

<https://doi.org/10.3176/oil.1986.2.09>

УДК 662.749.4

А. Б. ВОЛЬ-ЭПШТЕЙН, М. Б. ШПИЛЬБЕРГ, А. В. РУДЕНСКИЙ,
В. В. ПЛАТОНОВ, О. А. КЛЯВИНА

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ СЕРНИСТОГО СЛАНЦА В СМОЛЕ ПОЛУКОКСОВАНИЯ

Органические вяжущие для дорожного строительства можно получать термическим растворением горючих сланцев. Принцип получения был продемонстрирован в лабораторных условиях [1, 2]. Сернистые сланцы Поволжья (содержание органического вещества (ОВ) 45—50%) смешивали с растворителем — фракцией с температурой кипения ($t_{\text{кип}}$) 200—340°C смолы полукоксования прибалтийских сланцев — в соотношении 1 : 1,45 и перерабатывали на установке: объем реактора 3 л, давление 5 МПа, температура 390—395°C, объемная скорость 6 ч⁻¹. Жидкие продукты процесса дистиллировали в вакууме в аппаратуре периодического действия или в потоке газового теплоносителя: температура 300°C, давление на проточной установке атмосферное. Получали: сырой бензин с $t_{\text{кип}}$ до 200°C, регенерированный растворитель с $t_{\text{кип}}$ 200—335°C и в остатке — как основной продукт — органическое вяжущее для дорожного строительства, соответствующее требованиям к нефтяным битумам марок БН по ГОСТу 22245-76 и к сланцевому битуму по РСТ ЭССР 82-72. Выход его составлял 130—145% от сланца, поэтому было предложено вводить в процесс 47—52% от сланца свежего растворителя.

Сернистые сланцы Поволжья труднообогатимы, их высокая зольность — источник эрозии аппаратуры установки. Следовательно, для промышленного производства органических вяжущих для дорожного строительства термическим растворением сернистых сланцев требуется выбрать источники свежего растворителя для процесса и высококипящего органического жидкого продукта для снижения зольности пасты и, соответственно, жидких продуктов растворения сланца, а также разработать принцип конструкции узла отбора образующихся жидких продуктов термического растворения, предотвращающей эрозию дросселирующего устройства.

В настоящей работе термическому растворению подвергали технологическую пробу горючих сланцев, взятую с Камелик-Чаганской площади Оренбургской области. Характеристика пробы, %: W^a 5,87, A^d 44,25, $(\text{CO}_2)_M^d$ 8,32; элементный состав ОВ, % на daf : С 73,52, Н 8,74, N 1,41; S_t^d 5,10%. Растворителем служила суммарная смола полукоксования кускового сернистого сланца Чаганского месторождения. Его характеристика, %: W^a 5,8, A^d 52,4, $(\text{CO}_2)_M^d$ 15,4, S_t^d 4,14, Q_s^d 10760 кДж/кг. Сланец полукоксовали в Научно-исследовательском институте сланцев в пилотном газогенераторе с попережным потоком теплоносителя: исходная температура 730°C, дополнительная газификация полукокса при 870°C. Выход смолы на сухой сланец составил 10,8%. Смола содержала 29,1% влаги и после лабораторного обезвоживания имела следующую характеристику: механические примеси 0,47%, зола 0,1%, Q_4^{20} 1,0326, n_D^{20} 1,5720, молекулярная масса 229, содержание фенолов 1,5%, температура вспышки 126°C, температура застывания +12°C, теплота сгорания 39 350 кДж/кг (табл. 1).

Характеристика смолы полукоксования сернистого горючего сланца и ее фракций, %

Смола и ее фракции	Выход фракций	Элементный состав			
		C	H	S	N
Смола	100,0	79,78	8,68	5,54	1,46
Фракция с $t_{кип}$:					
до 200°C	9,0	78,08	9,72	6,03	1,06
200—340°C	42,0	79,17	9,12	7,10	1,11
Остаток с $t_{кип}$ выше 340°C	49,0*	81,55	8,13	5,68	1,57

* Включены потери разгонки.

Для объективной оценки процесса термического растворения сланца при установившемся режиме его проводили в трех циклах:

I цикл — растворение на проточной установке (объем реактора 3 л [3], давление 5 МПа, температура 395°C, соотношение сланец—сланцевая смола 1 : 1,45, объемная скорость по пасте 6 ч⁻¹ (табл. 2);

II и III циклы — растворение во вращающемся автоклаве (рабочий объем 2 л, температура 395°C, рабочее давление 6—7 МПа, продолжительность опыта 10 мин), растворитель — смесь регенерированного растворителя с $t_{кип}$ 200—305°C, выделенного из жидких продуктов данного процесса (77%), и суммарной смолы полукоксования сланца (68% на сланец).

Таблица 2

Результаты термического растворения образца сернистого горючего сланца в смоле полукоксования этого сланца и смеси ее с регенерированным растворителем*

Аппаратура	Растворитель, % на сухой сланец	Выход продуктов на сухой сланец, %					Растворимость ОВ сланца, %
		Газ	Вода	Фракция с $t_{кип}$ до 200°C**	Битум с $t_{кип}$ выше 305°C	Регенерированный растворитель	
Цикл I Проточная установка	Смола полукоксования — 145	1,8	2,6	17,2/13,1	157,2	67,2	88,0
Цикл II Автоклав	Смола — 68, регенерированный растворитель I с $t_{кип}$ 200—305°C — 77	1,8	2,4	11,0/6,1	150,8	79,0	89,7
Цикл III Автоклав	Смола — 68, регенерированный растворитель II — 77	1,8	2,5	9,2/6,1	153,6	78,0	93,6

* Условия опыта: давление на установке 5, в автоклавах 6—7 МПа, температура 395°C, время обработки 10 мин, смесь: сланец—растворитель 1 : 1,45.

** В знаменателе — в том числе бензин с $t_{кип}$ до 200°C, содержащийся в смоле полукоксования.

**Характеристика продуктов I—III циклов
термического растворения сернистого горючего сланца***

Параметры	I цикл	II цикл	III цикл
Фракция с $t_{кип}$ до 200 °С			
n_D^{20}	1,4928	1,4864	1,4863
Содержание, %:			
парафинов и нафтенов	9,7	8,8	9,0
ароматических углеводородов	90,3	91,2	91,0
фенолов (объемная доля)	8,0	9,0	9,1
C	80,73	79,60	77,55
H	9,23	9,58	9,93
S	5,34	6,34	6,66
N	0,45	0,16	0,14
Регенерированный растворитель с $t_{кип}$ 200—305 °С			
n_D^{20}	1,5390	1,5356	1,5363
Содержание, %:			
фенолов (объемная доля)	9,0	12,5	13,0
C	79,13	79,95	79,66
H	8,86	9,07	9,14
S	5,31	5,67	5,43
N	0,52	0,16	0,49
Безольный экстракт с $t_{кип}$ выше 305 °С			
Содержание, %:			
C	83,88	81,26	82,03
H	8,22	7,45	7,85
S	4,65	5,53	5,74
N	1,32	1,76	1,44

* Условия опыта приведены в табл. 2.

Материальный баланс этих циклов практически одинаков (табл. 2), а растворимость ОВ сернистого сланца несколько повысилась от I к III циклу (с 88,0 до 93,6%). Почти одинаковы были свойства бензиновой фракции с $t_{кип}$ до 200 °С и регенерированного растворителя с $t_{кип}$ 200—305 °С, а также элементный состав полученных продуктов (табл. 3).

Установлено, что выход (табл. 2) и характеристики продуктов (табл. 3), образующихся в процессе термического растворения сернистого сланца, стабилизировались уже во II цикле. В состав растворителя во II цикле дополнительно было введено 10% (на сланец) регенерированного растворителя. На проточной установке термическое растворение сернистого сланца протекало без каких-либо технологических трудностей; степень растворимости ОВ сланца составила 88,0%. Наиболее полно, с учетом результатов ИК-спектроскопии, представлены данные, характеризующие фракции жидких продуктов термического растворения в III цикле и среднюю фракцию смолы полукоксования сернистого сланца (табл. 4).

Продуктам термического растворения свойственна высокая ароматичность f_a : она возрастает с увеличением молекулярной массы фракций (от продукта 1 к продукту 3), с ростом которой увеличивается и содержание во фракциях функциональных групп. Для дистиллятной фракции смолы полукоксования (продукт 4) эти показатели выше, чем для соответствующей по пределам кипения фракции жидкого продукта термического растворения (продукт 2).

Фракция с $t_{кип}$ до 200 °С (продукт 1) имеет среднюю степень ароматичности (0,51) и содержит наряду с ароматическими нафтено-

Функциональный состав продуктов термического растворения* и средней фракции смолы полукоксования сернистого сланца и структурно-групповое распределение в них углерода**

Показатель	Продукт			
	Фракция с $t_{\text{кип}} \leq 200^\circ\text{C}$	Фракция с $t_{\text{кип}} 200-307^\circ\text{C}$	Безольный экстракт с $t_{\text{кип}} > 307^\circ\text{C}$	Фракция с $t_{\text{кип}} 200-340^\circ\text{C}$ смолы полукоксования сланца
	(1)	(2)	(3)	(4)
Молекулярная масса	151	300	470	292
Функциональный состав, г-экв./моль:				
Йодное число	0,68	0,52	1,85	0,56
Кетонные группы	0,32	0,32	1,12	1,28
Фенольные группы	0,07	0,39	0,79	0,40
Алкоксильные группы	0,05	0,13	0,64	0,32
Карбоксильные группы	следы	0,06	0,37	0,10
Хиноидные группы	0,04	0,11	0,09	0,08
Гетероциклический кислород	0,09	0,15	0,10	0,05
Степень ароматичности f_a	0,51	0,60	0,81	0,74
Структурно-групповое распределение углерода, %:				
Олефины	18,6	10,3	—	12,3
Нафтены	32,8	18,3	—	22,2
Ароматические соединения	37,5	55,8	—	59,5
Парафины	10,0	10,9	—	4,3
Фенолы	4,7	11,3	—	18,3

* III цикл, см. табл. 2.

** См. табл. 1.

вые и парафиновые углеводороды, а также много соединений с непредельными связями. Кислородсодержащие функциональные группы представлены в основном кетонами (0,32 г-экв./моль), преимущественно алкилароматическими; идентифицирована небольшая доля фенольного, алкоксильного, хиноидного и гетероциклического кислорода. Азот главным образом находится в пирольных кольцах. В бензиновой фракции содержится много серы: основная ее часть — в тиолах, меньшая — в гетероциклах, незначительная доля — в остальных соединениях.

Фракция с $t_{\text{кип}} 200-307^\circ\text{C}$ (продукт 2) имеет среднюю степень ароматичности (0,60), кроме ароматических углеводородов содержит нафтеновые кольца и алифатические цепи средней длины. Для нее особенно характерны би- и трициклические структуры с линейным типом конденсации. Часть алифатических заместителей содержит непредельные связи. Среди функциональных групп преобладают фенольные и кетонные, меньше гетероциклического кислорода, хиноидных, алкоксильных групп; содержание карбоксильных групп близко к следовому. Сернистые соединения представлены преимущественно тиокетонами, меркаптанами и сернистыми гетероциклами.

Пековая фракция с $t_{\text{кип}} > 307^\circ\text{C}$ (продукт 3) — это высокомолекулярные поликонденсированные соединения с высокими степенью ароматичности (0,81) и молекулярной массой. Характеризуется значительной степенью непредельности (1,85 г-экв./моль), ан-

гулярной и периконденсацией, высокой полифункциональностью, пониженным содержанием нафтеновых колец и коротких алкильных заместителей. Доминируют кетонные (1,12 г-экв./моль), в основном в форме диарил-, арилалкил- и циклических кетонов, фенольные (0,79 г-экв./моль) и алкоксильные (0,64 г-экв./моль) группы. В этой фракции, как и в предыдущей, концентрация карбоксильных групп (0,37 г-экв./моль) выше, чем концентрация хиноидных групп и гетероциклического кислорода (соответственно 0,09 и 0,10 г-экв./моль). Азот представлен в виде пяти- и шестичленных циклов. Сера меньше, чем азота, она содержится в гетероциклах, тиокетонах, тиоэфирах и, возможно, в тиолах.



Рис. 1
Схема термического растворения сернистых сланцев при получении органических вяжущих для дорожного строительства и бензина

Фракция с $t_{кип}$ 200—340 °С смолы полукоксования сланца (продукт 4) имеет достаточно высокую ароматичность (0,74), которая создается присутствием линейно и ангулярно конденсированных структур, главным образом из двух-трех конденсированных колец, частью соединенных CH_2 - или CO -мостиками. Значительна доля кетонных, фенольных и алкоксильных групп — соответственно 1,28, 0,40 и 0,32 г-экв./моль. Меньше карбоксильных, хиноидных групп и гетероциклического кислорода — 0,10, 0,08 и 0,05 г-экв./моль соответственно. Соединений с кратными $\text{C}=\text{C}$ связями так же немного (0,56 г-экв./моль), как и азота, содержащегося в основном в гетероциклах. Сера тоже преимущественно находится в гетероциклах, частично — в тиокетонах, остальные ее соединения не идентифицированы.

Аналогичные сведения о групповом химическом составе жидких продуктов, полученных термическим растворением образцов саратов-

Таблица 5

Результаты испытаний образцов органического вяжущего, полученного термическим растворением оренбургского горючего сланца

Показатели	Образец	Требования ГОСТа 22245-76
Глубина проникания иглы, мм ¹ :		
при 25 °С (100 г, 5 с)	162	131—200
при 0 °С (200 г, 60 с)	45	35
Температура размягчения, °С	43	39
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С	1,5	7
Температура хрупкости, °С	-17	-18
Испытание на сцепление	Хорошее	Выдерживает по контрольному образцу № 2
Содержание водорастворимых соединений, %	0,7	0,2
Растяжимость, см:		
при 25 °С	80	65
при 0 °С	8,5	6

ского и оренбургского горючих сланцев во вращающемся автоклаве (температура 385°C , рабочий объем 2 л, продолжительность опыта 10 мин), приведены в [4].

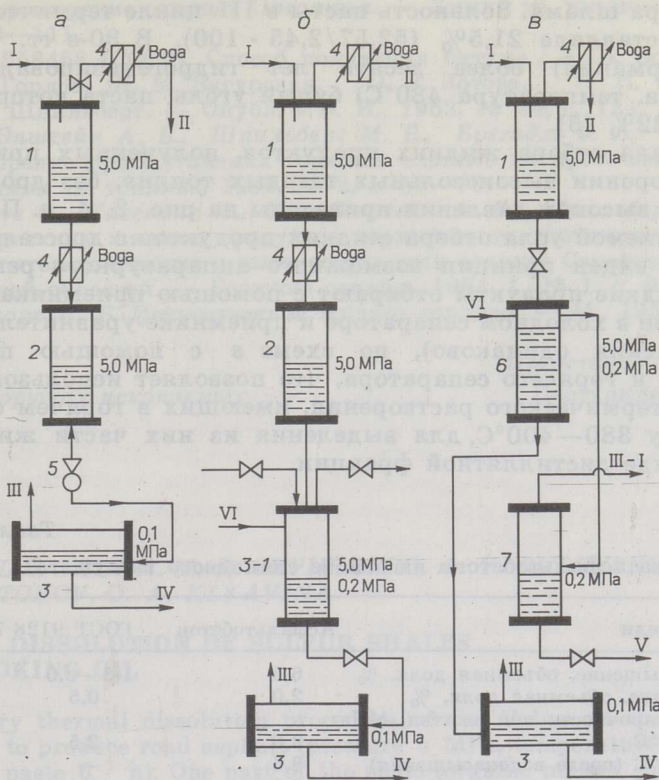


Рис. 2

Узел отбора жидких продуктов термического растворения твердого топлива: существующая схема с дросселированием жидких продуктов (а); новые схемы без дросселирования: с приемником-уравнителем (б), с приемником-уравнителем и броневым сепаратором (в).

1 — горячий сепаратор, 2 — холодный сепаратор высокого давления, 3 — сепаратор низкого давления, 3-1 — приемник высокого давления, 4 — холодильник, 5 — дроссельный вентиль, 6 — горячий приемник высокого давления, 7 — броневой сепаратор;

I — продукты из реактора, II — парогазовые продукты из горячего сепаратора, III — газ, IV — жидкий продукт, V — тяжелый дистиллят, VI — выравниватель давления, III-I — газ + легкая фракция

Мы предлагаем принципиальную схему получения органического вязущего термическим растворением сернистых сланцев Поволжья (рис. 1). Измельченный горючий сланец в смеси с регенерированным растворителем и суммарной сланцевой смолой подвергают термическому растворению в полом реакторе с перемешивающим устройством: давление 5 МПа, температура 390°C , объемная скорость 6 ч^{-1} . Образующиеся жидкие продукты дистиллируют и отбирают бензиновую фракцию с $t_{\text{кип}}$ до 200°C , регенерированный растворитель с $t_{\text{кип}}$ до 310°C , который возвращают снова в процесс, и — в виде остатка — органическое вязущее для дорожного строительства. Эта технология является безостаточной, так как позволяет использовать практически все продукты переработки.

Термическое растворение рядовых сланцев может быть осложнено эродирующим воздействием их минеральных компонентов на некоторые аппараты установки, в первую очередь дросселирующее устройство для отбора шлама. Зольность пасты в III цикле термического растворения составляла 21,5% ($52,57/2,45 \cdot 100$). В 30-е гг. на заводе Лейна (Германия) более десяти лет гидрогенизировали (давление 23 МПа, температура 480°C) бурый уголь, паста которого имела зольность 22% [5].

Схемы узла отбора жидких продуктов, полученных при термическом растворении высокозольных твердых топлив, без дросселирования их при высоком давлении приведены на рис. 2, б, в. При сравнении их со схемой узла отбора жидких продуктов с дросселированием (рис. 2, а), виден принцип возможного аппаратурного решения. По схеме б жидкие продукты отбирают с помощью приемника-уравнителя (давление в холодном сепараторе и приемнике-уравнителе во время его заполнения одинаково), по схеме в с помощью приемника-уравнителя и горячего сепаратора, что позволяет использовать тепло продуктов термического растворения, имеющих в горячем сепараторе температуру 380—400°C, для выделения из них части жидких продуктов в виде дистиллятной фракции.

Таблица 6

Свойства асфальтобетона на основе сланцевого вяжущего

Показатели	Асфальтобетон	ГОСТ 9128 76
Водонасыщение, объемная доля, %	6,5	1,5—3,0
Набухание, объемная доля, %	2,0	0,5
Предел прочности при сжатии, МПа:		
при 20°C	3,8	2,5
при 20°C (после водонасыщения)	8,6	—
при 50°C	3,2	1,4
Объемная масса, кг/м ³	2290	2340
Коэффициент теплоустойчивости	1,2	2,5
Коэффициент водоустойчивости	2,2	0,9

Жидкие продукты термического растворения дистиллировали в вакууме или перегоняли в полочном аппарате однократного испарения в потоке инертного газа [2], получая органическое вяжущее для дорожного строительства. Этот продукт по основным свойствам соответствует требованиям ГОСТа 22245-76 к нефтяным битумам марки БНД, а по некоторым показателям и превосходит их (табл. 5). Образец асфальтобетона (состав, %: щебень 40, песок 40, минеральный порошок 20 и органическое вяжущее 7) был испытан в соответствии с ГОСТом 9128-76 на пригодность для дорожного строительства (табл. 6). Оказалось, что образец имеет более высокий предел прочности при сжатии, в том числе и после водонасыщения, и более высокий коэффициент водоустойчивости.

1. Воль-Эпштейн А. Б., Шпильберг М. Б., Брегадзе Т. А. и др. Термическое растворение сланцев Поволжья. — Химия тв. топлива, 1982, № 6, с. 103—111.
2. А. с. 958468 (СССР). Способ получения битума / А. Б. Воль-Эпштейн, Е. Г. Горлов, Л. М. Загурская, О. В. Зотова, Н. Н. Калашников, М. Б. Шпильберг. — Опубл. в В. И., 1982, № 34, с. 124.
3. Воль-Эпштейн А. Б., Шпильберг М. Б., Брегадзе Т. А. Термическое растворение прибалтийских горючих сланцев на проточной установке. — Химия тв. топлива, 1980, № 2, с. 67—70.
4. Салусти С., Клесмент И., Воль-Эпштейн А. Б., Шпильберг М. Б. Характеристика жидких продуктов термического растворения эстонских кукерситовых сланцев и высокосернистых сланцев Саратовской и Оренбургской областей. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 1, с. 91—98.
5. Рапорт Н. Б. Искусственное жидкое топливо. — М., 1955.

Представил А. Я. Аарна

Институт горючих ископаемых
г. Москва

Поступила в редакцию
23. 09. 1985

A. B. VOLL-EPHSSTEIN, M. B. SHPIELBERG, A. V. RUDENSKY,
V. V. PLATONOV, O. A. KLYAVINA

THERMAL DISSOLUTION OF SULFUR SHALES IN SEMICOKING OIL

A laboratory thermal dissolution procedure of the Volga oil shales has been worked out to produce road asphalt (pressure 5 MPa, temperature 395°C, volume rate by paste 6⁻¹ h). One part of the shale (organic matter content 47.4%) is processed in the mixture of regenerated solvent (0.77 part, boiling within 200—305°C) and semicoking oil of the shale (0.68 part). The solubility of organic matter is about 90%, bitumen yield 151—153%. The liquid products are characterized by a high aromaticity and a high content of ketonic, phenolic and alcoxylic groups, these indices increasing with increasing molecular weight of the products.

The process involves liquefaction of the shale and distillation of the liquid product resulting in petrol fraction (boiling up to 200°C), regenerated solvent and road asphalt residue.

It is suggested that an intermediate vessel should be included in the sludge removal system to reduce erosion of the throttling device. The new organic binder meets the requirements of ГОСТ 22245-76 for the BND petroleum asphalt, in some indices being even superior to them. A test specimen of asphalt concrete has higher compression strength also after water saturation and higher water resistance in comparison with ГОСТ 9128-76.

Institute of Fossil Fuels
Moscow