

ИССЛЕДОВАНИЕ СЛАНЦА ЭЛЬ-ЛАДЖУН (ИОРДАНИЯ) И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ НА УСТАНОВКАХ С ТВЕРДЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ

STUDY OF THE EL-LAJJUN (JORDAN) OIL SHALE AND THE PRODUCTS OF ITS PROCESSING AT THE UNITS WITH SOLID HEAT CARRIER

К.-А. А. ЙОРУДАС
А. Ф. ГАВРИЛОВ

Энергетический институт
им. Г. М. Кржижановского (ЭНИИ)
Ленинский пр. 19, Москва
117927 Россия

K.-A. A. YORUDAS
A. F. GAVRILOV

G. M. Krzhizhanovsky Power
Engineering Institute (ENIN)
19 Lenin Av., Moscow
117927 Russia

Experimental data of processing oil shale from the El-Lajjun deposit (Jordan) at test units under conditions modelling the Galoter process (the method of solid heat carrier) are presented. The tests have demonstrated that the properties of this oil shale suite for processing using the Galoter method. Construction of industrial enterprises with solid heat carrier units for utilizing El-Lajjun shale is quite prospective. The yields of products have been determined, their properties and composition studied.

Хотя месторождения сланцев на Ближнем Востоке известны давно, и некоторое время (1905–1915 гг.) сланец даже использовали в этом регионе как местное топливо, промышленно там пока не освоено ни одно из них.

В Иордании исследования сланцев, начатые в 1930 г. С. Дж. Байком, продолжаются: в настоящее время предлагается использовать сланец месторождения Эль-Ладжун как топливо для прямого сжигания в топках котлов и как сырье для переработки на смолу, горючий газ и другие целевые продукты в установках по полукоксуванию, пиролизу или газификации, специально разрабатываемых для использования этих полезных ископаемых. Уже созданы первые опытные и опытно-промышленные установки, проводится их технико-экономическая оценка [1, 2].

В 1997 г. в АОТ Энергетический институт им. Г. М. Кржижановского (ЭНИН) была исследована партия горючего сланца месторождения Эль-Ладжун, переданная иорданской стороной. Изучали процессы термодеструкции сланца на стендах, моделирующих технологию «Галотер» на установках с твердым теплоносителем – УТТ, и полученные в модельных опытах целевые и побочные продукты.

Характеристика сланца

В классификации технологических свойств горючих сланцев мира, предложенной В. М. Ефимовым с сотрудниками (НИИСланцев, г. Кохтла-Ярве, Эстония) [3], сланец месторождения Эль-Ладжун отнесен к сланцам третьей группы, у которых содержание общей серы $S_t^d = 1,8-6,1$ масс.%; 45–70 % серы входит в состав органического

Таблица 1. Характеристика средней пробы сланца месторождения Эль-Ладжун

Table 1. Characteristics of an Average Sample of the El-Lajjun Oil Shale

Показатель	По данным		
	лаборатории ЭНИНа	лаборатории ВТИ	анализа, сделанного в Иордании [4]
Состав, масс. %:			
Углерод C_o^d	16,79	16,5	16,06
Водород H_o^d	1,13	2,1	1,92
Серя общая S_t^d	3,50	3,4	3,16
Серя органическая S_o^d	3,04	2,4	–
Серя бисульфитная (колчеданная) S_p^d	0,46	0,7	–
Серя сульфатная $S_{SO_4}^d$	–	0,3	–
Азот N^d	0,3	0,6	0,37
Кислород (по разности) O_o^d		0,3	
Углекислота минеральная $(CO_2)_M^d$	18,92	19,3	19,2
Зола прокаливания A^d	59,82	60,7	–
Условная органическая масса OM^d	21,26	20,0	–
Выход в алюминиевой реторте, масс. %:			
Суммарная смола T_{sK}^d	13,20	–	13,30
Вода пирогенетическая W_{sK}^d	1,60	–	1,61
Газ полукоксования G_{sK}^d	3,60	–	3,92
Коксовый остаток sK^d	81,60	–	81,17
Теплота сгорания Q_i^d :			
МДж/кг	6,45	7,04	7,58
ккал/кг	1538	1680	1800
Выход летучих V^d , масс. %	28,1	–	–

вещества (керогена); при термодеструкции в алюминиевой реторте (по Фишеру) в газ переходит 35–50 % общей серы, в смолу – 15–25 %, в полукоксе остается 35–50 % серы сланца; содержание серы в смоле 4,0–10,2 масс. %.

По данным [3], в случае сланца месторождения Эль-Ладжун в сланцевое масло (смолу) переходит около 25 % общей серы, в газ полукоксования – 44,65 %, в твердом остатке остается 30,35 %, содержание серы в масле (смоле) $S^d = 6,6$ масс. %, в полукоксе $S_t^d = 1,26$ масс. % и сероводорода в газе – 130 г/м³.

В таблице 1 приведены результаты анализа присланной пробы в лаборатории ЭНИНа и, для сравнения, данные исследований сланца Эль-Ладжун, полученные в других независимых лабораториях Российской Федерации и Иордании.

Процесс переработки

Термическая переработка сланца Эль-Ладжун осуществлена на стенде с укрупненной ретортой в условиях, моделирующих процесс «Галотер» на установках УТТ [4], и на пилотной установке с твердым теплоносителем пропускной способностью 15 кг сланца в час (0,36 т/сут) в г. Тверь (Россия). Определен удельный выход целевых и побочных продуктов переработки на модельных установках в расчете на сухую массу сланца (см. табл.

1), поданного в реактор УТТ: суммарная смола 109,7 кг/т, газ полукоксования 101,2 кг/т, пирогенетическая вода 14,5 кг/т.

По данным иорданской стороны [5], среднестатистическая влажность подаваемого на переработку сланца равна 2,5 масс. %. С учетом влажности и присущих способу «Галотер» реакций хемосорбции в контуре циркуляции теплоносителя [6], а также потерь во время приготовления и сушки сланца, ожидаемые выходы продуктов на рабочую массу сланца Эль-Ладжун ($W^r = 2,5$ масс. %, $Q_i^d = 6,22$ МДж/кг), поданную на промышленные установки УТТ,

Таблица 2. Характеристика суммарной смолы

Table 2. Characteristics of Total Oil

Показатель	
Примеси в суммарной смоле, масс. %:	
Влага W	1,59
Механические примеси	0,017
Плотность ρ , г/см ³	0,9653
Вязкость μ , сСт	10,78
Мольная масса M	200,86
Элементный состав, масс. %:	
Углерод C^d	75,76
Водород H^d	10,06
Сера S^d	10,21
Кислород + азот $(O + N)^d$	3,97
Теплота сгорания Q_i^d :	
ккал/кг	7803
МДж/кг	32,67
Фенолы, масс. %	1,32
Основания, масс. %	2,28

составят: суммарная смола 107,0 кг/т; газ полукоксования 49,5 кг/т; подсмольная вода 39,1 кг/т, в том числе: пирогенетическая вода 14,1 кг/т, внешняя влага в испарениях 25,0 кг/т.

Характеристика продуктов

Суммарная смола (табл. 2) характеризуется повышенным содержанием серы и низким – фенолов и пиридиновых оснований.

Содержание серы в смоле (масле) определяли в ЭНИНе различными способами: адаптированным методом Эшка, хроматным методом и т. д. Кроме того, для контроля пробы смолы были переданы в НИИсланцев (Эстония), в лабораторию ТОО «Тов Эко Тест» и в лабораторию сераорганических соединений ИНХС АН.

В НИИ сланцев сера в смоле определена адаптированным методом Эшка: $S^d = 6,64$ масс.% [3]. В лаборатории ТОО «Тов Эко Тест» хромато-масс-спектрометрическим способом установили компонентный состав смолы, в том числе и серасодержащие соединения, и на основе этих данных рассчитали содержание серы: $S^d = 6,69$ масс.%.

Методом сжигания в лаборатории ИНХС получено $S^d = 10,21$ масс.%. Однако сжигание может давать завышенный результат, например, в присутствии фосфорорганических соединений [7]. Методом сжигания (в бомбе) получено $S^d = 12,4$ масс.%. В дальнейших расчетах как наиболее вероятное принято $S^d = 10,21$ масс.%.

По нашему мнению, выбор методики для определения суммарной серы в смоле сланца Эль-Ладжун требует дополнительных уточнений и исследований, так как крайние значения, полученные в различных лабораториях, существенно отличаются одно от другого.

Пирогенетическая вода (табл. 3) также характеризуется повышенным содержанием серы и низким – водорастворимых фенолов и оснований.

Таблица 3. Характеристика подсмольной воды
Table 3. Characteristics of Tar Water

Показатель	
рН	9,0
ХПК, мгО ₂ /л	16,927
Хлориды, мг/л	2,87
Сера общая, мг/л	198,0
Фенолы водорастворимые, г/л	1,28
Основания, г/л	2,03

Рассчитанное по сероводороду (табл. 4) содержание элементарной серы в газе полукоксования составляет 3,69 масс.%.

В промышленном процессе «Галотер» (на УТТ) осуществляется совместная конденсация и ректификация парогазовой смеси, то есть конденсационное отделение в качестве товарного продукта выдает не суммарную смолу, а ее

отдельные фракции. Если необходимо получить суммарную смолу, фракции компаундируют.

В модельных опытах были получены следующие фракции смолы: н.к.–175 °С; 175–310 °С и кубовый остаток. Они были подвергнуты анализу в лабораториях ТОО «Тов Эко Тест» на хромато-масс-спектрометрической системе, состоящей из газового хроматографа Varian 3400 и масс-спектрометрического детектора «Ионная ловушка» Magnum (Finnigan mot). Условия анализа: кварцевая капиллярная колонка 25 м × 0,32 мм с неподвижной фазой Ultra-2, программирование температуры от 50 (выдержка 2 мин) до 280 °С со скоростью 10 °С/мин. Температура инжектора 260, интерфейса 220 °С, ионизация электронным ударом при энергии электронов 70 эВ, сканирование масс-спектров от 41 до 450 а.е.м. со скоростью один спектр в секунду.

Таблица 4. Характеристика газа
полукоксования

Table 4. Characteristics of Retort Gas

Показатель	об.%	масс.%
Компонентный состав газа		
CO ₂	2,60	5,70
H ₂ S	2,31	3,92
H ₂	26,03	2,61
N ₂	3,20	4,49
CH ₄	21,22	16,95
CO	37,09	51,72
C ₂ H ₆	2,94	4,39
C ₂ H ₄	0,90	1,26
C ₃ H ₈	1,22	2,68
C ₃ H ₆	1,20	2,51
iC ₄ H ₁₀	0,05	0,14
nC ₄ H ₁₀	0,35	1,01
αC ₄ H ₈	0,33	0,93
iC ₄ H ₈	0,40	1,12
Тяжелые	0,16	0,57
Элементный состав		
Углерод С	–	55,93
Водород Н	–	9,57
Сера S	–	3,69
Кислород O	–	26,32
Азот N	–	4,49
Нижшая теплота сгорания Q _r		
МДж/нм ³	21,74	
МДж/кг	24,25	
ккал/нм ³	5189,06	
ккал/кг	5787,31	
Плотность, кг/нм ³	0,8963	

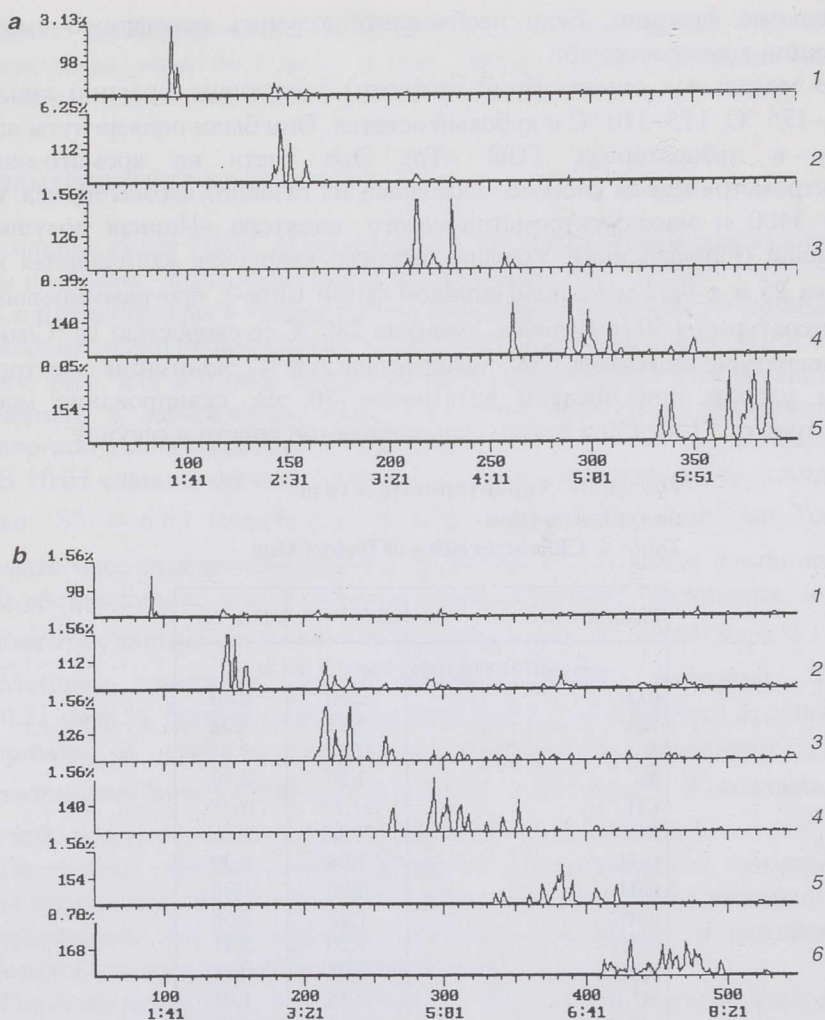


Рис. 1. Ионные масс-хроматограммы алкилтиофенов во фракциях <175 °C (a) и 175–310 °C (b). На оси абсцисс – номер масс-спектра и время удерживания, мин : с; на оси ординат – относительная интенсивность пиков ионов. 1 – тиофены С-1 (M = 98); 2 – тиофены С-2 (M = 112); 3 – тиофены С-3 (M = 112); 4 – тиофены С-4 (M = 126); 5 – тиофены С-5 (M = 140); 6 – тиофены С-6 (M = 154); 7 – тиофены С-7 (M = 168)

Fig. 1. Ion mass-chromatograms of alkylthiophenes present in fractions <175 °C (a) and 175–310 °C (b). Abscissa – mass-spectrum number and retention time, min : sec; ordinate – relative intensity of ion peaks. 1 – thiophenes C-1 (M = 98); 2 – thiophenes C-2 (M = 112); 3 – thiophenes C-3 (M = 112); 4 – thiophenes C-4 (M = 126); 5 – thiophenes C-5 (M = 140); 6 – thiophenes C-6 (M = 154); 7 – thiophenes C-7 (M = 168)

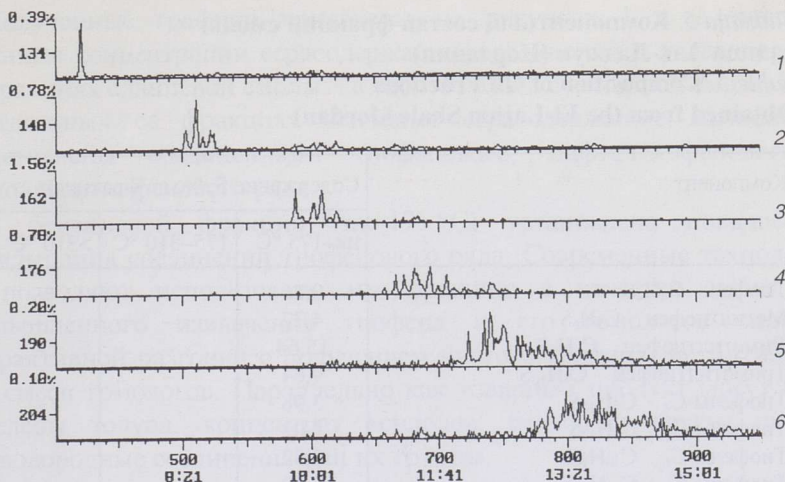


Рис. 2. Ионные масс-хроматограммы бензтиофена и алкилбензтиофенов во фракции 175–310 °С. На оси абсцисс – номер масс-спектра и время удерживания мин : с, на оси ординат – относительная интенсивность пиков ионов. 1 – бензтиофен (M = 134); 2 – бензтиофены C-1 (M = 148); 3 – бензтиофены C-2 (M = 162); 4 – бензтиофены C-3 (M = 176); 5 – бензтиофены C-4 (M = 190); 6 – бензтиофены C-5 (M = 204)

Fig. 2. Ion mass-chromatograms of benzothiophene and alkylbenzothiophene in fraction 175–310 °C. Abscissa – mass-spectrum number and retention time (min : sec), ordinate – relative intensity of ion peaks. 1 – benzothiophene (M = 134); 2 – benzothiophene C-1 (M = 148); 3 – benzothiophene C-2 (M = 162); 4 – benzothiophene C-3 (M = 176); 5 – benzothiophene C-4 (M = 190); 6 – benzothiophene C-5 (M = 204)

Микрошприц вместимостью 1 мкл промывали анализируемой фракцией, при этом поршень несколько раз выдвигали и вдвигали, выбрасывая остатки жидкости, после этого остатки жидкости на стенках шприца вводили в инжектор газового хроматографа при делении потока газа 10 : 1.

Серасодержащие соединения и углеводороды идентифицировали по селективным ионным масс-хроматограммам, построенным по характеристическим ионам. Концентрации серасодержащих соединений и углеводородов определяли методом внутренней нормализации к полному ионному току, относительные концентрации гомологов тиофена – к общему содержанию алкилтиофенов. При этом концентрации алкилтиофенов с одним и тем же числом атомов углерода в алкильных заместителях определяли суммарно (например, C-1-метилтиофены, C-2-этил- и диметилтиофены, C-3-пропил, этил-, метил- и триметилтиофены и т. д.).

Таблица 5. Компонентный состав фракций смолы
сланца Эль-Ладжун (Иордания)
Table 5. Composition of Oil Fractions
Obtained from the El-Lajjun Shale (Jordan)

Компонент	Содержание S, %, во фракциях		
	нк-175 °С	175-310 °С	>310 °С
Тиофен C ₄ H ₄ S	0,26	—	—
Метилтиофен C ₅ H ₆ S	4,77	—	—
Диметилтиофен C ₆ H ₈ S	15,64	—	—
Триметилтиофен C ₇ H ₁₀ S	9,64	—	—
Тиофены-C ₄ C ₈ H ₁₂ S	3,98	—	—
Тиофены-C ₅ C ₉ H ₁₂ S	2,03	—	—
Тиофены-C ₆ C ₁₀ H ₁₆ S	0,82	—	—
Тиофены-C ₇ C ₁₁ H ₁₈ S	0,30	—	—
Тиофены-C ₈ C ₁₂ H ₂₀ S	0,18	—	—
Тиофены-C ₉ C ₁₃ H ₂₂ S	0,075	—	—
Тиофены-C ₁₆₋₂₀ C ₂₀ H ₂₆ S	—	—	9,49
Всего соединений тиофенового ряда	37,6	18,24	9,49
Нафтентиофены/циклоалкилтиофены:			
R-C ₉ -C ₁₀	2,04	—	—
R-C ₁₂ -C ₁₆	—	6,03	—
R-C ₁₆ -C ₂₀	—	—	5,36
Динафтентиофены	0,48	1,67	1,62
Алкилбензтиофены	0,39	0,07	—
Бензтиофены C ₉ H ₆ S	0,05	5,91	0,005
Метилбензтиофены C ₉ H ₈ S-C ₁	0,11	0,62	—
Бензтиофены-C ₂ C ₁₀ H ₁₁ S-C ₂	0,10	1,89	—
Бензтиофены-C ₃ C ₁₁ H ₁₂ S-C ₃	0,06	1,68	—
Бензтиофен-C ₄ C ₁₂ H ₁₄ S-C ₄	0,04	0,9	—
Бензтиофен-C ₅ C ₁₃ H ₁₆ S-C ₅	0,03	0,8	—
Дибензтиофен	0,004	—	0,02
Алкилбензтиофен-C ₆ C ₁₆ H ₁₂ S	—	0,59	—
Нафтенбензтиофены C ₂₂ H ₂₄ S	—	3,43	1,68
Динафтенбензтиофены C ₃₀ H ₂₄ S	—	2,08	1,58
Нафтендибензтиофены	—	0,33	1,01
Динафтендибензтиофены	—	0,60	0,67
Алкилдибензтиофены	—	—	1,68
Алкилдисульфиды R ₁ SSR ₂	3,39	—	—
Алкилтиоамонцикланы	3,95	13,77	4,71
Алкилтиабидцикланы	0,31	2,38	3,48
Тиатрицикланы	—	—	1,98

При анализе пробы кубового остатка вместе с пробой вводили внутренний стандарт — 4,4'-дибромфенил (0,1 мкг) для контроля неиспарившейся части пробы. Относительная погрешность определения составляет около 15 %.

Полученные графики приведены на рисунках 1 и 2, расшифрованные концентрации серасодержащих соединений и углеводородов во фракциях сланцевой смолы – в табл. 5. Как в суммарной смоле, так и в отдельных ее фракциях основные серасодержащие компоненты представлены соединениями тиофенового, нафтентиофенового и циклоалкантиофенового ряда.

В бензиновой фракции (нк–175 °С) установлена повышенная концентрация соединений тиофенового ряда. Современные технологии [8] позволяют использовать эту фракцию в качестве сырья для промышленного извлечения тиофена и его гомологов методом экстрактивной разгонки с получением чистого тиофена, метилтиофена или смеси гомологов. Параллельно как товарный продукт могут быть выделены толуол, концентрат ксилолов, бензол и другие чистые углеводородные соединения или их группы.

Переработка горючих сланцев на установках с твердым теплоносителем в промышленном масштабе освоена на УТТ-3000 (Эстонская электростанция, г. Нарва). Это экономически приемлемое производство, незначительно увеличивающее экологическую нагрузку на окружающую среду. Основываясь на проведенных исследованиях можно заключить, что в случае создания промышленных сланцеперерабатывающих производств на базе сланцевого месторождения Эль-Ладжун экологическое равновесие региона не нарушится, так как предполагаемые выбросы на УТТ-3000, работающих на сланце Эль-Ладжун, не превысят выбросов на УТТ-3000, использующих сланец-кукерсит Прибалтийского месторождения.

Заключение

- Сланец месторождения Эль-Ладжун (Иордания) по технологическим свойствам и составу может быть использован в качестве сырья для переработки в смолу и газ полукоксования на установках УТТ по технологии «Галотер». Ожидаемый химический КПД процесса $\eta_{\text{хим}} = 80,4\%$, при этом в смолу переходит 61,1, а в газ полукоксования – 19,3 % от низшего потенциального тепла сланца.
- Суммарная смола сланца Эль-Ладжун характеризуется низким содержанием механических примесей – 0,017 масс.%, небольшой влажностью $W^r = 1,59$ масс.% и большими содержанием серы $S^d \sim 10,21$ масс.% и суммой азота и кислорода $(N + O)^d \sim 3,97$ масс.%. Удельная теплота сгорания $Q_i^d = 32,67$ МДж/кг, мольная масса смолы $M = 200,86$.

- Газ полукоксования характеризуется относительно невысоким содержанием сероводорода – 2,31 об.%, что в пересчете на элементарную серу составляет 3,69 масс.%. Удельная теплота сгорания газа полукоксования оценена как $Q_i^d = 24,25$ МДж/кг.
- Определен полный компонентный состав газа (табл. 4).
- Основные серасодержащие компоненты как в суммарной смоле, так и в ее отдельных фракциях представлены соединениями тиофенового, нафтентиофенового и циклоалкилтиофенового ряда. В бензиновой фракции смолы, кипящей ниже 175 °С, концентрация соединений тиофенового ряда превышает 37 %, что позволяет по уже разработанным технологиям [8] использовать эту фракцию смолы в качестве сырья для промышленного извлечения тиофена и его гомологов для производства на их основе чистых химических реактивов или препаратов фармацевтического или технологического направлений.

Химико-аналитические анализы исходного сланца и продуктов его термической переработки осуществлены сотрудниками ЭНИНа: с.н.с. к.т.н. В. Ф. Корнильевой, н.с. Л. М. Дудкиной, инж.-техн. 1-й к. С. П. Даниловой и инж. Л. Н. Клементьевской. Авторы статьи выражают им благодарность за предоставленные данные.

STUDY OF THE EL-LAJJUN (JORDAN) OIL SHALE AND THE PRODUCTS OF ITS PROCESSING AT THE UNITS WITH SOLID HEAT CARRIER

K.-A. A. YORUDAS, A. F. GAVRILOV

Summary

The results of the present study show that composition and technological properties of oil shale from the El-Lajjun deposit (Jordan) suite for producing oil and gas at units with solid heat carrier (SHC) using the Galoter technology. The expected yields of the end and by-products calculated on initial shale basis ($W^r = 2.5$ mass%, $Q_i^d = 6.22$ MJ/kg) are as follows: total oil – 107.0 kg/t, retort gas – 49.5 kg/t, tar water – 39.1 kg/t. The expected chemical efficiency of the process $\eta = 80.4$ %. It is expected that 61.1 % of shale potential heat (on Q_i^r basis) will transfer into oil, and 19.3 % into retort gas (Tables 1-4).

Component analysis of semicoking gas showed that sulfur components of gas are represented mainly by hydrogen sulfide ($H_2S - 2.31$ vol.%, Table 5; Figs 1 and 2). Specific heat of gas combustion is $Q_i^r = 21.74$ MJ/nm³ (24.25 MJ/kg). Therefore, the gas may be used as a gaseous fuel.

Combined condensation and rectification of oil vapours and gas is generally practiced at industrial SHC units. Oil fractions with a specified range of boiling are taken directly from the unit. When needed, total oil is produced. At testing El-Lajjun oil shale, two fractions of oil (<175 °C, and 175-310 °C) and the distillation residue were obtained. Oil fractions were analyzed on the chromato-mass-spectrometer JSC at the *Tov Eco Test* laboratory. In oils, sulfur is represented by thiophenes, naphthene-thiophenes, and cycloalkylthiophenes. The fraction boiling below 175 °C contains thiophene and its homologues in an amount of about 37 mass%; it indicates that this fraction is a good feedstock for thiophene separating and further producing of pure chemicals or preparations needed in pharmaceutical and some other industries.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Jaber J. O., Probert S. D., Badr O.* Prospects for the exploitation of Jordanian oil shale // *Oil Shale*. 1997. Vol. 14, No. 4. P. 565-578.
2. *Jaber J. O., Probert S. D., Tahat M. A.* Predicted environmental and social impacts of the proposed oil shale integrated TRI-generation systems (OSITGS) // *Oil Shale*. 1999. Vol. 16, No. 1. P. 2-29.
3. *Yefimov V., Doilov S., Pulemyotov I.* Some common traits of thermal destruction of oil shales from various deposits of the world // *Oil Shale*. 1997. Vol. 14, No. 4. P. 599-604.
4. *Йорудас К. А.* Технологическое исследование процессов термической переработки горючих сланцев в установках с твердым теплоносителем. Дис. ... канд. тех. наук. – Москва, 1979.
5. Proceedings of International Conference on Oil Shale and Shale Oil : In Conjunction with Oil Shale Symp. May 16-19, 1989. - Beijing (China), 1988.
6. *Йорудас К. А.* Вторичные реакции процесса термодеструкции карбонат-содержащих топлив твердым теплоносителем // *Химия твердого топлива*. № 6. С. 51–56.
7. DIN 15400 Bestimmung des Schefelgehaltes (Gesamtschwefel).
8. *Зарецкий М. И., Голуб В. В., Тайц С. З.* Выделение тиофена из продуктов термической переработки твердого топлива // *Кокс и химия*. 1989. № 8. С. 21.

Presented by E. Volkov

Received August 16, 1999