

В. Г. КАШИРСКИЙ, А. А. КОВАЛЬ

ПЕРСПЕКТИВЫ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ПОВОЛЖЬЯ

Волго-Печерская сланценосная провинция простирается в меридиональном направлении от Баренцова моря до Каспийского и включает в себя четыре сланцевых бассейна: Волжский, Вычегодский, Тимано-Печерский и Центральный. Хотя в настоящее время в этих бассейнах ведется в основном предварительная разведка горючих сланцев, выявленные их запасы исчисляются десятками миллиардов тонн и представляют собой крупный топливно-сырьевой резерв этого региона СССР. Как известно, Волго-Печерская провинция располагает также запасами нефти и природного газа. Однако потенциальные ресурсы углеводородов в виде органического вещества (ОВ) горючих сланцев во много раз превышают количество углеводородов в виде нефти и газа. Превалирующее значение горючих сланцев особенно очевидно для Волго-Уральского бассейна. В Саратовской области, например, 90% местных топливных ресурсов представлено горючими сланцами и лишь 10% их приходится на нефть и газ.

Горючие сланцы — наиболее минерализованный вид твердого топлива. Их ОВ в тонкодисперсном состоянии распределено в минеральной массе осадочного происхождения и в пригодных для промышленного использования сланцах составляет 25—35%. По данным [1], ОВ волжских сланцев представляет собою коллоальгинит — продукт превращения фитопланктона — с приблизительно одинаковым для различных месторождений бассейна элементным составом, %: С 62—65, Н 7,5—7,7, S 8,7—9,8, N 0,7—1,0, O 17,2—20,8, C/N 8—8,4.

Минеральная основа волжских сланцев алюмо-силикатная с примесью карбонатов биогенного происхождения. В зависимости от соотношения глинистых компонентов и карбонатов по петрографическим признакам выделяют три типа сланцев [1]: 1) светло-коричневый известковистый или известково-глинистый, 2) коричневато-серый и светло-серый глинистый, 3) коричневато-серый алеврито-глинистый. В ряде случаев минеральная часть сланцев по составу близка глинистому мергелю, что позволяет использовать зольный остаток после сжигания таких сланцев для производства строительных материалов. Сланцы с глинистой минеральной основой относятся к труднообогащаемым видам топлива.

Волжский сланцевый бассейн составляют месторождения, находящиеся на территории Саратовской, Куйбышевской, Ульяновской и Оренбургской областей. Сланцы здесь обнаружены на глубине до 200 м от поверхности в виде горизонтально расположенных пластов мощностью 0,3—1,5 м, число которых в отдельных месторождениях колеблется от четырех до восьми. Содержание ОВ в пластах одного и того же месторождения непостоянно, поэтому качество товарного сланца будет зависеть от способа добычи и от того, какие пласты будут разрабатываться. Характеристика сланцев некоторых месторождений дана в табл. 1.

Однако, несмотря на наличие крупных сырьевых ресурсов, добыча и потребление горючих сланцев в Поволжье не развиваются. В настоящее время они разрабатываются лишь в Куйбышевской области около

Таблица 1

Характеристика горючих сланцев Волго-Уральского бассейна

Месторождение	Состав сухой массы, %					Теплота сгорания, к Дж/кг
	А	CO ₂ карбо- натов	С	Н	S _{общ.}	
Кашпирское	58,25	13,28	18,75	2,33	4,55	6 560
Перелюб-Благо- да товское	57,26	5,79	26,46	3,18	5,24	10 520
Савельевское	63,0	10,7	16,52	2,11	4,23	6 050
Озинское	51,11	22,42	18,18	2,44	5,66	6 150
Общий Сырт	44,57	2,89	33,43	4,53	5,86	13 910

пос. Кашпир. Добываемые в количестве менее миллиона тонн в год сланцы идут в основном на топливо для Сызранской ТЭЦ.

Одна из причин сложившегося положения — в качественных особенностях волжских сланцев. Сланцы Поволжья — топливо многозольное и высокосернистое. Содержание в них серы достигает 4—5%, к тому же она в основном входит в состав ОВ и не может быть удалена методами обогащения. При сжигании натурального высокосернистого сланца на тепловых электростанциях в окружающую среду выбрасывается более 50 г сернистого газа на каждый выработанный киловатт-час электроэнергии, что может губительно повлиять на живые организмы и оборудование.

Опыты по переработке многосернистых волжских сланцев в целях получения газообразного и жидкого топлива путем газификации в газогенераторе с швельшахтой [2] и полукоксования с твердым теплоносителем [3] показали неприемлемость данных методов при крупномасштабном использовании этого полезного ископаемого. В обоих случаях основная масса ОВ превращается в смолу, содержащую 7—8% серы и 4—6% кислорода, т. е. в продукт, в составе которого преобладают не углеводороды, а гетероатомные сернистые, кислородные и азотистые соединения. Применение такой смолы в качестве жидкого топлива невозможно, а переработка ее в углеводородное топливо путем гидроочистки экономически не оправдана.

Тем не менее на современном этапе развития народного хозяйства СССР горючие сланцы Поволжья следует рассматривать как один из важнейших видов комплексного сырья, путем безотходной переработки которого на месте добычи можно производить не только чистый транспортный энергоноситель, но и многие виды дефицитного сырья и строительных материалов. Для практической реализации безотходной переработки сернистых сланцев решающее значение имеет создание высокопроизводительной аппаратуры, в которой осуществлялось бы превращение натурального сланца в летучие продукты и зольно-шлаковый остаток. В схеме энерготехнологического комбината безотходного применения волжских сланцев, разрабатываемой в Саратовском политехническом институте, предлагается применить два типа устройств для термической переработки сернистых сланцев: 1) пирогазификатор для переработки пылевидного сланца в газ для энергетической части комбината [4], 2) газогенераторы для переработки мелкозернистого сланца на парокислородном или паровоздушном дутье под давлением с получением чистого энергоносителя (газа) и химического сырья.

Газификация мелкозернистого сланца в газогенераторе, работающем под давлением на паровоздушном или парокислородном дутье, имеет ряд преимуществ по сравнению с другими известными методами [5]. Как известно, масса сланца, извлекаемого из недр с применением механизмов, содержит до 70% мелочи, газификация которой в обычных газо-

Зависимость качества и состава генераторного газа от условий газификации сланца

Показатель	Концентрация кислорода, %			
	71,7	76,4	74,2	77,2
Размерность зерен топлива, мм	10—25	3—10	3—10	2—5
Отношение $H_2O:O_2$ в дутье, $кг/м^3$	9,6	9,4	9,4	10,0
Состав газа, %:				
CO ₂	38,6	40,4	42,0	42,0
H ₂ S	2,8	3,9	2,3	2,5
C _n H _{2n}	1,2	1,2	1,3	1,7
O ₂	0,4	0,3	0,3	0,3
CO	6,7	7,7	7,5	8,8
H ₂	29,1	29,2	28,2	28,8
CH ₄	7,1	5,7	5,3	5,2
C ₂ H ₆	1,5	1,4	1,5	1,5
N ₂	12,6	10,2	11,6	9,2
Теплота сгорания газа, $кДж/м^3$	9450	9960	9320	9260
Содержание газового бензина, $г/м^3$	18	12	16	14

генераторах невозможна. Генераторы с швельшахтой потребляют топливо с размерами куска не менее 50 мм, тогда как в газогенераторах под давлением успешно газифицируется сланец с размером частиц 3—10 мм.

Применение мелкозернистого топлива и повышение давления в шахте генератора способствуют увеличению производительности агрегатов такого типа. На газовых заводах ЧССР для газификации высокосольного бурого угля применяются газогенераторы, перерабатывающие до 340 т угля в сутки [6]. Снижение скорости движения парогазового потока через слой топлива в генераторах под давлением уменьшает вынос частиц пыли из слоя, и смола получается более чистой. Следует отметить высокую эффективность работающих под давлением аппаратов для охлаждения парогазовой смеси и конденсации жидких продуктов.

Одним из бесспорных достоинств метода газификации под давлением является его энергетическая эффективность. Компримируя для подачи в газогенератор только кислород, получают гораздо больший объем газа высокого давления. Это позволяет без дополнительного сжатия перемещать поток газа через систему конденсации и разделения, выделять из газа значительную часть CO₂ путем промывки водой под давлением и подавать очищенный газовый энергоноситель по газопроводу к потребителям на расстояние более 100 км.

Опыты газификации в генераторе под давлением сланца Савельевского месторождения проводились на одном из заводов ГДР [5]. Сланец содержал, % на сухое вещество: А 59,3, (CO₂)_{карб.} 11,5, S_{общ.} 3,2. Выход смолы при полукоксовании 11,4%, теплота сгорания сухого сланца 9000 $кДж/кг$. В ходе опытов давление в шахте газогенератора поддерживали близким к 2,0 МПа. Процесс газификации протекал устойчиво при отношении H₂O:O₂ в дутье не менее 8,5 кг пара на 1 м³ кислорода. Общий химический КПД процесса газификации равняется 72—76%, при этом 40—42% потенциального тепла сланца трансформируется в химическое тепло газа и 31—34% — в химически связанное тепло газового бензина и смолы, выход смолы составляет 60—65% от лабораторного.

Газификация сланца с размерами частиц 10—25, 3—10 и 2—5 мм протекает одинаково устойчиво, выход газа составляет 300—350 м³ на 1 т сухого сланца. Как видно из табл. 2, состав получаемого газа во всех опытах практически одинаков и зависит лишь от концентрации кислорода в дутье. После извлечения из газовой смеси CO₂ и H₂S получен газ следующего состава, %: CO₂+H₂S 5,3, C_nH_{2n} 1,7, O₂ 0,3, CO 12,8, H₂ 52,2, CH₄ 9,9, C₂H₆ 2,2, N₂ 15,6. Теплота сгорания 15 200 кДж/м³. Использование такого газа в Поволжье позволит экономить жидкое нефтяное топливо. Насыщенная углекислым газом вода после промывочного скруббера поступает для регенерации в экспанзер, где снижается давление и выделяются растворенные газы. Газ, отводимый из экспанзера, содержит 92—94% углекислоты. В условиях Поволжья углекислота может найти применение для производства минеральных удобрений, выработки сухого льда, интенсификации добычи нефти и других целей.

При исследованных режимах газификации сланца с относительно невысоким содержанием ОВ получено 13—15 кг газового бензина и 54—60 кг смолы на 1 т сухого сланца. Оба продукта высокосернистые: содержание серы в газовом бензине 9,2, в смоле 7,08%. Наши исследования показали, что газовый бензин состоит в основном из моноциклических ароматических углеводородов, а сернистые соединения в нем представлены тиофеном, его производными и, в меньшей степени, сероуглеродом. Газовый бензин высокотемпературных режимов переработки сернистых сланцев Поволжья представляет собою тиофено-ароматический концентрат и является ценным сырьем для промышленности органического синтеза.

Безводная генераторная смола сернистых сланцев содержит, %: С 77,75, Н 8,98, N 1,05, S 7,08, O 5,12. Средний молекулярный вес 193, общее содержание гетероатомов S, N, O превышает 13%. Расчетом установлено, что в составе смолы находится около 40% неуглеводородных соединений. Применение высокосернистой смолы в качестве топлива недопустимо, гораздо эффективнее ее использование для получения продуктов нетопливного назначения.

Особый интерес представляют такие направления технологического применения смолы, при которых высокое содержание серы служит преимуществом такой смолы по сравнению с другими видами сырья. Например, путем дистилляции можно разделять обезвоженную смолу на фракции с температурами кипения до 180—320° и остаток с температурой кипения выше 320°.

Высокикипящий остаток путем окисления легко перерабатывается в высококачественный битум [7]. Средняя фракция с температурой кипения 180—320° характеризуется высокими антисептическими свойствами и может быть использована для пропитки древесины, а после выделения фенолов и оснований — для производства широкого ассортимента моющих, эмульгирующих и смазывающих средств [8]. Фракция с температурой кипения до 180° характеризуется высоким содержанием тиофена и метилтиофенов и должна перерабатываться вместе с газовым бензином для получения моноциклических ароматических углеводородов, а также тиофена и его простейших производных. В Институте органической химии АН СССР разработаны методы получения на основе тиофена и его производных чрезвычайно ценных продуктов и препаратов таких, как специальные смазочные масла, термостойкие пластмассы, биологически-активные препараты, повышающие продуктивность животноводства, лечебные препараты и многие другие.

Производство этих продуктов в крупных промышленных масштабах сдерживается ограниченными ресурсами сырья. Пирогенетический синтез тиофена и метилтиофенов при термической переработке высокосернистых горючих сланцев не только позволяет устранить эти ограничения и создать в Поволжье новые производства, но и расширит экспортные возможности СССР. Поэтому технология переработки высокосернистых

сланцев должна быть ориентирована не на получение бессернистого жидкого топлива путем сложных процессов удаления серы из смолы, а на возможно более полное извлечение из нее ценных и весьма дефицитных органических соединений серы и прежде всего тиофена и его простейших производных.

Экономические преимущества такого направления подтверждаются простыми расчетами. Так, стоимость продуктов переработки газового бензина и смолы, полученных при газификации 1 т савельевского сланца, составит 18—20 руб., что примерно в 5 раз превышает стоимость исходного сланца. В конденсационном отделении газогенераторной станции при газификации савельевского сланца на паровоздушном или парокислородном дутье под давлением вместе со смолой конденсируется непрореагировавший в генераторе водяной пар. В конденсате растворяются некоторые компоненты смолы и газа. Так, в процессе опытов в водном конденсате найдено, г/л: фенолов 2,5, жирных кислот 1,7—2,0, аммиака 2—2,4, смолы 4,8.

Извлечение этих компонентов для последующего использования может достаточно полно осуществляться с применением процессов, разработанных во Всесоюзном научно-исследовательском институте переработки сланцев [9], что позволит организовать систему оборотного водоснабжения. Немаловажное значение для безотходного использования сланцев Поволжья имеет утилизация минерального остатка после газификации и сжигания этого топлива. Несмотря на разнообразие состава и свойств минеральной части волжских сланцев, накоплен опыт применения зольного остатка для производства стеновых и вяжущих строительных материалов.

Большое значение имеет и использование сланцевой золы для изготовления плавящихся изделий, в частности облицовочных плиток и наполнителей для бетонов. Все эти материалы остро необходимы в Поволжье для сельскохозяйственного и мелиоративного строительства. Зольный остаток, получаемый в процессе пирогазификации сланца [4] для производства энергетического газа, аналогичен тонкодисперсной золе, образующейся при факельном сжигании этого топлива. При газификации сланца в генераторах под давлением образуется сыпучий зольный остаток, содержащий до 2% органики. Эти свойства золы следует принимать во внимание при выборе способов ее утилизации.

Всестороннее изучение свойств сернистых сланцев Поволжья и опытная переработка их путем пиролиза и газификации под давлением позволяют сделать вывод о целесообразности создания в Поволжье энерготехнологического комбината для комплексного безотходного использования этого топлива. Сооружение такого комбината в одном из заволжских районов Саратовской области не только повысит надежность энергообеспечения, но и создаст резервы сырья для производства дефицитной продукции, а также увеличит ресурсы строительных материалов для мелиоративного, сельскохозяйственного и дорожного строительства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург А. И., Явхута Г. В. Новые данные по характеристике горючих сланцев Волжского бассейна. — Химия тв. топлива, 1969, № 6, 49—59.
2. Синельников А. С. Опыты переработки кашпирского сланца в газогенераторе. — В кн.: Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. Л., 1955, с. 209—218.
3. Казаков Е. И., Мамай В. И., Мишанин В. А., Спирин Ю. В., Стельмах Г. П. Определение основных технологических параметров термической переработки сланца Перелюб-Благодатовского месторождения. — В кн.: Исследования в области комплексного энерготехнологического использования топлива. Саратов, 1982, с. 101—105.

4. *Каширский В. Г., Каштанов В. В.* Перспективы получения энергетического газа из многосернистых горючих сланцев Поволжья. — *Химия тв. топлива*, 1981, № 3, 9—12.
5. *Каширский В. Г.* Перспективы комплексного использования горючих сланцев Поволжья на основе газификации их под давлением. — *Химия тв. топлива*, 1978, № 4, 159—162.
6. *Ержабен В., Яромержский Я.* Развитие газификации под давлением низкосортного угля. — *Чехословацкая тяжелая промышленность*, 1982, № 7, 42—48.
7. *Климов Б. К., Казаков Е. И., Тяжелова А. А., Виханская А. С.* Разработка метода получения битума для дорожных покрытий из дегтей волжских горючих сланцев. — *Изв. АН СССР. ОТН*, 1953, № 10, 1383—1392.
8. *Лапин В. Н.* Моющие, смачивающие и эмульгирующие средства из сланцевой смолы. — В кн.: *Химия и технология горючих сланцев*. Л., 1954, с. 118—123.
9. *Иванов Б. И., Шаронова И. Ф., Козак Ю. А.* Обезвреживание подсмольных вод методом выпаривания с одновременным получением химических продуктов. — В кн.: *Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки*. Л., 1956, с. 294—303.

Саратовский политехнический институт

Поступила в редакцию
10. 08. 1983

V. G. KASHIRSKY, A. A. KOVAL

PERSPECTIVES OF THE USE OF THE VOLGA OIL SHALES

The expediency of constructing a power plant for a comprehensive utilization of multi-ash and multi-sulphur oil shales is shown. Waste-free multi-sulphur shale processing will yield pure power carriers (liquid or gaseous), scarce chemical raw and building materials. Two types of devices are proposed for the thermal processing of oil shale, viz. a pyrogasifier and a steam-oxygen pressure blast gas producer.

Saratov Polytechnical Institute