

УДК 66.074.371

## ОЧИСТКА ГАЗА, ПОЛУЧЕННОГО ПИРОЛИЗОМ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА, ОТ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2019 г. С. Б. Ромаденкина<sup>1,\*</sup>, А. Ю. Земляков<sup>1</sup>, И. С. Панкратов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», 410012 Саратов, Россия

\*e-mail: romadenkina@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.11.2018 г.

После доработки 04.12.2018 г.

Принята к публикации 06.02.2019 г.

Предложен способ оптимизации процесса пиролиза горючего сланца с добавлением блока очистки. При применении данного способа степень очистки пиролизного газа от H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub> составляет практически 100%, что позволяет использовать получаемый газ в качестве топлива.

Ключевые слова: *очистка, пиролизный газ, горючий сланец Коцебинского месторождения*

DOI: 10.1134/S0023117719030095

В настоящее время термическое разложение горючих сланцев является основным направлением его переработки. При проведении данного процесса получают твердый минеральный остаток, сланцевую смолу, а также пиролизный газ [1]. В состав сланцевого газа входят углеводороды ряда C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> нормального строения и их изомеры, а также кислые компоненты, такие, как сероводород, диоксид и монооксид углерода. Полученный газ может использоваться в этом же технологическом процессе в качестве топлива печи для нагрева исходного сырья, однако сероводород, поступающий на сжигание в печи вместе с углеводородами, при горении образует ядовитый сернистый ангидрид, который является коррозионным агентом. Его предельно допустимая концентрация в смеси с углеводородами ряда C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> не должна превышать 3 мг/м<sup>3</sup> [2].

Цель данной работы – поиск наиболее рационального способа очистки пиролизного газа от серосодержащих соединений на выходе из реактора для дальнейшего использования.

Объектом исследования был горючий сланец Коцебинского месторождения Саратовской области и продукты его термической переработки.

Согласно техническому анализу, насыпная плотность горючего сланца составляет 1.6 г/см<sup>3</sup>, влажность – 5 мас. %, зольность – 73 мас. %, выход летучих компонентов – 9 мас. %.

Сланец содержит в своем составе до 73 мас. % минеральных компонентов, в том числе 10 мас. %

ангидрита и 3 мас. % пирита, а также до 35 мас. % органического вещества, которые при термическом разложении выделяют серосодержащие соединения, такие, как сероводород, меркаптаны, тиофены, сульфиды [3]. Элементный состав органической части сланца: С 63–65%, Н 7–7.5%, N 0.5–0.7%, S 4–6%, O 15–20%.

Для получения пиролизного газа проведен процесс термического разложения горючего сланца Коцебинского месторождения при следующих параметрах: скорость нагрева 6°C/мин, давление атмосферное, процесс вели до прекращения выделения газового продукта [4].

В табл. 1 представлен материальный баланс процесса пиролиза горючего сланца без очистки. Расчет производился на 1 т сырья. Было получено 17 мас. % пиролизного газа, который проанализировали на хроматографе «Кристалл 2000». Сланцевой смолы получено 15 мас. %, ее плотность 1.032 г/см<sup>3</sup>, содержание серы 4 мас. %, теплотворная способность 3700 МДж/т сухого сырья. Золы получено 58 мас. %, ее насыпная плотность 1.05 г/см<sup>3</sup>, удельная поверхность 35 м<sup>2</sup>/г, битумоёмкость 62 г. Хроматографические данные представлены в табл. 2, из которой видно, что содержание сероводорода в пиролизном газе 5.15 мас. %.

Для удаления сероводорода из пиролизного газа применяли два способа очистки:

адсорбционный (в качестве адсорбента использовался сидеритовый порошок);

**Таблица 1.** Выход продуктов пиролиза на сырье

Приход			Расход		
Вещество	мас. %	масса, кг	Продукт	мас. %	масса, кг
Горючий сланец	100	1000	Жидкость:		
			вода	9.5	95
			смола	14.6	146
			Газ	17.2	172
			Зольный остаток	57.7	577
			Потери	1.0	10
			Итого:	100	1000
Итого:	100	1000			

абсорбционный (моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин).

Сидерит ( $\text{FeCO}_3$ ) – природный минерал, который используется в качестве адсорбента, предназначенного для очистки газовых и нефтяных буровых скважин от примесей и сернистых соединений в виде гранул или мелкодисперсного порошка [5].

Для получения газа применялась лабораторная установка пиролиза, представленная на рисунке. Процесс проводился при тех же параметрах, а очистка пиролизного газа от кислых компонентов проходила непосредственно во время протекания процесса на блоке очистки.

В блок очистки загрузили 20 г мелкодисперсного сидеритового порошка. Степень очистки со-

ставила 10%, а содержание  $\text{H}_2\text{S}$  в газе – 4.6 мас. %, что не соответствует предъявляемым требованиям к сырью, кроме того, использование этого порошка затруднено, так как при выделении смолисто-асфальтовых веществ происходит осаждение на поверхности и в порах порошка, что затрудняет проход газа через приемник с адсорбентом.

При абсорбционной очистке применялся индивидуальный моноэтаноламин (МЭА), используемый в промышленности в качестве адсорбента в процессах газоочистки.

Получение газа осуществлялось по той же технологической схеме, что и при очистке сидеритовым порошком, а вместо сидерита в блок очистки загрузили 200 мл 15%-ного водного раствора моноэтаноламина.

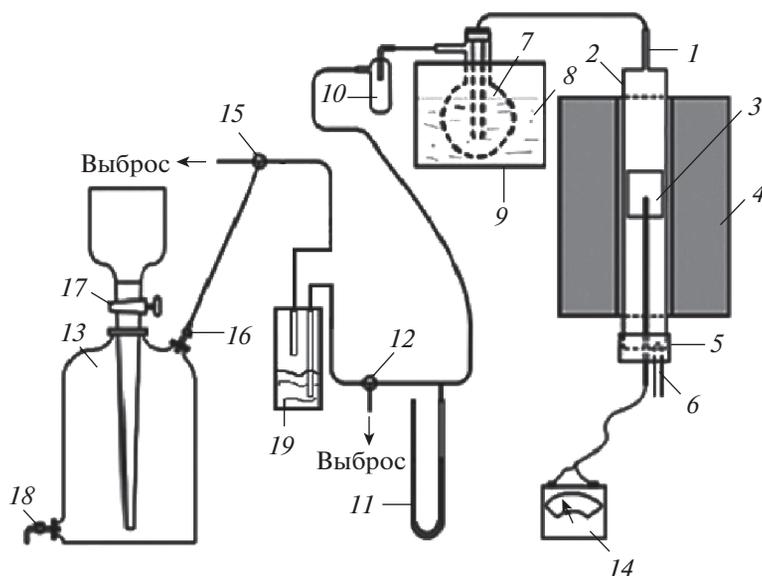
В табл. 3 представлен материальный баланс процесса пиролиза горючего сланца на 1 т сырья с блоком очистки моноэтаноламином. Было получено 10.7 мас. % пиролизного газа, что меньше 17.2 мас. %, полученных в результате пиролиза без блока очистки (табл. 1). Уменьшение количества получаемого газа можно объяснить полученными 6.5 мас. % абсорбированных соединений вследствие абсорбции сероводорода и углекислого газа при пропускании его через моноэтаноламин.

Очищенный газ проанализирован на хроматографе “Кристалл 2000”. Хроматографические данные представлены в табл. 4, из которой видно, что при пропускании пиролизного газа через раствор моноэтаноламина сероводород абсорбируется полностью, а содержание диоксида углерода снижается с 31.37 до 1.07 мас. %.

При изменении состава газа меняется и его теплотворная способность. Определение низшей

**Таблица 2.** Состав газовой фазы горючего сланца

Компонент газа	Мас. %
$\text{H}_2$	$7.65 \pm 0.01$
CO	$31.54 \pm 0.01$
$\text{CH}_4$	$20.03 \pm 0.03$
$\text{H}_2\text{S}$	$5.15 \pm 0.01$
$\text{CO}_2$	$31.37 \pm 0.01$
$\text{C}_2\text{H}_4$	$1.99 \pm 0.02$
$\text{C}_3\text{H}_6$	$0.96 \pm 0.02$
$\text{C}_3\text{H}_8$	$0.13 \pm 0.02$
<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_{10}$ и изомеры	$1.1 \pm 0.03$
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	$0.08 \pm 0.01$
Итого	100.00



Лабораторная установка пиролиза горючего сланца: 1 – трубка продувки; 2 – реактор; 3 – контейнер; 4 – печь; 5 – закручивающаяся крышка; 6 – отводная трубка; 7 – приемник; 8 – охлаждающая смесь; 9 – баня; 10 – ловушка; 11 – манометр; 13 – газометр; 14 – датчик температуры, 12, 15–18 – краны, 19 – блок очистки.

теплотворной способности анализируемой газовой смеси рассчитывается по формуле:

$$Q = aQ_1 + bQ_2 + cQ_3 + \dots + nQ_n,$$

где  $a, b, c \dots n$  – содержание в газовой смеси соответствующих газов, об. дол.;  $Q_1, Q_2, Q_3 \dots Q_n$  – соответствующая низшая теплотворная способность газов.

Теплотворная способность газа пиролиза до очистки составляла 2706 МДж/т сухого сырья [6], где на долю сероводорода приходится 129 МДж/т

от общей теплотворной способности. Таким образом, при очистке пиролизного газа от сероводорода теплотворная способность составляет 2577 МДж/т сухого сырья.

Таким образом, использование дополнительного блока очистки на одной из стадий процесса пиролиза позволяет применять полученный газ в качестве топлива, направляя его обратно в печь для предварительного нагрева сырья, что обеспечивает рекуперацию энергии и экономическую выгоду. Данный способ очистки позволяет уда-

**Таблица 3.** Выход продуктов пиролиза на сырье с блоком очистки моноэтаноламином

Приход			Расход		
Вещество	мас. %	масса, кг	Продукт	мас. %	масса, кг
Горючий сланец	100	1000	Жидкость:		
			вода	9.5	95
			смола	14.6	146
			Газ	10.7	107
			Абсорбированные соединения	6.5	65
			Зольный остаток	57.7	577
			Потери	1.0	10
Итого:	100	1000	Итого:	100.0	1000

**Таблица 4.** Состав полученного газа после очистки моноэтанолламином

Вещество	Мас. %
H <sub>2</sub>	7.70 ± 0.01
CO	37.70 ± 0.01
CH <sub>4</sub>	39.70 ± 0.02
CO <sub>2</sub>	1.30 ± 0.02
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6.90 ± 0.01
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3.20 ± 0.02
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.50 ± 0.03
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> и изомеры	1.90 ± 0.04
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> и изомеры	1.10 ± 0.02
Итого	100.00

лить H<sub>2</sub>S, а также снизить содержание CO<sub>2</sub> с 31.37 до 1.07 мас. %.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липидус А.Л., Бейлина Н.Ю., Худяков Д.С., Жагфаров Ф.Г., Илясов В.Н. // ХТТ. 2018. № 2. С. 6. DOI: 10.7868/S0023117718020020 [Solid Fuel Chemistry, 2018, vol. 52, no. 2, p. 62. DOI: 10.3103/S0361521918020088]
2. Кривошеин Д.А. Основы экологической безопасности производств: учебное пособие. Санкт-Петербург: Лань, 2015. 336 с.
3. Ромаденкина С.Б., Решетов В.А., Кружалов А.В., Лобанков Е.В., Кузьмина Р.И. // ХТТ. 2016. № 1. С. 22. DOI: 10.7868/S0023117716010084 [Solid Fuel Chemistry, 2016, vol. 50, no. 1, p. 20. DOI: 10.3103/S0361521916010080]
4. Ромаденкина С.Б., Сверчков А.А., Земляков А.Ю., Лобанков Е.В., Илясов В.С. // ХТТ. 2017. № 6. С. 22. DOI: 10.7868/S0023117717060032 [Solid Fuel Chemistry, 2017, vol. 51, no. 6, p. 355. DOI: 10.3103/S0361521917060076]
5. Флорид Ф. Удаление серы с применением абсорбента из карбоната железа. Пат. 2394632 РФ // Б.И. 2010. № 20. С. 23.
6. Ромаденкина С.Б., Кружалов А.В., Лобанков Е.В. // ХТТ. 2016. № 3. С. 47. DOI: 10.7868/S0023117716030105 [Solid Fuel Chemistry, 2016, vol. 50, no. 3, p. 184. DOI: 10.3103/S0361521916030101]