

ВЫСОКОКАЛОРИЙНЫЙ ГАЗ ИЗ ДИКТИОНЕМОВОГО СЛАНЦА

И. И. СТЕПАНОВ,
кандидат технических наук

В. А. РИККЕН,
кандидат технических наук

За последнее время изучению свойств диктионемового сланца начинает уделяться значительное внимание [1]. Это объясняется широким его распространением в Эстонской ССР и Ленинградской области [2] и возможностью получения из него жидкого топлива, газа и химических продуктов.

Проведенные до сих пор немногочисленные лабораторные исследования посвящены преимущественно изучению его общих свойств и получению из него первичной смолы [3, 4].*

Цель настоящей работы заключалась в изучении процесса термического разложения диктионемового сланца при температуре 870—900° для получения высококалорийного газа. Опыты были проведены на бывшем Таллинском Газовом заводе в горизонтальной реторте системы Дидье с внешним обогревом.** Исследование носило, таким образом, промышленный характер.

Поскольку процесс газообразования для сланца-кукерсита изучен достаточно хорошо, то путем сравнения данных, полученных для диктионемового сланца, с уже имеющимися данными для кукерсита можно нагляднее представить особенности процесса газообразования применительно к диктионемовому сланцу. Для опытов был взят невыветрившийся сланец из шахты месторождения Маарду, обладающий следующими физико-химическими показателями:

Влажность рабочего сланца, %	7,0
Содержание органического вещества, %	19,0
Содержание минеральной CO ₂ , %	0,5
Зольность, %	80,5
Содержание общей серы, %	3,6
Выход смолы в алюминиевой реторте, %	3,7
Теплотворность (низшая), ккал	1230
Содержание органического вещества в коксовом остатке, %	5,0

Гранулометрический состав диктионемового сланца соответствовал первому сорту кукерсита — размер кусков составлял 150—200 мм. В соответствии с режимом работы газового завода загрузка 100 кг диктионемового сланца в реторту производилась через каждые пять часов.

Образующаяся в реторте парогазовая смесь отводилась в конденсацию без последующего перегрева. Выход смолы составлял ориентировочно 2—3 весовых процента от рабочего сланца. Выход первичной смолы из

* См. также статью О. Г. Киррета, Н. К. Поликарпова и др. «О составе и свойствах диктионемового сланца месторождения Маарду ЭССР» на стр. 170 настоящего журнала.

** В свое время в этих ретортах перерабатывался сланец-кукерсит для снабжения г. Таллина бытовым газом.

сланца-кукерсита в этих же условиях составлял 7—9%. Тем самым режим работы указанных реторт не способствовал максимальному выходу газа.

Данные о выходе и составе газа приводятся в табл. 1, где для сравнения даны выходы и состав газа, полученного из кукерситного сланца.

Таблица 1

Выход и состав газа, полученного в горизонтальной реторте газового завода из диктионемого сланца и сланца-кукерсита (величина загрузки — 100 кг)

	Время, час	Выход газа, нм	Теплотворность, ккал/нм ³	H ₂ S	CO ₂	C _n H _m	O ₂	CO	H ₂	C _n H _{2m+2}	N ₂
				в процентах							
Диктионемовый сланец	0—1	3,860	6605	10,7	4,2	10,4	0,3	7,6	32,5	28,1	6,2
	1—2	2,180	5438	7,2	1,9	4,9	0,6	8,8	47,6	24,0	5,0
	2—3	0,670	4570	4,7	3,2	1,5	0,2	13,7	48,8	22,6	5,5
	3—4	0,030	3235	1,9	3,2	0,6	0,2	29,8	45,1	6,9	12,3
	4—5	0,010	3075	1,0	4,1	0,7	0,8	31,8	38,2	7,0	16,4
	за весь спыт	6,750	6150	8,7	3,4	9,0	0,4	8,6	38,2	25,8	5,9
Сланец-кукерсит	0—1	8,750	6190	3,6	6,5	11,0	0,2	11,0	40,0	20,5	7,2
	1—2	8,780	5370	3,0	6,5	5,7	0,5	14,5	48,1	18,5	3,2
	2—3	3,800	3880	2,1	13,9	2,6	0,6	29,4	29,4	16,4	5,6
	3—4	1,840	2890	1,5	16,0	1,1	0,2	60,0	20,0	0,5	0,7
	4—5	0,680	2990	0,9	9,6	1,3	0,2	72,5	11,5	2,0	2,0
	5—6	0,270	2970	0,5	8,1	0,2	0,1	75,8	9,8	2,4	3,1
	за весь опыт	24,120	5160	2,8	8,2	6,3	0,4	21,7	38,6	17,3	4,7

Примечание. Влажность сланца-кукерсита 9,8%; содержание минеральной CO₂ — 10,2%, органического вещества — 36,0%; теплотворность — 2985 ккал/кг.

Таблица составлена на основании усредненных данных пяти опытов. Эти опыты показали, что выход газа из диктионемого сланца колеблется в пределах 65—69 нм³/т при теплотворности 6000—6500 ккал/нм³, что составляет 35,4% от потенциального тепла исходного сланца. Основное количество газа при этом выделяется в первые два часа опыта, дальнейший нагрев сланца не дает существенного прироста в выходе газа.

По мере прогрева загрузки состав газа закономерно изменялся. Резко снижалась концентрация углеводородов, повышалось содержание окиси углерода; содержание двуокиси углерода в газе колебалось в пределах 3—4%. Обращает на себя внимание высокое содержание в газе водорода и сероводорода.

Анализ коксового остатка показал наличие в нем до 5% органического вещества. Таким образом, потери с коксовым остатком составляют 30,8% от потенциального тепла диктионемого сланца.

Характерно поведение кусков диктионемового сланца в реторте во время опытов. По мере прогрева куски сланца начинали с треском раскалываться на слои толщиной в 40—50 мм и далее оставались неизменными. Выгруженный из реторты и оставленный в горячем состоянии на воздухе коксовый остаток с поверхности быстро обгорал на глубину до 5—8 мм. Вследствие этого поверхность такого куска из черной становилась серовато-белой. Анализ этой части сланцевого куска показывал полное отсутствие в нем органического вещества. Этот факт свидетельствует

о чрезвычайно высокой реакционной способности кокса диктионемового сланца, объяснение чему следует искать в химическом составе минерального остатка.

Сравнение процессов газообразования в диктионемовом сланце и сланце-кукерсите

В табл. 1 даны выходы газа из обоих видов сланца в опытах, проведенных в сравнимых условиях. Из этих данных видно, что выход газа из диктионемового сланца в три раза ниже, чем из кукерсита. Однако по теплотворности он не уступает газу, полученному из сланца-кукерсита. В тепло газа в кукерситном сланце переходит 45,2% потенциального тепла исходного сланца, а на потери с коксовым остатком приходится 18,7%.

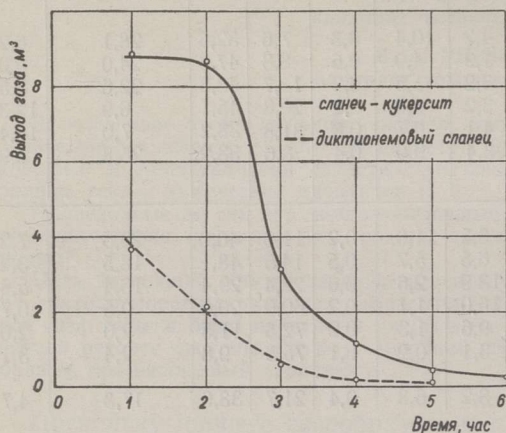


Рис. 1. Зависимость выхода газа от времени.

в кукерситном сланце приходится 22—23 объемных процента, тогда как в газе диктионемового сланца окись углерода составляет не свыше 10 объемных процента.

Рис. 2 показывает абсолютный выход окиси углерода во времени. Из него видно, что на протяжении 4 часов газовыделения выход окиси углерода из кукерситного сланца не снижается и к концу второго часа достигает максимума. В тех же условиях выход CO из диктионемового сланца невелик и кривая имеет тенденцию к снижению. Этой же причиной объясняется низкая концентрация CO_2 в газе диктионемового сланца по сравнению с газом сланца-кукерсита.

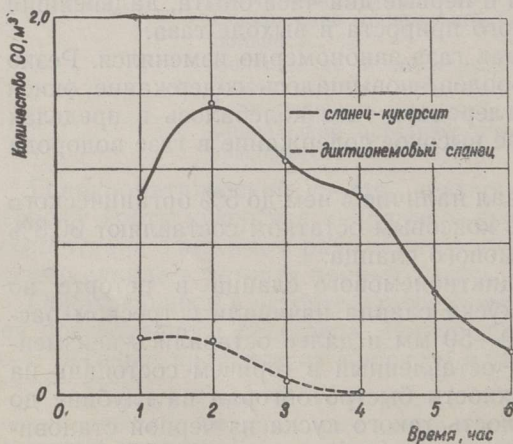


Рис. 2. Абсолютный выход окиси углерода.

Рис. 1 показывает, что газовыделение в диктионемовом сланце происходит значительно быстрее, чем в кукерсите: 2—2½ часа вместо 4—5 часов. Это объясняется, несомненно, различным содержанием органического вещества в сланцах и — возможно, в еще большей степени — различным химическим составом минеральной части и, в частности, содержанием карбонатов.

Минеральная часть сланца кукерсита содержит 10—12% карбонатов, которые являются источником повышенного содержания в газе CO_2 и CO . Из общего выхода газа на долю CO

Второй характерной чертой состава газа диктионемового сланца по сравнению с газом кукерсита является высокая

концентрация сероводорода, достигающего в начальной стадии разложения до 10 объемных процентов. Газ кукурситного сланца же содержит в этих условиях 2—3% сероводорода (рис. 3). Следует полагать, что при полукоксовании диктионемого сланца в температурных пределах 400—500° концентрация сероводорода может быть еще более высокой.

Для газа диктионемого сланца характерна также высокая концентрация водорода, составляющая уже в начале процесса 30—35 объемных процентов. В дальнейшем по мере снижения выхода газа его концентрация мало меняется.

При проведении настоящих опытов углеводородная часть газа по отдельным фракциям не исследовалась.

В дальнейшем были исследованы пробы газа полукоксования диктионемого сланца, полученные при температурах 500 и 650° на аппарате ЦИАТИМ-51 (табл. 2).

Из этих данных видно, что при полукоксовании диктионемого сланца получается значительное количество углеводородных компонентов — этилена, пропилена и бутилена.

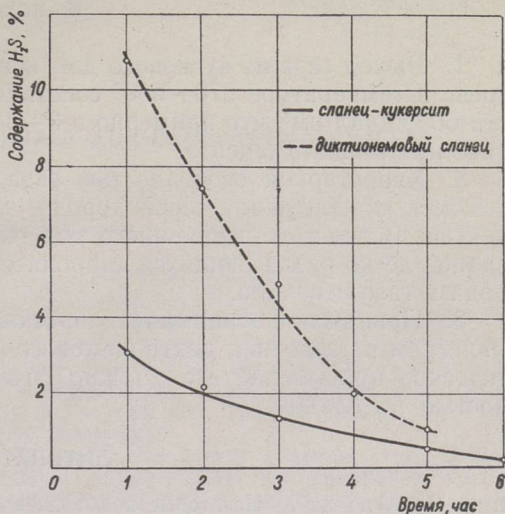


Рис. 3. Зависимость концентрации сероводорода от продолжительности разложения сланца.

Таблица 2
Состав газа полукоксования диктионемого сланца (в %)

Компоненты	Температура, °C	
	500	650
CO ₂	8,0	17,7
H ₂ S	17,8	—
C ₂ H ₄	3,0	4,8
C ₂ H ₆	6,8	6,5
C ₃ H ₆	2,1	3,7
C ₃ H ₈	3,3	2,4
C ₄ H ₈	1,2	2,4
CH ₁₀	1,2	1,7
CO	6,1	7,2
H ₂	24,6	30,3
CH ₄	13,3	12,0
N ₂	9,5	10,0
O ₂	0,5	0,5
C ₅ и выше	2,6	0,8
В с е г о	100,0	100,0

Простые расчеты показывают, что при выходе газа в 67,5 нм³/т (табл. 1), концентрации C₂H₄ в 4,5%, C₃H₆ в 4,0% и C₄H₈ в 2,5% из 1000 т перерабатываемого диктионемого сланца можно получить 3,5 т этилена, 5,0 т пропилена и 4,0 т бутилена.

В действительности же, как показывает опыт высокотемпературного разложения сланца-кукерсита^[5], выход непредельных компонентов и особенно этилена в этих условиях должен быть еще выше.

Выводы

1. Выход газа из кускового диктионемового сланца при внешнем обогреве в температуре 870—900° составляет 65—68 nm^3/t при теплотворности 6000 kcal/nm^3 , что примерно в 3—3 $\frac{1}{2}$ раза ниже, чем у газа, полученного из сланца-кукерсита.

2. Характерной особенностью газа диктионемового сланца является высокая концентрация сероводорода, доходящая до 10,0 объемных процентов. Вследствие небольшого содержания в минеральной части этого сланца легко разлагающихся карбонатов, концентрация CO_2 и окиси углерода в газе невелика.

3. Принимая во внимание короткий период газовыделения при термическом разложении диктионемового сланца, следует считать, что практическое применение его должно сочетаться с высокой производительностью по сланцу.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Сийдре, Некоторые новые данные о диктионемовом сланце, Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 73, 1956.
2. А. Лука, Ископаемые богатства Эстонской ССР, Эстгосиздат «Научная литература», Тарту, 1947.
3. N. R ä g o, Beiträge zur Kenntnis des estländischen Dycyonemaschiefers, Tartu, 1928.
4. O. Kirret, N. Gerassimov, Teaduslik-tehniline kogumik, nr. 10, Tallinn, 1948.
5. И. И. Степанов, Высокотемпературный сланцевый газ, Изв. АН ЭССР, т. IV, № 1, 1955.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
18 VI 1956

KÕRGE KALORSUSEGA GAAS DIKTUONEEMA KILTKIVIST

I. Stepanov,
tehnilliste teaduste kandidaat

V. Rikken,
tehnilliste teaduste kandidaat

Resüme

Diktuoneema kiltkivi, mille suuri varusid leidub Eesti NSV põhjarannikul, võib pakuda tõsist huvi kui tooraine gaasi tootmiseks. Küsimuse selgitamiseks teostati endises Tallinna gaasivabrikus diktuoneema kiltkivi gaasistamise katseid. Katseil kasutati horisontaalse välisküttega retorti ja värskelt kaevandatud kiltkivi, mis sisaldas 19% orgaanilist ainet ja omas kütteväärtust 1230 kcal/kg . Retordi seinte temperatuur oli gaasistamisel 870—900°.

Gaasi saagis oli 65—69 nm^3/t kohta ja kütteväärtus 6000—6500 kcal/nm^3 . Gaasistamise tulemustest nähtub, et diktuoneema kiltkivi potentsiaalsest soojusest langeb 35,4% gaasi arvele, 30,8% aga jääb koksisse.

Kuna gaasistamise protsess toimus perioodiliselt, oli võimalus jälgida gaaside eraldumise dünaamikat ja gaasi koostise muutumist olenevalt gaasistamise kestusest. Võrreldes diktuoneema kiltkivi ja samades tingimustes toimunud põlevkivi gaasistamise andmeid selgus järgmist:

1. Gaasi eraldumine diktüoneema kiltkivist toimub märgatavalt kiiremini kui põlevkivist.
2. Kuna diktüoneema kiltkivi ei sisalda kergesti lagunevaid karbonaate, on tema gaasis märgatavalt vähem süsinikoksiidi ja süsinikdioksiidi.
3. Mõlemad gaasid on väga sarnased oma süsivesinikuühendite sisalduse poolest.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
18. VI 1956

GAS VON HOHEM KALORIENGEHALT AUS DYCTYONEMASCHIEFER

I. Stepanov, V. Rikken

Zusammenfassung

Der Dyctyonemaschiefer, dessen reiche Vorkommen sich längs der Küste des Finischen Meerbusens hinziehen, bietet vom Standpunkt der Gewinnung von Heiz- und Leuchtgas kein unwesentliches Interesse. Zwecks industrieller Erzeugung von Gas aus der genannten Oelschiefergattung wurden in der ehemaligen Tallinner Gasfabrik Versuche angestellt, unter Anwendung von Horizontalretorten mit aussenseitiger Erwärmung. Bei diesen Versuchen wurde zerstückelter unverwitterter Oelschiefer verwendet, dessen Gehalt an organischen Stoffen 19% bei einem Heizwert von 1230 kcal betrug. Die Temperatur der Retortenwände war auf 870–900° angesetzt.

Der Gasertrag belief sich auf 65–69 nm³/t, bei einem Heizwert von 6000–6500 kcal/nm³. Laut Angaben der Materialbilanz fliessen 25,4% der potentiellen Wärme des Oelschiefers in die Wärme des Gases ab, während 30% in den Koksrückstand übergehen.

Da unter den gegebenen Bedingungen der Prozess der Gasaussonderung periodisch verlief, bestand die Möglichkeit, die Dynamik der Gasaussonderung zu erforschen und die Gesetzmässigkeit der durch die Dauer der Erwärmung bedingten Änderungen im Bestande des Gases zu beobachten. Es bot sich des weiteren die Möglichkeit, anhand der gewonnenen Angaben Vergleiche anzustellen zwischen dem Verlauf der geschilderten Prozesse bei Verwendung von Dyctyonemaschiefer und bei Verwendung von Kukersit-Oelschiefer.

Hierbei konnten folgende Beobachtungen gemacht werden:

1. Der Prozess der Gasaussonderung verläuft bei Verwendung von Dyctyonemaschiefer bedeutend schneller als bei Verarbeitung von Kukersitschiefer.
2. Da der Bestand an mineralischen Stoffen im Dyctyonemaschiefer keinerlei leicht zersetzbare Karbonate aufweist, enthält das aus diesem Oelschiefer gewonnene Gas bedeutend weniger Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.
3. Im Charakter der Kohlenwasserstoff-Komponenten weisen beide Arten des erzeugten Gases viel Gemeinsames auf.

Institut für Chemie
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR

Eingegangen
am 18. Juni 1956