплексной переработки высокосернистых сланцев Поволжья на агрегатах УТТ



технологии может быть рентабельной при условии получения товарной серы [2].

Смолопродукты можно очищать от органической серы методами полной или частичной гидрогенизации [5], крекинга [6], карбонильной очистки [7] или путем извлечения наиболее ценных фракций смолы [1]. Необходимо параллельно изучить возможные пути использования отдельных фракций высокосернистой смолы как товарных нефтехимических продуктов специального назначения, в которых высокое содержание серы — положительный фактор. За счет отбора наиболее ценной части высокосернистой смолы и перевода ее в целевой продукт улучшаются экономические показатели процесса и одновременно уменьшается объем смолы, направляемый на сероочистку.

На основе накопленных экспериментальных данных в ЭНИНе им. Г. М. Кржижановского предложена схема комплексной переработки высокосернистых сланцев Поволжья (схема). Предполагаемая технология рассчитана на комплексную переработку сланца Перелюб-Благодатовского месторождения в агрегатах УТТ.

Мелкозернистый сланец (фракция 0—7 мм) направляют на агрегат УТТ. Полученную смолу разделяют в отделении конденсации по фракциям, и очищают от серы только те, которые используют как высококачественное топливо. Зольный остаток подвергают термоокислительной обработке непосредственно в отделении пиролиза, после чего он идет на производство стройматериалов.

Основные продукты переработки предусмотрено использовать следующим образом:

Тяжелые фракции смолы (выход около 50% от суммарной смолы) направляют на производство дорожных битумов. Большое количество серы в битуме является положительным фактором, улучшающим качество асфальтового покрытия.

Средние фракции (выход около 25—30% от суммарной смолы) частично могут быть использованы при производстве шпалопропиточного масла и мелиоративного препарата «Нэрозин». Оставшаяся часть направляется на производство топочных масел в отделение обессеривания.

Газовый бензин и легкие фракции (выход 15—25% от суммарной смолы) могут быть использованы как сырье для выделения ценных сероорганических соединений, таких как тиофен, сероуглерод и т. д. Технология извлечения этих соединений должна быть детально отработана. Остатки легких фракций после извлечения сероорганических соединений направляются в отделение сероочистки для производства топочных масел.

Надсмольная вода может быть использована при технологической переработке — промывке отдельных фракций смолы — и после насыщения фенолами направлена в отделение обесфеноливания, где из нее извлекается целевой продукт — фенолы. Очищенная вода сбрасывается в водоемы.

Газ полукоксования направляется в отделение обессеривания для извлечения сероводорода и перевода в элементарную серу. Ожидается выход 20—30 кг серы на 1 т перерабатываемого сланца. Обессеренный газ полукоксования используется как чистый энергоноситель — энергетическое или бытовое топливо — или как химическое сырье.

Дымовые газы после технологической топки являются отходом производства. Однако в них содержится некоторое количество водорода, окиси углерода, сланцевой пыли и других веществ. Учитывая их температуру (около 700°) и теплотворность (0,5—1,0 МДж/нм³, или 120—250 ккал/нм³), их целесообразно направлять в котел-утилизатор, как это предусмотрено на агрегатах УТТ-3000 и получать пар среднего давления для собственных технологических нужд. Необходимость очист-

ки топочных газов от двуокиси серы должна быть дополнительно изучена.

Зольный остаток — побочный продукт переработки сланца, утилизация которого наиболее трудна. Однако исследования показали, что при специальной доработке его можно превращать в строительные вяжущие, строительную керамику [8] или использовать в качестве мелиоранта для нейтрализации кислых почв в сельском хозяйстве [9].

Все вопросы комплексного использования высокосернистых сланцев Поволжья должны быть тщательно изучены. Для этого целесообразно создать в г. Саратове специальную пилотную установку для выработки целевых и побочных продуктов переработки и определения сооружений, необходимых для обеспечения защиты окружающей среды от вредных выбросов.

Полученные партии продуктов будут переданы предполагаемым потребителям, и после их полупромышленной или промышленной проверки появится возможность дать компетентный ответ о целесообразности реализации в промышленных масштабах предложенной ЭНИИом комплексной схемы переработки высокосернистых сланцев Поволжья.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Каширский В. Г., Каштанов В. В.* Перспективы получения энергетического газа из многосернистых горючих сланцев Поволжья. — *Химия тв. топлива*, 1981, № 3, 9—12.
2. *Круус А. О.* Очистка генераторного газа от сероводорода. — *Горючие сланцы (бюлл.)*, 1983, № 3, 22—24.
3. *Тягунов Б. И., Стельмах Г. П.* Энерготехнологическое использование горючих сланцев. — *Энергетическое строительство*, 1980, № 4, 12—16.
4. *Казачков Е. И., Мамай В. И., Мишанин В. А. и др.* Определение основных технологических параметров переработки сланцев Перелюб-Благодатовского месторождения. — В кн.: *Исследования в области комплексного энерготехнологического использования топлива*. Саратов, 1982, с. 101—105.
5. *Rammler R., Weiss H.-Y., Bubmann A., Simo Y.* Recovery by distillation of oil shale and tar sand — contribution to energy supply. — *Ger. chem. Eng.*, 1981, 4, 241—250.
6. *Cypres R., Furfari S., Marcoust M.* — *Recherches et developpements de L'Hydrogenopyrolyse du charbon en Belgique*. — Докл. на семинаре ООН по исп. низкокалорийных топлив, Москва, 24—28 октября 1983.
7. *Наметкин Н. С., Тюрин В. Д., Губин С. П. и др.* Исследования взаимодействия сероорганических соединений с карбонилами железа. — *Нефтехимия*, 1975, 15, № 5, 767—770.
8. *Веретевская Н. Н., Ууэсоо Р. Н., Калласте Э. И.* Получение вяжущего для автоклавных бетонов на основе золы УТТ способом термообработки в потоке горючих газов. — *Горючие сланцы (бюлл.)*, 1980, № 12, 16—17.
9. *Кербляне Х. А., Кеввай Л. Г.* О возможности использования в качестве мелиоранта золы с установок с твердым теплоносителем. — *Химия в сельском хозяйстве*, 1980, № 10, 34—37.

Представил А. Аарна

Поступила в редакцию
11. 01. 1984

Государственный научно-исследовательский
энергетический институт
им. Г. М. Кржижановского
г. Москва

THERMAL PROCESSING OF HIGH-SULFURIC SHALES FROM THE VOLGA-SIDE BY THE SOLID HEAT CARRIER

The article deals with the possibility of thermal processing of high-sulfuric shales from the regions along the Volga by the solid heat carrier method (Galother). Experimental data are presented, which have been obtained during the processing of separate lots of shales from the Savelievskoye, Perelyub-Blagodatovskoye and Kamelik-Chaganskoye deposits on experimental installations with a solid ash heat carrier. It has been proved that Galother process can be used for establishing industrial plants for processing shales of the Savelievskoye and Perelyub-Blagodatovskoye deposits. With the existing equipment the Galother technology cannot be used for commercial processing of shales of the Kamelik-Chaganskoye deposit, since it requires some modifications in the separate units, mainly in the unit for the recovery of the ash heat carrier.

The proposed scheme is intended for integrated processing of high-sulfuric shales from regions along the Volga on the basis of the Galother technology. The article defines the basic ways for utilizing the target and the byproducts of processing of high-sulfuric shales.

The authors show the expedience of creating a special pilot plant within the shale-bearing basin (the city of Saratov) to be the prototype for future commercial Galother plants. Such a plant will contribute to optimizing the commercial technology for an integrated utilization of shales in national economy.

*Krzhizhanovski State Power Research Institute
Moscow*