

Е. Г. ГОРЛОВ, Г. С. ГОЛОВИН, Л. Т. ГРИБАНОВА

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕГОНКИ
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ
ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАСТВОРЕНИИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ**

E. G. GORLOV, G. S. GOLOVIN, L. T. GRIBANOVA

**INTENSIFICATION OF DISTILLATION PROCESS
OF DISPERSE SYSTEMS FORMED AT OIL SHALE
THERMAL DISSOLUTION**

В ИГИ за период с 1980 по 1992 г. разработан ряд новых технологических процессов термической переработки горючих сланцев, позволяющих осуществлять их целенаправленно, с большим выходом бензиновой и дизельной фракций, сырья для каталитического крекинга, вяжущих веществ для дорожного строительства, связующих материалов и т. д. [1–3].

В этих процессах, наряду с газом и дистиллатными фракциями, образуется шлам, состоящий из высококипящих углеводородов и твердой фазы, которая представляет собой непрореагировавшую органическую массу, минеральную часть и коксообразные частицы субмикронных размеров. Эффективное разделение шлама является основой для повышения рентабельности процессов термохимической переработки горючих сланцев.

Исходя из необходимости получать беззольные и зольные целевые продукты, шлам можно перерабатывать посредством центрифугирования, перегонки, экстракции и коксования.

В данном сообщении рассмотрена возможность интенсификации технологии перегонки этих продуктов на примере шламов, полученных в процессе термического растворения горючих сланцев (табл. 1) [1–3]. Процесс термического растворения осуществляли при 390–415 °С в проточной аппаратуре, вместимость реактора 3 л [1].

Разделение шлама перегонкой позволяет выделять фракцию регенерированного пастообразователя (т. кип. выше 200 °С) и получать высококипящий зольный остаток, который предложено использовать как вяжущее – заменитель нефтяных битумов для дорожного строительства. Ранее было показано [4], что получаемый при разделении шлама остаток не должен иметь температуру размягчения по КиШ более 40 °С. В этом случае образующийся продукт обладает удовлетворительным комплексом свойств вяжущего материала. Но для этого необходимо осуществлять

Таблица 1. Физико-химические показатели шламов термического растворения сланцев

Table 1. Physico-chemical Characteristics of Slurries from Oil Shale Thermal Dissolution

Шлам	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Содержание, мас. %		Эффективная вязкость при 50 °С, Па · с · 10 ³	Выкипает до 350 °С, мас. %
		твердой фазы	асфальтенов в жидкой фазе		
<i>Обогащенный сланец "кероген-70"</i>					
I	1105	17,1	10,5	328	31,5
II	1085	14,2	7,5	425	26,5
<i>Рядовой сланец (Ленинградское месторождение)</i>					
III	965	26,2	8,5	325	35,8
<i>Сернистый поволжский сланец (Кашпирское месторождение)</i>					
IV	1162	18,5	8,9	296	28,2

перегонку по сложной схеме: предварительно отбензинивать шлам при атмосферном давлении, а затем подвергать его вакуумной перегонке.

Наши исследования показали, что посредством одной только атмосферной перегонки не удастся получить целевой продукт с удовлетворительным комплексом свойств. Повышение при атмосферной перегонке температуры паров выше 260 °С приводит к резкому увеличению степени разложения асфальтенов, что существенно сказывается на ухудшении таких показателей вяжущего, как растяжимость и температура хрупкости (рис. 1).

Сочетанием атмосферной и вакуумной перегонки можно получать вяжущие с т. разм. по КиШ выше 40 °С [4], но при этом достаточно сложно регулировать качество целевого продукта из-за склонности частиц твердой фазы (бензолнерастворимые соединения) и асфальтенов к агломерации, налипанию на стенках аппаратуры и коксованию.

Все это свидетельствует о необходимости поиска иных путей по интенсификации технологии перегонки этих продуктов.

Одним из таких путей повышения эффективности переработки шламов является использование принципов физико-химической механики дисперсных систем [5].

В этом случае шлам можно рассматривать как дисперсную систему, которая состоит из дисперсной фазы (агрегаты, ассоциаты) и дисперсионной среды. Агрегаты представлены мелкодисперсными частицами непрореагировавшей органической массы, минеральной частью и коксообразными частицами, а основу ассоциатов составляют асфальтены. В состав дисперсионной среды входят преимущественно масла и смолы.

Шлам перегоняли при атмосферном давлении при постоянной скорости нагрева 5—6 °С/мин или в тарельчатом аппарате, снабженном скребками,

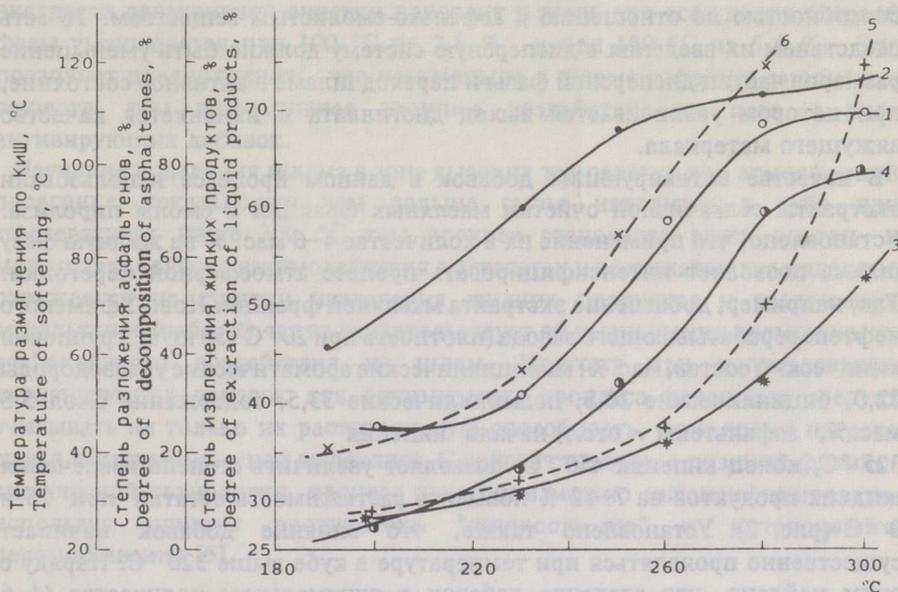


Рис. 1. Зависимость основных характеристик процесса перегонки (1, 2 — степень извлечения жидких продуктов; 3, 4 — степень разложения асфальтенов; 5, 6 — температура размягчения по КиШ остатка) от его температуры. 1, 3, 5 — шлам I; 2, 4, 6 — шлам IV

Fig. 1. Effect of temperature on distillation process: 1, 2 - degree of extraction of liquid products; 3, 4 - degree of decomposition of asphaltenes; 5, 6 - softening temperature of the residue. 1, 3, 5 - slurry I; 2, 4, 6 - slurry IV

в потоке газового теплоносителя при атмосферном давлении. Расхождение между выходами дистиллата в параллельных опытах не превышало 2,5 % отн.

Шлам термического растворения сланцев в условиях перегонки представляет собой дисперсную систему, дисперсными частицами которой, наряду с агрегатами и ассоциатами, являются пузырьки паров низкомолекулярных соединений. Интенсифицировать перегонку можно применяя активирующие добавки и используя принципы интенсивного перемешивания и противотока. Это приводит к уменьшению поверхностного натяжения на границе раздела фаз "пар-жидкость", что способствует переходу шлама в жидкое состояние, которое характеризуется увеличением степени извлечения жидких продуктов при одних и тех же технологических параметрах.

Активирующие добавки, которые влияют на растворяющую способность дисперсионной среды, изменяют размеры надмолекулярных структур, образовавшихся в шламе [5]. С учетом группового химического состава шлама очевидно, что в данном случае наиболее эффективной добавкой должны быть ароматизированные вещества (экстракты масляного

производства, крекинг-остатки, смолы пиролиза, индивидуальные ароматические углеводороды), обладающие наилучшей растворяющей способностью по отношению к асфальто-смолистым веществам. То есть следствием их введения в дисперсную систему должно быть уменьшение размеров частиц дисперсной фазы и переход шлама в активное состояние, при котором увеличивается выход дистиллата и изменяется качество вяжущего материала.

В качестве активирующих добавок в данном процессе использовали экстракты селективной очистки масляных фракций и смолы пиролиза. Установлено, что применение их в количестве 4–6 мас. % на жидкую фазу шлама позволяет интенсифицировать процесс атмосферной перегонки. Так, например, добавление экстракта масляной фракции Ново-Уфимского нефтеперерабатывающего завода (плотность при 20 °C 958 кг/м³, групповой химический состав, мас. %: моноциклические ароматические углеводороды 22,0, бициклические 20,8, полициклические 33,5, содержание смол 5,5 мас.%, асфальтены – отс.; начало кипения

325 °C, конец кипения 450 °C) позволяет увеличить степень извлечения жидких продуктов на 7–12 % повысить растяжимость остатка при 25 и 0 °C (рис. 2). Установлено также, что влияние добавок начинает существенно проявляться при температуре в кубе выше 320 °C. Наряду с этим найдено, что введение добавок в оптимальном количестве (4–6 мас. %) способствует повышению кинетической устойчивости шлама (или его устойчивости к расслоению на фазы). Например, добавление 5,5 мас. % экстракта селективной очистки 3-й масляной фракции к шламу I (содержание асфальтенов 10,5 мас.%, твердой фазы 17,1 мас.%) способствует уменьшению количества осадившейся твердой фазы при 100 °C на 3,5 %, при 150 °C на 10,8 %. При этом обнаружено, что более восприимчивым показателем, влияющим на стабильность шлама, является содержание в нем асфальтенов. Так, смешивание шлама II (содержание

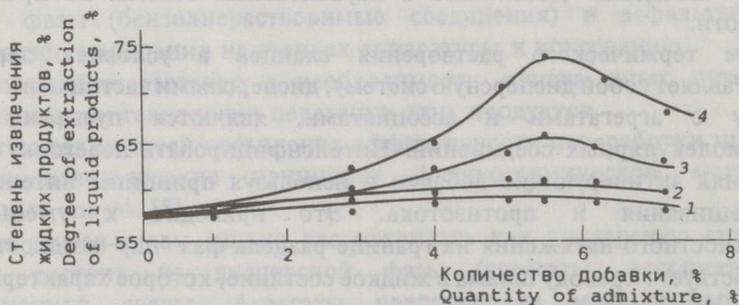


Рис. 2. Зависимость степени извлечения жидких продуктов из шлама I от количества добавки. 1 — 300 °C; 2 — 310 °C; 3 — 320 °C; 4 — 330 °C
Fig. 2. Dependence of extraction of liquid products from slurry I on the quantity of admixture. 1 - 300 °C; 2 - 310 °C; 3 - 320 °C; 4 - 330 °C

асфальтенов 7,5 мас. %, твердой фазы 14,2 мас. %) с равным количеством экстракта селективной очистки приводит к тому, что осаждение твердой фазы уменьшается при 100 °С на 2,8 %, а при 150 °С на 5,4 %. Это позволяет предположить, что чем меньше в шламе асфальто-смолистых веществ, тем эффективнее внешнее воздействие на него в виде активирующих добавок.

Изучение поведения шлама в зоне высоких температур при атмосферной перегонке показало, что чем дольше сырье находится в кубе при температурах ниже 300 °С тем прочнее становятся связи внутри- и межмолекулярного взаимодействия в агрегатах и ассоциатах, что наглядно отражается на степени извлечения жидких продуктов и разложения асфальтенов (табл. 2), и это свидетельствует об уменьшении возможности эффективного воздействия на шлам. Поэтому при использовании активирующих добавок для оптимизации процесса перегонки следует учитывать не только их растворяющую способность, но и время нагрева сырья и изотермической выдержки. С другой стороны, с позиций физико-химической технологии, процесс перегонки можно интенсифицировать, используя приемы противотока "жидкость-газ" и интенсивного перемешивания [5].

Таблица 2. Влияние времени подогрева и изотермической выдержки при 330 °С на атмосферную перегонку шлама I

Table 2. Effect of Heating Time and Isothermal Stay at 330 °С on Atmospheric Distillation of Slurry I

Время, мин		Степень, %		Температура размягчения остатка по КиШ, °С
подогрева	изотермической выдержки	извлечения жидких продуктов	разложения асфальтенов	
15	50	51,2	31,4	36
20	50	55,0	26,5	45
25	50	59,0	24,4	45
30	50	57,0	29,5	47
25	15	44,7	22,7	28
25	30	52,6	16,7	33
25	60	61,2	28,7	59

Применительно к нашему частному случаю было изучено, как на атмосферную перегонку влияют вид и количество испаряемого агента. При этом испаряющий агент подавали снизу в специальный аппарат, снабженный тарелками с подвижными скребками, а шлам поступал сверху и транспортировался вниз при одновременном перемешивании.

В качестве испаряющего агента использовали азот, перегретый водяной пар и воздух. Использование их в общепринятых количествах (до 10 %) лишь незначительно повышает степень отгонки жидких продуктов, что, по всей видимости, можно объяснить прочностью связей меж- и внутримолекулярного взаимодействия между компонентами шлама. Лишь использование испаряющего агента в количестве, сопоставимом с количеством шлама, позволило интенсифицировать перегонку, что дало

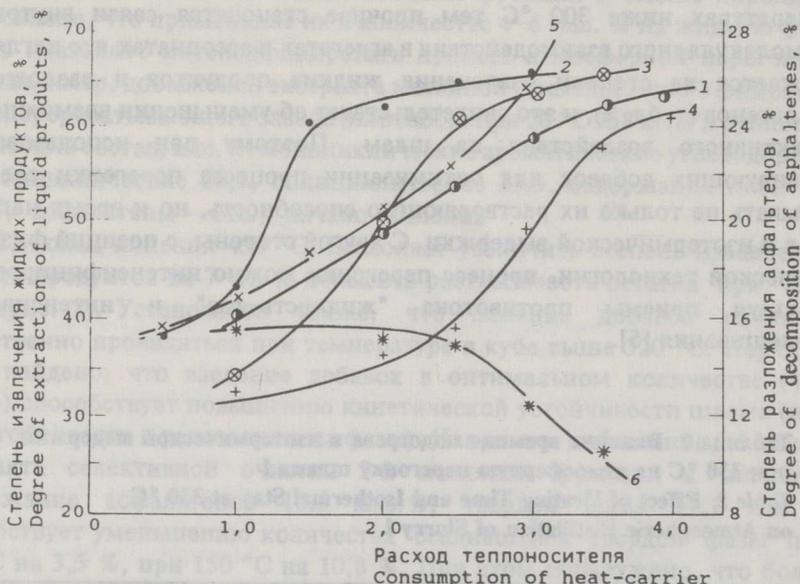


Рис. 3. Зависимость показателей перегонки шлама I от количества испаряющего агента: 1, 4 — азот ($\text{nm}^3/\text{кг}$); 2, 5 — водяной пар ($\text{кг}/\text{кг}$); 3, 6 — воздух ($\text{nm}^3/\text{кг}$). Температура азота и воздуха 300°C , водяного пара 280°C
Fig. 3. Effect of evaporating agent on slurry I distillation: 1, 4 - nitrogen; 2, 5 - water vapour; 3, 6 - air. Consumption of nitrogen and air - nm^3/kg , water vapour - kg/kg ; temperature of nitrogen and air - 300°C , of water vapour - 280°C

возможность существенно увеличить степень извлечения жидких продуктов при незначительном изменении степени извлечения асфальтенов (рис. 3). То есть в этих условиях удалось, по-видимому, при сочетании воздействия температуры и приема противотока ослабить связи меж- и внутримолекулярного взаимодействия, и это привело к полученному результату.

Изучение влияния температуры подаваемого испаряющего агента на перегонку шлама позволило установить, что верхний температурный предел для азота следует ограничить 300°C , а для перегретого водяного пара это 250°C (таблицы 3 и 4). Долю подаваемого азота предпочтительно ограничить $2,5\text{--}3,0 \text{ nm}^3/\text{kg}$ шлама, а долю перегретого водяного пара — $1\text{--}1,5 \text{ kg}/\text{kg}$ шлама. Но при использовании перегретого водяного пара процесс осложняется необходимостью перерабатывать конденсат водяного

Таблица 3. Влияние температуры азота на перегонку шлама (расход $2,5 \text{ м}^3/\text{кг}$, время контакта 15 мин, число оборотов 75 мин^{-1})

Table 3. Action of Nitrogen Temperature on Slurry Distillation (consumption $2.5 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$, contact time 15 min, rotational speed 75 мин^{-1})

Температура теплоносителя, °С	Степень, %		Температура размягчения остатка по КиШ, °С
	извлечения жидких продуктов	разложения асфальтенов	
Ш л а м I			
200	28,6	3,5	27
250	37,2	10,6	35
300	53,1	15,5	44
350	58,9	26,7	79
Ш л а м II			
200	41,0	7,5	28
250	52,1	18,6	38
300	63,9	24,4	52
350	68,2	36,6	85
Ш л а м III			
200	22,5	3,4	28
250	32,2	5,2	37
300	43,2	6,5	45
350	47,0	22,9	75

Таблица 4. Влияние температуры водяного пара на перегонку шлама (расход 1,5 кг/кг, время контакта 15 мин, число оборотов 75 мин⁻¹)

Table 4. Action of Water Vapour Temperature on Slurry Distillation (consumption 1.5 kg · kg⁻¹, contact time 15 min, rotational speed 75 min⁻¹)

Температура теплоносителя, °С	Степень, %		Температура размягчения остатка по КиШ, °С
	извлечения жидких продуктов	разложения асфальтенов	
Ш л а м I			
150	25,7	3,7	28
200	46,2	6,9	33
250	58,9	12,7	38
280	60,7	18,7	46
300	62,1	19,6	48
Ш л а м IV			
150	50,9	6,5	39
250	63,6	9,4	58
300	66,6	12,6	68
325	70,7	32,9	85

пара, содержащий водорастворимые фенолы (250–700 мг/л) и азотистые основания (до 20 мг/л).

Изучение влияния времени контакта и интенсивности перемешивания на перегонку шлама показало, что оптимальная область этих параметров в случае использования азота составляет 15–20 мин и 50–75 об/мин, а для водяного пара – соответственно 10–15 мин и 50–75 об/мин (рис. 4).

Что же касается использования для этого процесса воздуха, то он оказывает эффект не только испаряющего агента, но и окислителя. В результате окисления при 200–300 °С нестабильных компонентов шлама температура размягчения остатка возрастает на 12–22 °С по сравнению с перегонкой в присутствии азота.

Поэтому в процессе атмосферной перегонки шламов термического растворения горючих сланцев предпочтение следует отдавать инертным газам и перегретому водяному пару.

Определенные в лабораторных условиях закономерности атмосферной перегонки шлама были подтверждены на проточной установке производительностью 5 кг/ч по шламу. Показано, что процесс протекает без технологических осложнений и зольный остаток в горячем состоянии легко выгружается из аппарата, не налипает на стенки и не содержит коксообразных частиц.

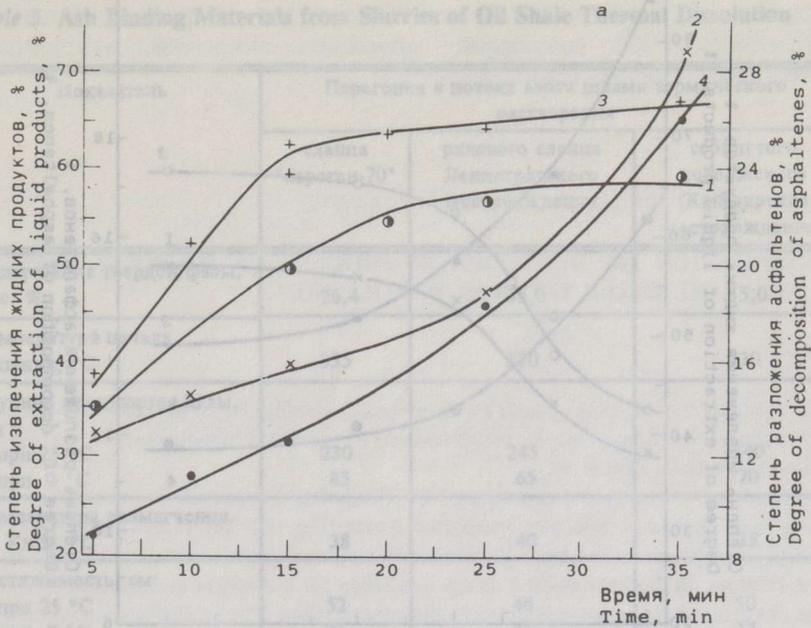


Рис. 4а. Зависимость степени извлечения жидких продуктов (1, 3) и степени разложения асфальтенов (2, 4) при перегонке шлама I от времени его контакта с испаряющим агентом (кривые 1, 2—испаряющий агент азот; 3, 4—испаряющий агент перегретый водяной пар)

Fig. 4a. Effect of contact time with evaporating agent on extraction degree of liquid products (1, 3), and on decomposition degree of asphaltenes (2, 4) at slurry I distillation (curves 1, 2—evaporating agent nitrogen; 3, 4—evaporating agent superheated water vapour)

Объемная масса, кг/м ³	2200-2350
Водонасыщенность, об. %	3,5-5,0
Набухание, % по объему	0,4-0,5
Предел прочности при сжатии, МПа:	
при 20 °С	
до водонасыщения	4,0-110,0
после водонасыщения	3,5-10,0
при 50 °С	3,0-7,0
Коэффициент:	
теплоустойчивости	1,2-1,9
водоустойчивости	0,5-1,0

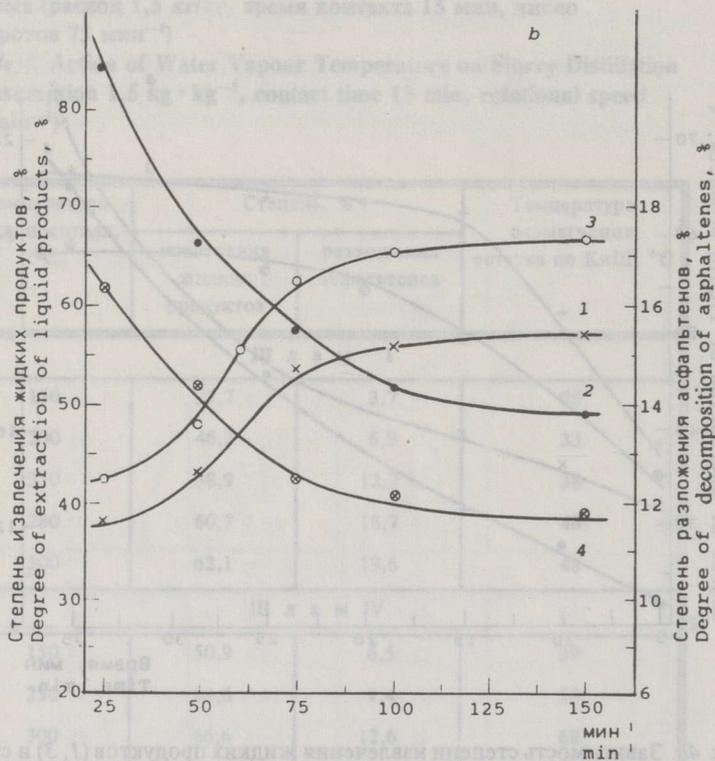


Рис. 4b. Зависимость степени извлечения жидких продуктов (1, 3) и степени разложения асфальтенов (2, 4) при перегонке шлама I от интенсивности перемешивания (кривые 1, 2—испаряющий агент азот; 3, 4—испаряющий агент перегретый водяной пар)

Fig. 4b. Effect of mixing intensity on extraction degree of liquid products (1, 3) and on decomposition degree of asphaltenes (2, 4) at slurry I distillation (curves 1, 2 - evaporating agent nitrogen; 3, 4 - evaporating agent superheated water vapour)

Что касается влияния температуры пара для этого процесса, то он оказывает эффект не только испаряющего агента, но и окислителя. В результате окисления при 200–300 °С нестабильных компонентов шлама температура разложения остатка возрастает на 12–22 °С по сравнению с перегонкой в присутствии азота.

Поэтому в процессе атмосферной перегонки шлама термическому разложению горючих сланцев предпочтительно следует отдавать инертным газам и перегретому водяному пару.

Определенные в лабораторных условиях закономерности атмосферной перегонки шлама были подтверждены на проточной установке производительностью 5 кг/ч по шламу. Показано, что процесс протекает без технологических осложнений и зольный остаток в горячем состоянии легко выгружается из аппарата, не наливаясь на стенки и не содержит коксообразных частиц.

Таблица 5. Зольные вяжущие вещества из шламов термического растворения сланцев

Table 5. Ash Binding Materials from Slurries of Oil Shale Thermal Dissolution

Показатель	Перегонка в потоке азота шлама термического растворения		
	сланца "кероген-70"	рядового сланца Ленинградского месторождения	сернистого поволжского (Кашпирское месторождение)
Содержание твердой фазы, мас. %	26,4	35,0	35,0
Температура начала кипения, °С	335	330	330
Глубина проникания иглы, мм ⁻¹ :			
при 25 °С	230	245	240
при 0 °С	85	65	70
Температура размягчения по КиШ, °С	38	40	38
Растяжимость, см:			
при 25 °С	52	46	50
при 0 °С	25	22	27
Температура хрупкости, °С	-24	-18	-17
Испытание на сцепление	выдерживает		

Таблица 6. Асфальтобетоны из зольных вяжущих на основе горючих сланцев Ленинградского месторождения

Table 6. Asphalt Concretes from Ash Binding Materials Produced from Oil Shales of Leningrad Deposit

Объемная масса, кг/м ³	2260–2350
Водонасыщение, об. %	3,5–5,0
Набухание, % по объему	0,4–0,5
Предел прочности при сжатии, МПа:	
при 20 °С:	
до водонасыщения	4,0–110,0
после водонасыщения	3,5–10,0
при 50 °С	3,0–7,5
Коэффициент:	
теплоустойчивости	1,2–1,9
водоустойчивости	0,5–1,0

Проведенный в РосДорНИИ комплекс исследований показал, что эти продукты обладают удовлетворительным комплексом свойств вяжущего материала (табл. 5) и что эти сланцевые вяжущие можно использовать для дорожных покрытий и оснований наряду с нефтяными битумами марок БН и получать на их основе качественные песчаные и щебеночные асфальтобетоны для сооружения дорожных покрытий, отвечающие требованиям стандарта (табл. 6).

E. G. GORLOV, G. S. GOLOVIN, L. T. GRIBANOVA

INTENSIFICATION OF DISTILLATION PROCESS OF DISPERSE SYSTEMS FORMED AT OIL SHALE THERMAL DISSOLUTION

Summary

Thermal dissolution of oil shales yields a mixture of high-boiling liquid products with the solid phase (benzene-soluble compounds), which consists of unreacted organic matter, mineral part and coke-like particles (Table 1).

A separation of such a suspension (slurry) by distillation is hindered due to the formation of strong inter- and intramolecular interaction bonds (Fig. 1). The effectiveness of slurry processing may be increased basing on the principles of physicochemical mechanics of disperse systems. In the case studied slurry was taken for a disperse system consisting of a disperse phase (aggregates, associates) and a disperse medium. The aggregates are represented by fine disperse particles of the unreacted organic matter, mineral matter and coke-like particles, and asphaltenes constitute the base of associates. The disperse medium includes mainly oils and tars.

The distillation process was intensified by activating substances, intensive mixing and using of counterflow (Tables 2-4; Figs. 2-4). These measures led to decrease of surface tension in the boundary line of "vapour-liquid" phases and increased the yield of liquid products.

Extracts of selective treatment of oil fractions and pyrolysis tars proved to be the most effective activating admixtures.

Distillation in the flow of an evaporating agent (nitrogen, superheated water vapour) in the apparatus equipped with plates with mobile scrapers yields under optimal conditions an ash residue which has a satisfactory complex of properties of a binding material. These shale-derived binding materials can be used as roadway coverings and as roadbed. High-quality sand and ballast asphalt can be produced on their basis as well (Tables 5, 6).

ЛИТЕРАТУРА

1. Воль-Эпштейн А. Б., Шпильберг М. Б., Горлов Е. Г. // ХТТ. 1983. № 2. С. 59—68.
2. Воль-Эпштейн А. Б., Платонов В. В. и др. // Там же. 1990. № 1. С. 31—36.
3. Горлов Е. Г., Воль-Эпштейн А. Б. и др. // Там же. № 5. С. 43—56.
4. Воль-Эпштейн А. Б. и др. // Горючие сланцы. Т. 3, № 2. С. 180—187.
5. Сюняев З. И., Сюняев Р. З., Сovieва Р.З. Нефтяные дисперсные системы. — М., 1990.

Институт горючих ископаемых
Москва, Россия

Institute of Fuels
Moscow, Russia

Представил В. М. Ефимов
Поступила в редакцию
24.04.1994

Presented by V. Yefimov
Received March 24, 1994