

Yanar şistlərin emalı metodları və əsas istifadə istiqamətləri

V.M. Abbasov, k.e.d.,
G.S. Muxtarova, t.ü.f.d.,
A.E. Əlizadə, k.ü.f.d.
Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

e-mail: gulermuxtarova@yahoo.com

Açar sözlər: yanar şist, mineral hissə, kerogen, mazut, benzin və dizel fraksiyaları.

Методы переработки и основные направления использования горючих сланцев

V.M. Аббасов, д.х.н.,
Г.С. Мухтарова, д.ф.т.н.,
А.Э. Ализаде, д.ф.х.н.
Институт нефтехимических процессов

Ключевые слова: сланец, минеральная часть, кероген, мазут, бензиновая и дизельная фракции.

Исследованы органические и минеральные части горючих сланцев как альтернативный источник нефти. Определен состав элементов и изучена закономерность процесса гидрокрекинга мазута смеси бакинских нефтей вместе со сланцем. В процессе гидрокрекинга мазута вместе со сланцем было получено 61 % мас. светлых нефтяных продуктов (бензиновая и дизельная фракции).

Processing methods and main usage directions of combustible shale

V.M. Abbasov, Cand. Sc. in Ch.,
G.S. Mukhtarova, Ph.Dr. in Tech. Sc.,
A.E. Alizadeh, Ph.Dr. in Ch. Sc.
Institute of Petrochemical Processes

Keywords: combustible shale, mineral part, kerogen, residue oil, gasoline and diesel fractions.

The paper studies organic and mineral parts of combustible shale as an alternative oil source. The components composition has been identified and the regularity of hydrocracking process of residue oil from Baku petroleum mixtures together with the shale researched as well. From the hydrocracking process of residue oil together with the shale 61 % mass of light petroleum products (gasoline and diesel fractions) have been obtained.

Dünyada enerji istehlakının yüksələn xətlə artımı əsas enerji ehtiyatlarının, ilk növbədə neft və qazın sürətli tükənməsi ilə müşayiət olunur. Ənənəvi yanacaq ehtiyatlarının tükənməsi, yanacaq və enerji istehsalı üçün yeni xammal mənbələri axtarışlarını şərtləndirir. Bu baxımdan, qeyri-neft mənbəli xammaldan energetik və mühərrik yanacaqları, eləcə də neft-kimya sənayesi üçün müxtəlif monomerlərin istehsalı texnologiyalarının işlənilməsi, həmçinin tərkib və xassələrinə görə təbii qaz və neft məhsullarına yaxın məhsulların alınması neft-kimya sənayesi üçün mühüm əhəmiyyətə malikdir.

Yerin təkində neft ehtiyatlarının məhdudluğu, hasilat və nəqliyyat xərclərinin artması, istehlak tempinin müasir artım sürətində Neft İxracatçı Ölkələr Təşkilatının (OPEC) neft ehtiyatlarının yaxın 40–50 ildə, bəzi ölkələrin isə daha qısa zamanda tükənəcəyinin proqnozlaşdırılmasına əsas verir.

Neftə alternativ ola biləcək üzvi xammal mənbələri arasında ehtiyatlarının həcmi respublikamızda 500 mln. t təşkil edən yanar şistlər energetik xassə və texnoloji xüsusiyyətləri baxımından mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Yanar şistlərdən alınan qatranın xüsusiyyətləri onu təbii karbohidrogenlərin (KH) nefti əvəz edən alternativ mənbə hesab etməyə imkan verir. Hazırda Rusiyada yanar şistlərdən maye yanacaq, yüksək kalorili qaz, yarım koks və kimyəvi xammal almaq məqsədilə onların dərin emal texnologiyalarının tətbiqinə əsaslanan istifadə istiqamətləri inkişaf etdirilir. Dünyada bu sahənin mütəxəssis-

ləri yekdilliklə hesab edirlər ki, bütün növ yanar şistlər hər bir dövlət üçün istər hazırkı dövrdə, istərsə də gələcəkdə nefti əvəz edən alternativ xammal mənbəyi kimi böyük perspektivə malikdir [1]. Odur ki, respublikamızda yanar şistin istifadə yollarından ən vacibi onları müxtəlif texnoloji proseslər vasitəsilə emal etməklə üzvi hissəsindən maye yanacaqların alınmasıdır. Yanar şistin emal texnologiyalarından biri onun ağır neft qalıqları ilə birgə hidrokrekinq prosesisidir. Dünyanın aparıcı şirkətləri ağır neft qalıqlarının kompleks emal texnologiyasına – termiki (fleksiokekinq, asfalsızlaşdırma, koklaşma) və katalitik (FCCU katalitik krekinq, yüksək təzyiqlə hidrokrekinq H-Oil, LC-Fining, T-Star, Isocracking) proseslərə böyük investisiyalar qoyurlar [2]. Hidrokrekinq ağır neft qalıqlarından yüksək keyfiyyətli motor yanacaqlarının alınması üçün ən effektiv proseslərdəndir. Məsələn, "Shevron Lummus Global" kompaniyasının resirkulyasiya ilə aparılan ikipilləli hidrokrekinq prosesi (TSR) xammalın 100 % konversiyası, yüksək keyfiyyətlə məhsulların alınması, hidrogen sərfinin minimuma endirilməsi və daha mürəkkəb xammal emalının həyata keçirilməsinə imkan verir [3].

Azərbaycanda yanar şist yataqları XX əsrin əvvəllərində kəşf edilmiş, lakin bu dövr böyük neft və qaz ehtiyatlarının kəşfi və işlənməsi ilə üst-üstə düşüdü üçün yanar şistlər diqqətdən kənar qalmışdır. Bu isə öz növbəsində, Azərbaycanın yanacaq-enerji kompleksinin bütövlükdə ənənəvi maye və qaz KH yanacaqlara əsaslanmasına səbəb olmuş və yanar şistlərin emala yararlılığı və məqsədəuyğunluğu indiyədək araşdırılmamışdır.

Yanar şistlər – quru distillə zamanı tərkibi neftə yaxın olan qatranın ayrılmasını təmin edən bərk kaustobiolitlər qrupuna aid olan üzvi-mineral çöküntü süxurlardır. Yanar şistlərin tərkibindəki mineral hissə (kalsitlər, dolomit, montmorillonit, kaolinit, çöl şpatları kvars, pirit və s.) əsasən kerogendan ibarət olan üzvi hissəyə nisbətə üstünlük təşkil edir. Yanar şistlərin üzvi hissəsi biokimyəvi və geokimyəvi çevrilmələrə məruz qalmış ibtidai dəniz yosunları, zoo- və fitoplankton qalıqlarından ibarətdir.

Neft və təbii qazdan sonra Azərbaycanın ən böyük KH ehtiyatları mənbəyi olan yanar şistlərin fiziki-kimyəvi və istismar xassələri, emala yararlılığı, həmçinin energetik yanacaq və

neft-kimya xammalı kimi tətbiqinin araşdırılmaması müasir dövrün ən aktual problemlərindənndir.

Yanar şist yataqları əsasən respublikanın şərqində, Böyük Qafqazın şimal və cənub ətəklərində yerləşir. Ümumilikdə Azərbaycanda yanar şistlərin 80-nə yaxın yataq və təzahürü mövcuddur. Bunlardan Quba, Dıallı və Cəngiçay yataqları müəyyən qədər tədqiq edilmişdir [4].

Yanar şistlərin energetik cəhətdən maraqlı kəsb edən hissəsi onun üzvi komponenti – kerogenidir. Kerogen və ya kerobitum ümumi halda süxurların həlledicilərdə həll olmayan üzvi hissəsinə deyilir. Olduqca mürəkkəb quruluşlu kerogenin kimyəvi tərkibi əsasən C, H, O, N və S elementlərindən təşkil olunmuşdur. Yanar şistlərin tərkibində C/H kütlə nisbəti 7.5–10 intervalında dəyişir. Bu göstərici, kömür və neftdəki C/H nisbəti arasında olduğundan kerogen strukturu da kömür və neft arasında aralıq mövqə tutur.

Yanar şistlərin mineral hissəsi adətən kvars, çöl şpatı (albit), gil, karbonatlar (dolomit, kalsit), eləcə də pirit və bəzi mineral duzlardan ibarətdir [5].

Qeyri-üzvi hissənin kimyəvi tərkibi rəngarəng olduğundan karbonat və alüminosilikat-karbonat əsaslı şistlər fərqləndirilir. Yanar şistlərin qeyri-üzvi hissəsinin tərkibində qiymətli kimyəvi elementlərə (germanium, itrium, skandium və s.) metallara rast gəlinir [6].

Yanar şistlərin istifadəsinin əsas istiqamətlərindən birincisi energetik istiqamətdir. Belə ki, onlar sülb yanacaq qismində enerji qurğularının ocaqlarında yandırılır [7].

İkinci istiqamət texnoloji istiqamətdir. Bu halda yanar şistlərin xüsusi aqreqatlarda termiki parçalanması zamanı qaz və maye məhsullar: qatran, qaz benzini, qaz və pirogenetik s alınır. Ağır qatran fraksiyası (ümumi qatranın təqribən 50 %-i) yol bitumu istehsalı üçün xammal kimi istifadə edilir. Bitumun tərkibində kükdün yüksək miqdarı müsbət amil olub, asfalt örtüyün keyfiyyətinin yaxşılaşmasına xidmət edir.

Orta fraksiya (təqribən 25–30 %) qismən şpallara hopdurulmaq üçün yağ və meliorativ preparat istehsalında xammaldır. Digər hissəsi isə hidrotəmizləmə prosesindən sonra ocaq yanacağı istehsalına yönəldilir.

Qaz benzini və yüngül fraksiyalar (15–25 %) tiofen və homoloqlarının istehsalı üçün xammal

Cədvəl 1

Nümunə	Miqdar, % kütlə			
	C	H	N	S
Quba yanar şisti	21.93	2.17	0.21	2.4
Qatran	77.46	11.03	0.36	0.65
Sülb qalıq	17.76	1.12	0.18	4.37

çıxımı və yanma istiliyi texniki analiz vasitəsilə müəyyən edilərək aşağıda göstərilmişdir.

Göstəricilər	Miqdar, % kütlə
Üzvi karbon.....	20.70
Sıxlıq, 20 °C-də, kq/m ³	22.90
Nəmlik.....	2.84
Uçucu maddələr.....	22.63

Cədvəl 2

Yanar şist	Metal oksidləri											
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	Közər-mədə itki
Miqdar, % kütlə	1.25	2.20	13.75	43.16	0.17	0.015	2.56	2.87	0.63	0.054	7.30	25.61
Miqdar, mm	Metallar											
	Ni	Cu	V	Zr	Cr	Rb	Sr	Ba	Zn	Pb	Ti	Sc
mm	0.24	0.0047	0.023	0.024	0.057	0.037	0.043	0.071	0.011	0.002	<1·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻³

kimi istifadə edilir. Kükürd üzvi birləşmələr xaric edildikdən sonra qalan hissə hidrotəmizləmədən keçərək, ocaq yanacağı istehsalına yönəldilir.

Bundan əlavə, yanar şistlərin termiki emal məhsullarından texniki benzol, əsas maddənin miqdarına görə 99 %-li əmtəəlik və 90 %-li texniki toluol, ksilolun izomerləri və etilbenzol qarışığından ibarət ksilol konsentrasi istehsal edilir ki, bundan da lak-boya sənayesində həlledici kimi həmçinin digər məqsədlər üçün istifadə edilir [8].

Bütün sülb KH yanacaqlar kimi, yanar şistlər iki hissədən – üzvi maddə və mineral komponentlərdən ibarətdir. Yanar şistlərdə qatranın potensial miqdarının müəyyən olunması üçün standart Fişer analizindən istifadə edilmiş, əldə olunmuş nəticələr aşağıda verilmişdir.

Göstəricilər	Miqdar, % kütlə
Qatran.....	14.75
Sülb qalıq.....	71.54
Su.....	5.38
Qaz.....	8.24

Yanar şistlərin, həmçinin onların Fişer analizindən alınan qatran və sülb qalıqın element tərkibi müəyyən edilmiş, nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir.

Quba yanar şistlərində üzvi və mineral komponentlərin, həmçinin külün, nəmin, eləcə də ümumi kükürdün miqdarları uçucu maddələrin

Kül.....	71.54
Yanma istiliyi, kC/kq.....	38.80

Yanar şistlərin flüoresent metodu ilə element analizinin nəticələri cədvəl 2-də verilmişdir.

Bakı neftlərindən alınan mazutun yanar şistlə birgə emal prosesinin qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu zaman dispers hissəciklərin səthində yalnız fiziki deyil, kimyəvi çevrilmə də baş verir, 360 °C-yə qədər qaynayan fraksiya alınmaqla yanaşı, yanar şist hissəcikləri üzərində qatran-asfalt maddələrinin miqdarı artır. Məlum olduğu kimi, yanar şistlərin üzvi və mineral hissələri ağır neft məhsullarının termiki çevrilmələrinə aktivləşdirici təsir göstərir [9]. Bu birləşmələr ağır neft qalıqlarının krekinq nəticəsində əmələ gələn doymamış birləşmələrin hidrogenləşməsinə kömək edir və intensiv koksəmələgəlməyə mane olaraq, qurğuların kokslaşmasını azaldır, yəni koksçıxarıcı rolu oynayır. Reaksiya mühitinə yüksəkdispersli (10–50 mkm) yanar şist hissəciklərinin əlavə edilməsinin termiki proseslə kombinasiyası onların səthinə koks çöküntülərini çıxarır və o, reaksiya aparatının divarına çökmür. Digər tərəfdən, tərkibində alümosilikatlar, dəmir, molibden, kobalt, nikel və katalitik aktiv metalların oksidləri olan yanar şistlərin mineral hissələri krekinq və hidrogenləşmə reaksiyalarının intensivləşməsinə səbəb olur. Mazutun yanar şistlə birgə hidrokrekinq üçün prosesin texnoloji

parametrləri təyin edilmişdir: temperatur 430–440 °C, təzyiq 10–60 MPa, yanar şistin əlavə edilməsinin maksimal miqdarı 7.5–10 % kütlə, müəyyən edilmişdir ki, yanar şistin mineral hissəsi aparatların kokslaşmasının qarşısını almaq-

la koksun çıxarılması vəzifəsini görür. Mazutun yanar şistlə birgə hidrokrekinq prosesindən 61 % kütlə açıq rəngli neft məhsulları (benzin və dizel fraksiyası), 32–34 % krekinq qalığı alınmışdır.

Ədəbiyyat siyahısı

1. Горлов Е.Г., Нефедов Б.К., Горлова С.Е., Андриенко В.Г. Переработка тяжелых нефтяных остатков в присутствии горячих сланцев // Химия твердого топлива, 2006, № 6, с. 43-56.
2. Котов А.С., Горлов Е.Г. Термолиз мазута и гудрона с активизирующими добавками для получения светлых нефтяных фракций // Химия твердого топлива, 2009, № 3, с. 30-36.
3. Жуков В.Ю., Якушин В.И., Капустин В.М., Семенов В.Н. Установка гидрокрекинга T-Star ООО Лукойл-Пермнефтеоргсинтез // Химия и технология топлив и масел, 2009, № 1, с. 17.
4. Керимов Х.М. Исследование Азербайджанских горячих сланцев // Азербайджанский химический журнал, 2007, № 1, с. 162-173.
5. Керимов Х.М. Исследование физико-химических свойств горячих сланцев // Химия твердого топлива, 2004, № 1, с. 18-25.
6. Блохин А.И., Никитин А.Н., Фрайман Г.Б. Горючие сланцы – альтернативное топливо и сырье для химии // Топливо-энергетический комплекс, 2000, № 2, с. 19-25.
7. Керимов Х.М. Скоростной пиролиз и определение кинетических параметров разложения горячих сланцев // Журнал прикладной химии, 2004, т. 77, вып. 1, с. 158-162.
8. Есавдэж В.Ф., Попов А.И., Шупарский А.И. Вредные выбросы в атмосферу при сжигании поволжских сланцев // Горючие сланцы, 1997, т. 3, № 2, с. 205-217.
9. Горлова С.Е. Термохимическая переработка тяжелых нефтяных остатков в смеси с горячими сланцами: автореф. дис. канд. техн. наук. – М.: ФГУП ИГИ, 2003, 22 с.