ГОРЮЧИЕ СЛАНЦЫ
OIL SHALE

1987 4/4

УДК 665.6.032.57

В. М. ЕФИМОВ, Р. Э. ИООНАС, Т. А. ПУРРЕ

ТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Хотя за свою более чем 60-летнюю историю сланцеперерабатывающая промышленность СССР развивалась достаточно комплексно, в целом она еще остается как бы крупным опытным производством. В области переработки прибалтийских сланцев накоплен большой научный и промышленный опыт, который представляет интерес не только для нашей страны.

Технологическим сырьем на сланцеперерабатывающих предприятиях служит в основном кусковой сланец крупностью 25—125 мм (около 5 млн. т в год). Сланец-кукерсит хорошо обогащается, что дает возможность использовать сырье с повышенной теплотой сгорания (12—14 МДж/кг, выход смолы в стандартной алюминиевой реторте 20—25 %).

В Эстонии сланцеперерабатывающее производство стало развиваться с середины 20-х гг. Ныне это — крупнейшее предприятие подотрасли — кохтла-ярвеское производственное объединение (ПО) «Сланцехим» им. В. И. Ленина и сланцехимический завод (СХЗ) «Кивиыли». В начале 30-х годов пускается небольшой завод в г. Сызрани на сланцах Волжского бассейна, а сланцеперерабатывающий завод (СПЗ) «Сланцы» сооружается в Ленинградской области уже после Великой Отечественной войны.

Первоначальный этап развития сланцепереработки характеризуется разнообразием применяемой техники полукоксования. Так, наряду с газогенераторами значительную долю вырабатываемой смолы давали туннельные печи (1927—1975 гг.), использовались и горизонтальные вращающиеся реторты (1931—1961 гг.). Но из-за сложного конструктивного оформления и тяжелых условий труда эти агрегаты постепенно выводились из эксплуатации.

В послевоенный период, впервые в мировой практике, было осуществлено производство бытового газа на базе горючих сланцев. Уже в 1948 г. сланцевый газ поступил в Ленинград, а несколько позже и в Таллин. В эти годы, благодаря строительству камерных печей, резко возрос объем переработки сланца в ПО «Сланцехим» и на СПЗ «Сланцы». Если в довоенный период он немногим превышал 1 млн. т сланца в год, то в 1965—1966 гг. достиг максимального уровня и составил 7,7 млн. т. При этом сланцевого бытового газа вырабатывалось до 1 млрд. м^3 в год.

В дальнейшем, ввиду широкого привлечения природного газа для нужд Северо-Запада страны, значение сланцевого газа стало быстро снижаться. Начиная с 70-х гг. постепенно сокращается его производство, а в 1987 г. эксплуатация камерных печей для указанной цели прекращена.

Наибольшее распространение для производства сланцевой смолы

получили газогенераторы. Они просты по конструкции и надежны в работе, процесс легко поддается автоматизации. Первые газогенераторы типа «Пинч» (ГГС-1), сооруженные в Кохтла-Ярве в конце 1924 г., имели пропускную способность 33 т сланца в сутки. В 1936 и в 1938 г. здесь сдаются в эксплуатацию станции, оснащенные агрегатами цилиндрического типа на 40 т сланца в сутки (ГГС-2 и ГГС-3), а в 1944 г. сооружается ГГС-4 (с агрегатами «Пинч»). Эти газогенераторы не имели гидрозатвора, и воздух на процесс поступал за счет создаваемого в аппарате разрежения. Поэтому пропускная способность агрегатов оставалась довольно низкой.

Новые крупные газогенераторные станции были построены после войны с целью получения главным образом низкокалорийного генераторного газа, предусмотренного для обогрева камерных печей. Заметим, что еще в 1941 г. сланцехимиками рассматривалась аналогичная схема утилизации генераторного газа, только применительно к комплексу агрегатов «газогенератор—туннельные печи». Эти станции в ПО «Сланцехим» и на СПЗ «Сланцы» оснащались газогенераторами Ленгипрогаза на принудительном паровоздушном дутье, рассчитанными на пропускную способность 100 т сланца в сутки. На СХЗ «Кивиыли» были сооружены газогенераторы типа «Пинч» такой же мощности.

Освоение газогенераторов, особенно более мощных, встретило многочисленные трудности, обусловленные в основном битуминизацией кукерсита. Существенно положение улучшилось только после того, как начали эксплуатироваться газогенераторы с центральным вводом теплоносителя, в которых был осуществлен принцип получения дополнительного теплоносителя за счет сжигания части генераторного газа во встроенном топочном устройстве [1]. В 1957—1960 гг. такая конструкция внедрялась на всех предприятиях подотрасли. Пропускная способность газогенераторов возросла с 90 до 150 т сланца в сутки, увеличился и выход смолы (в среднем с 14,3 до 15,5 %). Шлакование резко сократилось, технологический режим стал устойчивым, прекратилось забивание газоотводов фусами, межремонтный пробег газогенераторов увеличился с 4 до 7 месяцев. Вскоре был автоматизирован и сам процесс переработки сланца.

Постепенно выявилось, что наилучшие результаты для богатого органической массой и битуминизирующегося при нагревании сланца достигаются в случае полукоксования его в тонком слое. Освоение газогенератора с поперечным потоком теплоносителя обеспечило в 60-х гг. дальнейшее улучшение рабочих показателей: пропускная способность газогенераторов достигла 200 т сланца в сутки при одновременном увеличении выхода смолы с 15,5 до 16,5 % [2, 3].

Накопленный опыт совершенствования техники полукоксования кускового сланца и результаты теоретических исследований позволили приступить к созданию полностью автоматизированных агрегатов большой единичной мощности. Как первый шаг в этом направлении следует рассматривать конструкцию газогенератора на 1000 т в сутки с проектным выходом смолы 17 % (процесс «Кивитер»). Такой агрегат был крайне необходим ввиду назревшей потребности в техническом перевооружении сланцеперерабатывающих производств, обусловленным значительным физическим износом парка сланцеперерабатывающего оборудования и возросшими требованиями к снижению уровня загрязнения окружающей среды вредными веществами, которые образуются при термической переработке сланца. Головной газогенератор сооружен в ПО «Сланцехим» в конце 1980 г., а еще два (в составе ГГС-6) — в конце 1986 г. Они расположены на открытой площадке, внешний диаметр цилиндрического корпуса агрегата 9,6, а высота — 21 м.

Совершенствование техники полукоксования кускового сланца продолжается. Новая разновидность конструкции (газогенератор с кольцевой камерой полукоксования) успешно проходит опытную проверку в различных вариантах. Уже начато проектирование агрегатов на 1500 т сланца в сутки для ГГС-7, строительство которой будет завершено в 1991—1992 гг.

Нерешенной остается пока проблема использования в качестве технологического сырья мелкого сланца. Вовлечение его в переработку, особенно с учетом того, что доля кускового сланца в добыче ограниченна, очень важно для увеличения мощности сланцеперерабатывающих производств. Однако промышленное освоение метода полукоксования мелкого сланца с твердым теплоносителем сильно затянулось. Построенная в 1980—1981 гг. при Эстонской ГРЭС установка в составе двух агрегатов по 3000 т сланца в сутки (УТТ-3000) до сих пор не выведена на проектную мощность.

В опытную стадию вскоре перейдут работы по безотходной технологии полукоксования мелкозернистого сланца в псевдоожиженном слое. Процесс привлекает главным образом возможностью получения приближающихся к лабораторным выходов смолы с высоким содержанием фенолов (суммарных, например, на уровне 30—35 %). На СХЗ «Кивиыли» завершается сооружение опытной установки на 25 т сланца (класса 1—5 мм) в сутки, в ходе эксплуатации которой будут получены исходные данные для проектирования уже крупной промышленной установки. За счет вовлечения в переработку 3 млн. т мелкого сланца намечено годовой объем переработки сланца на сланцеперерабатывающих предприятиях довести к 2000 г. примерно до 10 млн. т.

Таким образом, единственным надежным агрегатом для получения сланцевой смолы остается пока газогенератор. Из-за особенностей газогенераторного процесса смола практически лишена бензиновой фракции и кипит в основном в пределах 200—450 °С. Смола кукерсита характеризуется, как известно, высоким содержанием соединений кислорода (фенолов и нейтральных кислородных соединений), доля которого в высококипящих фракциях доходит до 8 %. Другие гетероатомы представлены в значительно меньшей степени (содержание серы 0,7—0,8 и азота менее 0,2 %). Углеводороды, составляющие всего около 40 % от смолы, представлены главным образом одно- и многоядерной алкил- и алкениларомaтикой. Доля парафиново-нафтеновых и олефиновых углеводородов незначительна.

В начальный период промышленной переработки прибалтийских сланцев смолу использовали главным образом в сыром виде как малосернистое жидкое котельное топливо с низкой температурой застывания (ниже —20 °С). А после того, как были выявлены фунгицидные свойства смолы кукерсита, сырые средние и тяжелые фракции стали частично применяться и в качестве масляных антисептиков для древесины (так наз. шпалопропиточное масло). На базе смолы туннельных печей, содержавшей значительное количество бензиновой фракции, методом щелочно-сернокислотной очистки производился в небольшом объеме низкооктановый автомобильный бензин. Для удовлетворения местных нужд стали выпускать (также в небольшом объеме) такие продукты, как сланцевый дорожный битум, смоляные эмульсии для обеспыливания грунтовых дорог и ряд других.

Подобная структура сланцесмоляной продукции сохранялась до конца 50-х гг., когда, в связи с бурным развитием нефтепереработки в стране, сланцеперерабатывающая промышленность стала переориентироваться на выпуск преимущественно нетопливных продуктов. Была разработана и в 1963—1964 гг. в Кохтла-Ярве освоена промышленная технология переработки сланцевой смолы с учетом современ-

ных требований к ассортименту и качеству продуктов. Сперва смолы очищаются от механических примесей и хлоридов промывкой водой и отстаиванием в термоотстойниках и поступают на ректификацию. На базе дистиллятных фракций 230—360 °С изготовляется маловязкое с повышенной фунгитоксичностью масло для пропитки древесины, выпуск которого покрывает около половины потребности страны в масляных антисептиках. Сланцевое топливное масло выпускается лишь в случае избытка фракций и уже не является целевым продуктом переработки смолы.

Особое место в схеме переработки смолы кукерсита занимает выделение водорастворимых фенолов, представленных в основном алкилпроизводными резорцина (5-метилрезорцин и др.). Они извлекаются из смолы при ее контакте с водой как в системе конденсации ГГС, так и при подготовке смолы и промывке дистиллятной фракции 230—320 °С с общим выходом до 2,5 % от смолы. Фенолы ректифицируются под вакуумом с получением дистиллятных фракций алкилрезорцинов для синтеза эпоксидных и других клеевых смол, синтетических дубителей, смол для шинной промышленности. В водорастворимых фенолах 5-метилрезорцин составляет 25—30 %. Выделяют его в виде кристаллического концентрата для синтеза модификаторов резины и других продуктов. Попытки промышленного производства маслорастворимых фенолов сланцевой смолы (извлекаемых водным раствором щелочи) не имели успеха из-за сложного и нестабильного состава выделенных фенолов, не позволяющего использовать их для синтеза химических продуктов высокого качества (клеевые смолы и др.).

Остаток дистилляции смолы подвергают коксованию в кубах с получением 20—25 % кокса — сырья для производства электродов и графитированных изделий. В процессе коксования образуется около 60 % более легкокипящего дистиллята с относительно высоким содержанием водорастворимых алкилрезорцинов (3—4 %), что позволяет рассматривать коксование тяжелых фракций сланцевой смолы одновременно как процесс увеличения ресурсов легкосредних фракций смолы и ценных алкилрезорцинов. Так, за счет привлечения средних фракций дистиллята выход масла для пропитки древесины доведен до 45 % от генераторной смолы.

Помимо этой схемы, часть смолы перерабатывается без коксования с получением таких специфических сланцевых продуктов, как химико-мелиоративный препарат «Нэрозин», лак «Кукерсоль» и на его базе кровельные и другие мастики, мягчители резины, литейный крепитель, дорожные масла и другие продукты.

Накопленный за последние 20—25 лет опыт показывает, что переработка смолы полукоксования сланца-кукерсита по такой схеме себя оправдывает и экономически эффективна [4]. В то же время представляется, что схемы для целевого производства современных моторных и других жидких топлив на базе этой смолы методами, принятыми в нефтепереработке, были бы малопривлекательными из-за больших потерь при ее каталитической гидрогенизации и гидроочистке, а также из-за относительно малых объемов ее производства. С учетом промышленного опыта и результатов исследований последних лет разработана усовершенствованная схема переработки сланцевой генераторной смолы [5], которая в основной своей части внедряется в составе комплекса производства электродного кокса в г. Сланцы. По сравнению с существующей схемой, на стадии подготовки смолы введены дополнительно процессы центрифугирования тяжелой смолы и двухступенчатая противоточная промывка суммарной смолы, что позволит улучшить ее очистку от механических примесей и получить электродный кокс с зольностью всего 0,3—0,4 %. Двухступенчатая противоточная технология вводится также при про-

мывке дистиллятных фракций. Вместо кубов периодического действия в новую схему включен процесс замедленного коксования в необогреваемых камерах, широко применяемый в нефтепереработке.

Для дальнейшего развития этой схемы, наряду с более глубоким извлечением алкилрезорцинов и расширением областей их применения, представляет интерес более квалифицированное использование дистиллятных смоляных фракций, в частности среднетяжелых. Работы, проводившиеся в последние годы исследователями Ленинграда, Таллина, Кохтла-Ярве, подтверждая сложность состава и трудности разделения этих фракций даже на химические группы, все же подчеркивают их высокую реакционную способность, обусловленную большим содержанием функциональных групп и ненасыщенных связей. Особо отмечаются их интересные физико-химические свойства (высокая полярность, антикоррозионные, поверхностно-активные и др.), дающие возможность квалифицированно использовать даже довольно широкие фракции со сложным химическим составом.

В основу поиска новых областей применения смолы сланца-кукерсита следует, вероятно, положить концепцию об определяющей роли не столько ее химической, сколько физико-химической специфики [6]. Уже ведутся исследования по разработке присадок к топливам, антикоррозионных защитно-консервационных смазок и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. К вопросу о рациональной организации процесса в сланцевых газогенераторах / Барщевский М. М., Безмозгин Э. С., Заглодин Л. С., Синельников А. С. // Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки : Тр. / ВНИИПС. — 1958. — Вып. 6 — С. 39—50.
2. *Исаков Г. А., Пырин Н. П., Черняк Л. М.* Переработка сланца в печи горизонтальным потоком теплоносителя в шахте полукоксования // Газовая пром-сть. 1956. № 12. С. 10—12.
3. *Ефимов В. М., Роокс И. Х.* К 50-летию промышленной переработки сланца-кукерсита в газогенераторах // Химия тв. топлива. 1974. № 5. С. 86—91.
4. *Крет В. В., Куташов Н. А., Спирякова Э. М.* Экономическая эффективность комплексного использования продуктов сланцепереработки. — М., 1985. 40 с. (Сер. «Нефтехимия и сланцеперераб.» — Темат. обзор / ЦНИИТЭнефтехим; № 6).
5. *Пурре Т. А., Шмагин Я. Г., Рудин М. Г.* Совершенствование технологии переработки сланцевых смол и повышение качества продуктов // Проблемы эффективности и качества в сланцеперерабатывающей промышленности : Сб. науч. тр. / НИИсланцев. — 1984. — Вып. 23. — С. 38—51.
6. *Файнберг В. С.* Смола прибалтийских сланцев как химическое сырье // Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых : Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. — Л., 1986. — С. 31—37.

Научно-исследовательский институт сланцев г. Кохтла-Ярве

Поступила в редакцию 15.09.1987

V. M. YEFIMOV, R. E. JOONAS, T. A. PURRE

THERMAL PROCESSING OF OIL SHALE

Until recently, thermal processing of oil shale (kukersite) in the USSR was characterized by the use of a number of retorts and processing schemes (gas generators, tunnel ovens, horizontal rotary retorts, chamber ovens). Nowadays lump shale is processed to yield shale oil in gas-producer retorts. Over the more than 60 years of development the capacity of the latter has increased from 33 to 1,000 t/d. Difficulties encountered due to agglomeration of kukersite upon slow heating were overcome by using gas generators with crosscurrent flow for the heat carrier gas in the retorting zone. At present commercial tests are under way to develop a novel gas generator design incorporating a circular retorting chamber. Units with a daily throughput of 1,500 t are being designed using this concept.

To complement the technology of coarse-grained oil shale two large-scale commercial units (3,000 t/d each) for retorting fine-grained shale by the method of solid heat carrier are currently put to test. Also a novel retorting method is being developed to process finegrained shale (1—5 mm) in a fluidized bed. The construction of a pilot unit (25 t/d) will be completed by the end of 1987.

Gas generators produce low-sulfur, low-pour-point oil with a high concentration of oxygen compounds (phenols and neutral oxygen compounds). Until the 1950s it was mostly marketed as a boiler fuel. With conventional oil becoming more available, shale oil refining was reorganized to produce mainly nonfuel and chemical products, such as carbon electrode coke, road oil, construction mastic, as well as products specific to kukersite oil and phenols (impregnating oil, soil conditioners, epoxy and other adhesive resins, tanning agents, rubber softeners and modifiers, etc.).

Oil Shale Research Institute
Kohtla-Järve