

А. Я. ААРНА

КАНД. ТЕХН. НАУК

О ВЛИЯНИИ МИНЕРАЛЬНОЙ МАССЫ ПРИ
ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ КУКЕРСИТНОГО
ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

P. 14905

ENSV Teaduste Akadeemia
Keskraamtöökogu



ЭСТОНСКОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТАЛЛИН 1953

1. ВВЕДЕНИЕ

Прибалтийские горючие сланцы являются многозольным топливом. Содержание минеральной массы в рядовом сланце достигает 75 %. Минеральная масса кукерситных горючих сланцев содержит значительное количество углекислого кальция. На основании многочисленных анализов Б. Торпан дает следующие данные для средней пробы [Л. 1]:

Таблица 1

Компонент	Содержание в %
SiO ₂	12,69
Al ₂ O ₃	2,96
Fe ₂ O ₃	0,88
K ₂ O	1,31
Na ₂ O	0,16
TiO ₂	0,12
MnO	0,02
MgO	0,91
CaO	22,99
CO ₂	18,20
FeS ₂	1,95
SO ₃	0,29
H ₂ O	0,51
органическая масса	37,01

Ввиду высокого содержания минеральной массы в горючих сланцах и, в частности, углекислого кальция и глины, постановка вопроса о влиянии минеральной массы на выход и качество продуктов термического разложения сланцев вполне оправдана. Первые опыты по исследова-

нию влияния минеральной массы горючих сланцев на процесс их термического разложения были проделаны Лутсом [Л. 2]. Лутс пришел к выводу, что содержание в минеральной массе углекислого кальция способствует взаимодействию кислых веществ продуктов полукоксования с углекислым кальцием, в результате чего происходит образование кальциевых солей фенолов и карбоновых кислот и, следовательно, заниженное содержание этих веществ в сланцевой смоле. Следовательно, по данным Лутса, наличие карбонатов приводит к уменьшению выхода смолы. Аналогичные выводы о влиянии минеральных компонентов сделал Г. Стадников [Л. 3]. Я. Хисин [Л. 4] на основании своих опытов отмечает, что прибавление углекислого кальция не вызывает значительного уменьшения выхода смолы, а при удалении CaCO_3 можно констатировать заметное уменьшение выхода смолы, оправданное, по мнению Я. Хисина, увеличенным содержанием в минеральной части сланца глинистых компонентов. А. Пуксов [Л. 5] и В. Цыбасов [Л. 6] также подтверждают незначительное влияние карбонатов на процесс термического разложения сланцев.

Как видно из приведенных литературных данных, опыты различных авторов дают разноречивые результаты. До настоящего времени окончательно не выяснено влияние минеральной массы кукерситного сланца на качество и выход продуктов полукоксования. По нашему мнению, решение этого вопроса связано с точным определением органической массы в горючем сланце. Определение количества органической массы по формуле:

$$\text{орг. масса в } \% = 100 - (\text{CO}_2 + \text{зола})$$

едва ли может дать правильные результаты, а, следовательно, при расчете выхода смолы на органическую массу не исключаются грубые ошибки. Основным источником ошибок при определении органической массы является содержание в минеральной массе силикатной воды и колчедана.

В данной работе эти источники ошибок исключены определением содержания колчедана и учетом силикатной воды в минеральной части горючего сланца.

С точки зрения влияния минеральной массы горючего сланца на его термическое разложение основной интерес представляет добавление породы, а не искусственных примесей. Синтетический углекислый кальций, кроме хи-

мического воздействия, может обладать и адсорбционными свойствами, которыми природная порода не обладает. В данной работе в качестве минеральной добавки применялись только породы, извлеченные при механическом обогащении горючего сланца.

2. ОПИСАНИЕ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Опыты полукоксования горючего сланца проводились в лабораторной реторте, изготовленной из железной трубы диаметром 50 мм и длиной 400 мм. Для отвода паров смолы и газов пользовались боковой трубой. Продукты полукоксования собирались в калиброванной делительной воронке. Газы полукоксования затем охлаждали в змеевиковом холодильнике (температура -10°C) и конденсат собирался в той же делительной воронке. Несконденсировавшиеся газы собирались в градуированном газометре над раствором поваренной соли.

Реторта помещалась в металлической бане с электрическим обогревом. Температура измерялась одновременно

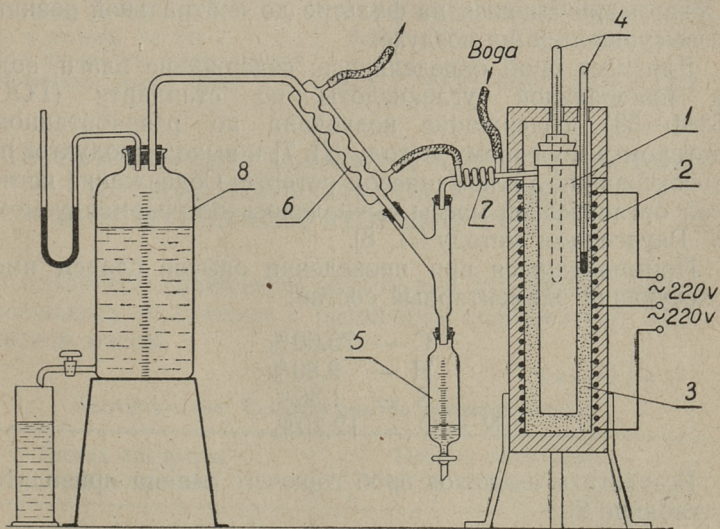


Рис. 1. Схема аппаратуры.

1. Реторта. 2. Нагревательная печь. 3. Сплав Вууда. 4. Термометры. 5. Градуированный приёмник. 6. Обратный холодильник. 7. Медный змеевик. 8. Газометр.

в металлической бане и внутри реторты при помощи ртутных термометров.

Для каждого опыта в реторту отвешивали 400,0 г горючего сланца. Нагревание проводилось со скоростью 1,5°/мин. в строго одинаковых условиях для всех опытов. При достижении максимальной температуры 440° С, такая поддерживалась до полного прекращения выделения смолы, реакционной воды и газов. По окончании опыта взвешивалось количество пирогенной воды, смолы и оставшийся в реторте полукокс.

3. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОБ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Рядовой сланец обогащался ручным способом и измельчался в шаровой мельнице. Измельченная проба просеивалась через сито с 900 отверстиями на кв.см. Полученная при обогащении порода обрабатывалась в таких же условиях и применялась в качестве добавки к обогащенному сланцу. Часть измельченного сланца обрабатывалась 10% раствором соляной кислоты для разложения карбонатов. Остаток промывался на фильтре до нейтральной реакции и высушивался на воздухе.

Для всех проб определялось: содержание влаги, золы и минеральной углекислоты по стандарту (ГОСТ 6381—53), содержание колчедана по разработанному автором ускоренному методу [Л. 7] и выход продуктов полукоксования в алюминиевой реторте. Содержание истинной органической массы вычислялось по рекомендуемому Х. Раудсеппом методу [Л. 8].

Применявшийся при проведении опытов сланец имел следующий элементарный состав:

С	—	76,60 %
Н	—	9,80 %
С	—	1,30 %
N + O	—	12,30 %

Результаты анализов проб горючего сланца приводятся в таблице 2.

Таблица 2

Аналитическая характеристика проб горючих сланцев

Свойства сланца	Номера проб сланца				
	1	2	3	4	5
Содержание лабораторной влаги (в %)	0,97	1,74	2,09	1,21	0,62
Содержание золы (в %)	19,89	29,95	37,70	47,82	51,47
Содержание минеральной углекислоты (в %)	0,33	7,31	14,25	25,86	30,32
Содержание колчедана (в %)	1,46	2,57	2,77	1,86	1,32
Неисправленная органическая масса (в %)	79,78	62,74	48,05	26,32	18,21
Истинная органическая масса (в %)	80,78	64,81	50,34	27,83	19,22
Поправка на содержание силикатной воды (в %)	-0,46	-0,50	-0,48	-0,35	-0,31
Поправка на содержание колчедана (в %)	+1,46	+2,57	+2,77	+1,86	+1,32
Выход продуктов полукоксования в алюминиевой реторте:					
смола (в %)	54,20	44,00	33,67	18,62	12,92
пирогенная вода (в %)	3,70	2,54	2,47	1,46	1,23
полукокс (в %)	32,20	44,19	58,00	76,54	84,05
газ и потери (в %)	9,90	9,27	5,86	3,38	1,80
Выход смолы на истинную органическую массу (в %)	67,1	67,9	67,1	67,0	67,2

4. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС И ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКТОВ ПОЛУКОКСОВАНИЯ В ОПЫТНОЛАБОРАТОРНОЙ РЕТОРТЕ

В таблице 3 приводятся результаты отдельных опытов, проведенных со сланцем с различным содержанием органической массы.

Таблица 3

Материальные балансы опытов полукоксования

Расход продуктов полукоксования	Номера проб сланца				
	1	2	3	4	5
Выход на сланец (в %):					
смола	46,1	38,5	28,4	15,9	11,0
пирогенная вода	5,3	3,1	3,8	1,8	1,5
полукокс	35,4	46,5	59,8	77,8	84,7
газ и потери	13,2	11,9	8,0	4,5	2,8

Расход продуктов полукоксования	Номера проб сланца				
	1	2	3	4	5
Выход на истинную органическую массу (в %):					
смола	57,1	57,9	56,5	57,1	57,3
пирогенная вода	6,6	4,8	7,6	6,5	7,8
полукокс	20,0	18,9	20,0	20,2	20,4
газ и потери	16,3	18,4	15,9	16,2	19,5
Выход на условную органическую массу (в %) :					
смола	57,8	61,4	59,1	60,5	60,4
пирогенная вода	6,7	4,9	7,9	6,8	8,2
полукокс	19,0	14,7	16,4	15,6	16,0
газ и потери	16,5	19,0	16,6	17,1	15,4
Выход (в %) от выхода в алюминиевой реторте:					
смола	85,0	87,5	84,3	85,5	85,1
пирогенная вода	143,1	122	154	123	122
полукокс	110,0	105	103	102	101
газ и потери	133,3	128	137	133	155

Таблица 4

Характеристика смол полукоксования

Свойства смол	Номера проб сланца				
	1	2	3	4	5
Удельный вес при 20° С	0,9165	0,9163	0,9123	0,9235	0,8990
Показатель преломления при 20° С	1,5083	1,5080	1,5141	1,5158	1,5145
Содержание кислых веществ (в %)	25,0	25,7	25,7	27,0	22,0
Элементарный состав (в %):					
C	82,14	81,35	81,53	82,13	81,47
H	11,00	10,77	10,76	10,91	11,13
S	0,87	0,90	0,83	0,85	0,81
O+N	5,99	6,98	6,88	6,11	6,59
Начало кипения в °С	58	56	55	61	
5% выкипает до °С	72	75	72	93	
10% — „ —	125	123	125	130	
20% — „ —	174	177	180	187	
30% — „ —	234	232	231	246	
40% — „ —	273	275	267	290	
50% — „ —	323	319	312	328	
55% — „ —	337	334	340	340	

Для смол полукоксования определялся: удельный вес, показатель преломления при 20°С, элементарный состав, содержание в щелочи растворимых веществ объемным методом и фракционный состав. При анализе полукокса проводили определение содержания золы, минеральной углекислоты и сульфидной серы. Анализ газа полукоксования проводился на аппарате ВТИ, причем водород и углеводороды метанового ряда сжигались на палладиевом контакте. Результаты анализов смолы, полукокса и газа приводятся в таблицах 4, 5 и 6.

Таблица 5

Характеристика полукокса

Свойства	Номера проб сланца				
	1	2	3	4	5
Содержание золы (в %)	52,18	60,05	61,38	60,74	60,23
Содержание минеральной углекислоты (в %)	0,61	15,08	23,35	33,02	33,46
Содержание сульфидной серы (в %)	2,21	—	1,23	0,67	0,48
Содержание органической массы в полукоксе (в %)	47,21	24,87	15,27	6,24	4,31
Переход органики в полукокс от общего количества органической массы (в %)	20,0	18,9	20,9	20,2	20,4

Таблица 6

Характеристика газов полукоксования

Компонент	Номера проб сланца				
	1	2	3	4	5
CO ₂ + H ₂ S	31,9	33,9	38,9	40,1	33,5
C _n H _{2n}	15,3	14,9	13,9	12,2	14,4
CO	8,0	8,6	8,2	8,7	6,8
H ₂	18,4	16,5	14,6	11,4	19,8
C _n H _{2n+2}	22,3	17,9	18,1	16,7	22,6
N ₂	4,1	8,2	6,3	10,9	2,9

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе исследовалось влияние минеральной массы горючего сланца на выход и качество продуктов полукоксования. Исследование проводилось параллельно

в стандартной алюминиевой реторте и в укрупненной лабораторной реторте, емкостью до 400 г сланца. Как показывают результаты опытов, выход смолы из укрупненной лабораторной реторты регулярно ниже выходов из алюминиевой реторты. При этом выход пирогенетической воды, полукокса и газа из опытной реторты выше выходов из алюминиевой реторты. Эти результаты показывают, что в укрупненной лабораторной реторте происходит частичный крекинг паров смолы.

Во всех опытах был получен одинаковый выход смолы на органическую массу. Несмотря на то, что содержание органической массы в пробах сланца колебалось в больших пределах (от 19,22 до 80,78%), выход смолы, а также и ее свойства не зависели от примеси минерального вещества. В обоих опытах, как в алюминиевой реторте, так и в укрупненной лабораторной установке, выход смолы колебался только в пределах точности эксперимента. Ввиду того, что опыты проводились на двух установках, резко отличающихся друг от друга по конструкции и режиму полукоксования, по нашему мнению, отпадает и момент влияния конструктивных особенностей реторты.

Полученные нами результаты противоречат данным Лутса. В наших опытах количество углекислого кальция варьировалось значительно больше, чем в опытах Лутса. Кажется, что роль углекислого кальция Лутсом излишне переоценивалась. Известно, что при температуре полукоксования (450°C) еще не происходит диссоциация углекислого кальция. Образование солей фенолов с углекислым кальцием, как это предполагает Лутс, теоретически невозможно. Характерен в опытах Лутса тот факт, что исходный сланец и сланец после обработки минеральной кислотой и центрифугирования дали только незначительные колебания в выходе смолы (до 1,8%). Только в тех опытах, где искусственно добавлялся углекислый кальций, были получены заниженные выходы смолы, причем смола получалась с низким удельным весом. По нашему мнению неправильность выводов Лутса заключается в том, что Лутсом в качестве добавки применялся углекислый кальций в виде химического препарата, который обладает сильными адсорбционными свойствами. Таким образом, уменьшение выхода смолы при добавлении углекислого кальция объясняется не химическим взаимодействием между фенолами и углекислым кальцием, а

адсорбционными свойствами синтетического углекислого кальция.

В наших опытах, где применялся углекислый кальций в виде пустой породы сланца (известняк), таковой никакого влияния на выход и качество смолы не оказывал.

6. ВЫВОДЫ

1. Показано, что естественная пустая порода горючего сланца не оказывает влияния на выход сланцевой смолы. При исследовании проб сланца с содержанием минеральной массы с 19 до 80 % не наблюдалось колебаний в выходе смолы на истинную органическую массу.

2. Показано, что взгляды Лутса о влиянии углекислого кальция на выход и качество сланцевой смолы неправильны. Влияние синтетического углекислого кальция объясняется не химическими реакциями между фенолами и углекислым кальцием, а адсорбционными свойствами активного препарата. Естественная пустая порода кукерситного сланца не обладает заметными адсорбционными свойствами и не способствует каталитическому крекингу паров смолы.

3. Показано, что смола, полученная при различном содержании минеральной массы в сланце, не отличается по физико-химическим свойствам.

4. Показано, что при различном содержании минеральной массы в сланце сохраняется одинаковое распределение органической массы между продуктами полукоксования.

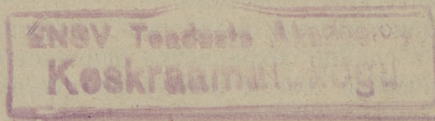
При выполнении экспериментальной части работы участвовал инженер-технолог И. Линдпере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Торпан «О химическом составе кукерситных горючих сланцев». Диссертация ТПИ 1951 г.
2. К. Луте «Химия эстонских сланцев». 1937 г.
3. Г. Стадников «Ископаемые угли, горючие сланцы, асфальтовые породы и нефти». ОНТИ 1935 г.
4. Я. Хисин «Термическое разложение горючих сланцев». Гостоптехиздат 1948 г.
5. А. Пуксов, Горючие сланцы 31 (1934).
6. В. Цыбасов, Горючие сланцы 59 (1933).
7. А. Аарна, Зав. лабор. 19, 145 (1953).
8. Х. Раудсепп «О методе определения органической массы прибалтийских горючих сланцев». Труды ТПИ, вып. 44, 1953 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

	Стр.
1. Введение	3
2. Описание методики исследования	5
3. Характеристика проб горючих сланцев	6
4. Материальный баланс и характеристика продуктов полу- коксования в опытнолабораторной реторте	7
5. Обсуждение результатов	9
6. Выводы	11
Литература	11



Редактор Х. Раудсепп

Технический редактор И. Вахтре

Корректор Э. Фельдман

Сдано в набор 29 VII 1953. Подписано к печати 7 IX 1953. Тираж 800. Бумага 54×84, 1/16. Печатных листов 0,75. По формату 60×92 печатных листов 0,61.

Учетно-издательских листов 0,48. МВ-10599.

Типография «Тарту Коммунист», Тарту, Юликооли 17/19. Заказ 2214.

Цена 35 коп.