

# СКОРОСТНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ПИРОЛИЗ ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ СЛАНЦЕВ ПОВОЛЖЬЯ

## RAPID OXIDATIVE PYROLYSIS OF VOLGA-BASIN HIGH-SULFUR SHALES

В. Г. КАШИРСКИЙ

Саратовский государственный  
технический университет  
Саратов, Россия

V. G. KASHIRSKII

Saratov State Technical University  
Saratov, Russia

*The process of oxidative pyrolysis of Volga basin high-sulfur shales in two types of reactors has been investigated. In cyclone-type reactors a concentrate of aromatics containing about 20 % of thiophene can be produced.*

### Введение

Современная технология термической переработки горючих сланцев ориентируется на процесс полукоксования, осуществляемый в узком интервале температур (480–500 °C) и обеспечивающий наиболее высокий выход смолы. Смола полукоксования сланцев Прибалтийского бассейна отличается невысоким (0,6–0,8 %) содержанием серы и находит применение как топливо и исходный материал для дальнейшей переработки в товарные продукты [1].

Горючие сланцы крупнейших месторождений России, разведанных на территории обширной Волго-Печёрской сланценосной провинции, характеризуются высоким содержанием серы, преимущественно входящей в состав керогена. Смола, полученная путем термической переработки высокосернистых сланцев в режиме полукоксования, независимо от типа применяемых для этого аппаратов отличается высоким содержанием серы и других гетероатомов [2]. Использование смолы, содержащей 7–8 % серы, в качестве искусственного жидкого топлива недопустимо, а потребность в такой смоле для производства товарной продукции весьма ограничена.

В то же время разведанные ресурсы горючих сланцев в Поволжье достаточны для ежегодной добычи в этом регионе 15–20 миллионов тонн в год [3, 4]. Поэтому для промышленного освоения месторождений высокосернистых сланцев России и других стран

необходимо разрабатывать новые технологические процессы и создавать устройства с учетом специфических качественных особенностей этого ископаемого.

Одно из перспективных направлений в решении поставленной задачи — применение для переработки сланцев высокотемпературных процессов, в результате которых происходит более глубокое превращение керогена с образованием низкомолекулярных летучих соединений. Особый интерес представляет изучение закономерностей превращения сернистых соединений исходного сланца в условиях воздействия высоких температур, диспропорционирования серы в получаемых продуктах и образования соединений серы, ценных для последующего использования.

### Экспериментальная часть

В настоящей работе исследован пиролиз сернистых сланцев Поволжья в дисперсном состоянии в условиях высокоскоростного ( $\sim 1000^\circ/\text{с}$ ) нагрева в пределах  $700\text{--}900^\circ\text{C}$ . Опыты проводили на укрупненных лабораторных стендах, позволяющих в течение длительного промежутка времени поддерживать заданный режим работы.

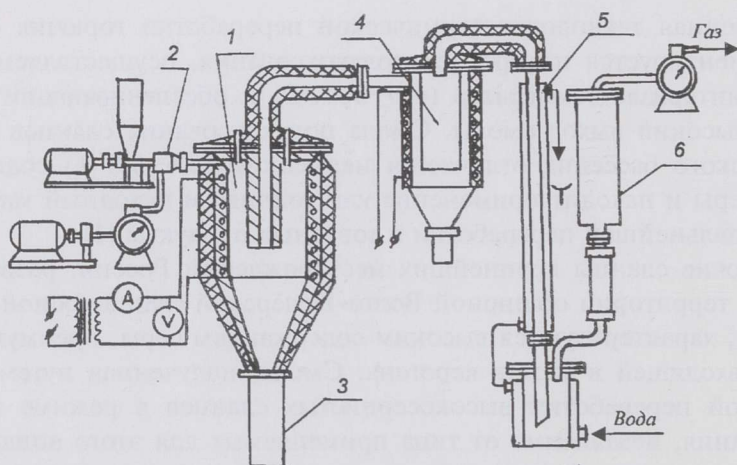


Схема установки с циклонным реактором: 1 — циклонный реактор с электрообогревом, 2 — смесительное устройство, 3 — приемник, 4 — камера тонкой очистки от пыли, 5 — холодильник, 6 — колонка с активированным углем

Flow sheet of the unit with cyclone reactor: 1 - cyclone reactor, 2 - mixer, 3 - receiver, 4 - dust removal chamber, 5 - cooler, 6 - column with activated charcoal

Таблица 1. Состав газа окислительного пиролиза высокосернистых сланцев, %  
Table 1. Composition of Gas of Oxidative Pyrolysis of High-Sulfur Shales, %

| Температура<br>пиролиза, °С            | Газ             |                  |                                |      |                |                                  |                |
|----------------------------------------|-----------------|------------------|--------------------------------|------|----------------|----------------------------------|----------------|
|                                        | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> S | C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> | CO   | H <sub>2</sub> | C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> | N <sub>2</sub> |
| Трубчатый реактор (Кашпирский сланец)  |                 |                  |                                |      |                |                                  |                |
| 750                                    | 12,9            | 3,1              | 11,3                           | 11,7 | 16,5           | 3,5                              | 41,0           |
| 800                                    | 16,9            | 1,7              | 9,9                            | 12,2 | 18,5           | 6,3                              | 34,5           |
| 900                                    | 15,2            | 1,4              | 8,4                            | 14,0 | 26,8           | 4,2                              | 30,0           |
| Циклонный реактор (Перелюбский сланец) |                 |                  |                                |      |                |                                  |                |
| 800                                    | 14,3            | 1,6              | 8,1                            | 12,4 | 8,9            | 8,2                              | 45,7           |
| 850                                    | 14,6            | 2,1              | 7,7                            | 12,8 | 10,7           | 9,0                              | 44,0           |
| 900                                    | 16,3            | 2,3              | 6,4                            | 15,6 | 15,8           | 10,9                             | 32,7           |

Таблица 2. Сера в коксовых остатках окислительного  
пиролиза высокосернистых сланцев, %  
Table 2. Sulfur in Coke Residue of Oxidative Pyrolysis  
of High-Sulfur Shales, %

| Температура<br>пиролиза, °С            | S <sub>t</sub> | Соединения серы |          |          |                     |
|----------------------------------------|----------------|-----------------|----------|----------|---------------------|
|                                        |                | Пирит           | Сульфаты | Сульфиды | Сера <sub>орг</sub> |
| Трубчатый реактор (Кашпирский сланец)  |                |                 |          |          |                     |
| 700                                    | 2,48           | 0,32            | 0,31     | 1,22     | 0,63                |
| 750                                    | 3,14           | —               | 0,52     | 1,80     | 0,82                |
| 800                                    | 3,25           | —               | 0,53     | 2,41     | 0,31                |
| 900                                    | 3,58           | —               | 0,46     | 2,58     | 0,44                |
| Циклонный реактор (Перелюбский сланец) |                |                 |          |          |                     |
| 850                                    | 2,58           | —               | 0,39     | 1,02     | 0,56                |
| 900                                    | 2,27           | —               | 0,57     | 1,37     | 0,33                |

Таблица 3. Выход и состав газового бензина  
при температуре пиролиза 850 °С, %  
Table 3. Yield and Composition of Gas Naphtha  
at Pyrolysis Temperature 850 °С, %

| Показатель          | Реактор   |           |
|---------------------|-----------|-----------|
|                     | трубчатый | циклонный |
| Выход на кероген    | 5,31      | 6,16      |
| Состав:             |           |           |
| «Головка»           | 5,1       | 1,1       |
| Бензол              | 46,2      | 63,1      |
| Тиофен              | 8,7       | 20,6      |
| Толуол              | 25,7      | 13,8      |
| Метилтиофен         | 6,3       | —         |
| Этилбензол          | 2,0       | —         |
| Ксиолы              | 3,3       | —         |
| Не идентифицировано | 2,7       | 1,4       |



Были использованы стенды двух типов. Стенд первого типа оснащен трубчатым реактором [5], стенд второго типа (см. рисунок) имеет реактор циклонного типа.

Стенд представляет собой циклонный реактор (1) с электрообогревом, в верхнюю часть которого с помощью смесительного устройства (2) вводится газовзвесь частиц сланца в воздухе. Поток газовзвеси направлен тангенциально к стенке реактора и криволинейно движется внутри него по нисходящей. При этом основная масса твердых частиц сланцевого кокса выпадает из потока и собирается в приемнике (3). Смесь парогазовых продуктов отводится из центральной части реактора и последовательно проходит через камеру тонкой очистки от пыли (4), холодильник (5) и колонку с активированным углем (6), где отделяются унесенные из реактора твердые частицы, конденсируется водяной пар и адсорбируются пары газового бензина. Смесь неконденсирующихся газов, пройдя газовый счетчик, направляется для сжигания.

В условиях проведенных опытов незначительное образование смолы наблюдалось лишь при температурах пиролиза до 800 °С. Поэтому с целью выяснения особенностей окислительного пиролиза сернистых сланцев для анализа отбирали представительные пробы газа, газового бензина и кокса.

В опытах как с трубчатым, так и с циклонным реактором в высокотемпературную зону аппарата измельченный сланец (частицы менее 0,5 мм) вносили в виде взвеси в ограниченном количестве воздуха. Расход воздуха не превышал 5–8 % от теоретически необходимого для полного сгорания испытуемого топлива.

## Обсуждение результатов

Исследуемый режим процесса переработки сланцев можно квалифицировать как окислительный пиролиз. Особенность превращения органического вещества твердого топлива при нагреве в среде, содержащей кислород, заключается в том, что в интервале температур до 300 °С кислород активно взаимодействует с органическим веществом, образуя нестойкие соединения, которые при дальнейшем повышении температуры скачкообразно разлагаются, инициируя и интенсифицируя превращение высокомолекулярного природного образования — органической массы топлива — в низкомолекулярные соединения. Это явление имеет место как при термолитическом разложении гумусовой природы, так и при переработке топлива сапропелевого происхождения [6, 7].

Механизм начальных стадий окислительного пиролиза, то есть характер взаимодействия кислорода газоносителя с керогеном при скоростном нагреве частиц до 300–350 °С, одинаков как при пря-

моточном движении газозвеси, так и в закрученном потоке в реакторе циклонного типа. Но условия развития первичных деструктивных превращений керогена и вторичных стабилизационных процессов пирогенетического синтеза конечных продуктов при использовании названных выше аппаратов различны, что влияет на распределение элементов перерабатываемого сланца в получаемых продуктах окислительного пиролиза, их состав и количество.

Пиролиз в трубчатом реакторе характеризуется постоянным контактом твердой фазы и выделяющихся летучих продуктов при их совместном движении в канале реактора. Тепловой режим нестационарен, первичные деструктивные превращения нагреваемых частиц происходят в неизотермических условиях, время изотермического состояния потока в конце реактора в условиях проведенных опытов не превышало 0,1 с.

Иная картина наблюдается в реакторе циклонного типа. При тангенциальном вводе газозвеси частиц сланца в реактор под действием центробежной силы твердые частицы отесняются к стенке реактора, а выделяющиеся летучие продукты их термического разложения движутся в центральную часть реактора, откуда и отводятся для дальнейшей обработки. Таким образом, в циклонном реакторе время контакта основной массы твердых частиц и парогазовых продуктов ограничено, а вместе с тем летучие продукты находятся под воздействием конечной температуры переработки более продолжительное время, чем в трубчатом реакторе. Это, несомненно, положительно влияет на завершение стабилизационных процессов и синтез тех соединений, образование которых термодинамически наиболее вероятно при температуре, характерной для реактора такого типа.

При одинаковой конечной температуре пиролиза высокосернистого сланца в трубчатом и циклонном реакторах особенно существенные различия обнаружены в диспропорционировании серы исходного сланца в продуктах окислительного пиролиза.

Окислительному пиролизу в трубчатом реакторе был подвергнут сланец Кашпирского месторождения ( $A^d = 56,9\%$ ;  $(\text{CO}_2)^d_M = 10,1\%$ ;  $S_t = 4,5\%$ ), в циклонном реакторе перерабатывали сланец Перелюбского месторождения ( $A^d = 53,9\%$ ;  $(\text{CO}_2)^d_M = 7,8\%$ ;  $S_t = 4,2\%$ ) — эти горючие сланцы имеют весьма сходный состав сухой массы. Измельченный сланец подсушивали, и влажность подаваемого в реактор топлива не превышала 2–4 %. Проведено несколько серий опытов пиролиза испытуемых образцов сланца со скоростным нагревом частиц до 750, 800, 850 и 900 °С. Скорость нагрева частиц  $\sim 1000^\circ/\text{с}$ .

Результаты анализа представительных проб полученных продуктов пиролиза: газа, кокса и газового бензина — приведены в таблицах 1–3. Сопоставление данных, приведенных в этих таблицах, по-



звolyает сделать определенные выводы об особенностях окислительного пиролиза высокосернистых сланцев в реакторах различных типов.

Общим для реакторных устройств обоих типов оказалось сходство в содержании оксидов углерода и их количественном соотношении в полученном газе. Вместе с тем существенно различаются тенденции того, как с повышением температуры пиролиза изменяется содержание сероводорода в газе. В частности, повышение температуры пиролиза в трубчатом реакторе сопровождается снижением содержания  $H_2S$  в газе пиролиза. Обусловлено это тем, что с повышением температуры потока наблюдается более полная диссоциация карбонатов с образованием окиси кальция. При совместном движении в канале реактора парогазовых продуктов пиролиза и твердой фазы сероводород реагирует с окисью кальция, в результате чего образуются сульфиды и значительная часть серы удерживается в составе коксовых остатков.

Как видно из табл. 2, с повышением температуры потока на выходе из трубчатого реактора общее содержание серы в коксовом остатке возрастает за счет серы сульфидов. В коксовом остатке, выпавшем в нижнюю часть циклонного реактора, общее содержание серы существенно ниже, и эта разница обусловлена значительно меньшим содержанием сульфидов. Таким образом, пиролиз в циклонном реакторе высокосернистых сланцев, в состав минеральной части которых входят карбонаты, сопровождается увеличением доли сероводорода, перешедшего в парогазовые продукты, что повышает вероятность синтеза сернистых гетероциклов при взаимодействии  $H_2S$  с непредельными углеводородами в центральной зоне реактора.

Это подтверждается приведенными в табл. 3 данными о выходе и составе газового бензина в зависимости от типа устройств для окислительного пиролиза сланцев.

Как видно из табл. 3, независимо от типа реактора окислительный пиролиз высокосернистого сланца в условиях скоростного нагрева до  $850^\circ C$  сопровождается образованием газового бензина, представляющего собой тиофено-ароматический концентрат. Экспериментально установлено, что выход этого продукта в случае циклонного реактора на 16 % выше, чем в случае трубчатого реактора, а его состав отличается повышенным содержанием тиофена и отсутствием метилтиофенов. Это объясняется более продолжительным временем пребывания реагирующих компонентов в центральной части циклонного реактора под воздействием высокой температуры, что способствует синтезу тиофена из сероводорода и для новых углеводородов. В тех же условиях, по-видимому, происходит более полное деметилирование как сернистых гетероциклических соединений, так и производных бензола.

## Выводы

Выполненное исследование показывает, что окислительный пиролиз высокосернистых сланцев Поволжья можно рассматривать как один из перспективных вариантов технологии их переработки с получением таких продуктов, как бессернистый газ ( $Q = 10$  МДж/м<sup>3</sup>), сера, бензол, а также тиофен и его производные.

Для осуществления окислительного пиролиза следует отдать предпочтение реакторному устройству циклонного типа, описанному в [8].

## RAPID OXIDATIVE PYROLYSIS OF VOLGA-BASIN HIGH-SULFUR SHALES

### Summary

The process of oxidative pyrolysis of high-sulfur oil shales from the deposits of the Volga River Region is investigated under the conditions of rapid heating up to 750-900 °C in reactors with straight and curvilinear flow of oil shale particles (Figure).

Results are presented in Tables 1-3. It is estimated that within the mentioned temperature interval the increase in the pyrolysis temperature in the tubular reactor is accompanied by the increase in the share of sulfur remaining in the semi-coke and by the decrease in H<sub>2</sub>S content of the gas. Sulfur transforms into solid residue mainly as sulfides.

Under the conditions of rapid heating of oil shale particles in cyclone-type reactors the contact time of solid phase with oil vapours and gas is limited but the stay of volatile products in the end temperature zone is longer compared to that in tubular reactor. So, oxidative pyrolysis in a cyclone-type reactor is accompanied by the growth of the percentage of H<sub>2</sub>S in gas and the increase in output of gas naphtha with higher content of sulfur-containing heterocycles in it.

It is shown that via oxidative pyrolysis of high-sulfur oil shales in cyclone-type reactors a thiophene-containing aromatic concentrate containing not less than 20 % of thiophene can be obtained.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зеленин Н. И., Файнберг В. С., Чернышова К. Б. Химия и технология сланцевой смолы. — Л., 1968.
2. Jefimov V., Doilov S., Pulemyotov I. Research and experimental processing of high-sulfur oil shales // Oil Shale. 1995. V. 12, No. 4. P. 317–340.

3. Каттай В. А., Кырвел В. Э. Изученность и ресурсы месторождений горючих сланцев европейской части СССР // Oil Shale. 1988. Т. 5, № 2. С. 113–121.
4. Каттай В. А. Сравнительный анализ качества и технологических свойств горючих сланцев основных месторождений Европейской части СССР // Oil Shale. 1991. Т. 8, № 2. С. 106–115.
5. Каширский В. Г. Термическая переработка горючих сланцев и их энерго-технологическое использование. — Саратов, 1987.
6. Каширский В. Г. Исследование высокоскоростного окислительного пиролиза эстонского сланца // Химия твердого топлива. 1980. № 4. С. 103–106.
7. Саранчук В. И., Бутузова Л. Ф., Исаева Л. Н. Термохимические превращения на отдельных стадиях термоокислительной деструкции бурого угля // Химия твердого топлива. 1989. № 6. С. 34–40.
8. А.С. СССР N175034.

Received January 1, 1997