

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

М. К. ДЬЯКОВА и Т. Г. СТЕПАНЦЕВА

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 6 XII 1939)

Проблема эффективного использования органической массы горючих сланцев представляет для народного хозяйства большой интерес, учитывая химическую ценность органического вещества горючих сланцев и обширность их запасов. Обычный путь переработки горючих сланцев в жидкое топливо методом швелования дает сравнительно низкий процент превращения органического вещества горючих сланцев в жидкие продукты.

Мы разработали новый метод почти полного извлечения органического вещества горючих сланцев, называемый нами «термическим растворением», создавая его на основе известных исследований по растворению углей⁽¹⁾. Произведенные нами опыты термического растворения горючих сланцев Гдовского и Волжского месторождений показали, что почти полное извлечение их органической массы и отделение ее от золы удается достигнуть в очень простых, технически легко осуществимых условиях 3—5-минутного нагревания при 390—420° смеси измельченного горючего сланца со многими промышленными растворителями. В результате такой обработки получают растворы органического вещества сланца, которые после отфильтровывания от золы могут быть использованы, по видимому, для самых различных целей: в качестве сырья для гидрогенизации, в качестве котельного топлива, для изготовления дорожностроительного материала, как пек для брикетирования, для изготовления изоляционного материала и т. д. В процессе самого растворения вследствие происходящего одновременно крекинга получается значительное количество бензиновых фракций, которые могут быть после некоторой очистки и стабилизации использованы в качестве моторного топлива.

Объектом наших исследований являлись:

1) Горючий сланец Гдовского месторождения: ω^A 3,35%; A^C 41,25%; CO_2 мин. 12,2%; C^2 77,78%; H^2 9,21%.

2) Горючий сланец месторождения «Общий Сырт» (волжский сланец); ω^A 8,74%; A^C 34,43%; CO_2 мин. 3,38%; S^c общ. 7,17%; C^2 61,74%; H^2 7,7%.

В качестве растворителей нами применены промышленно доступные в настоящее время или могущие стать таковыми в ближайшем будущем продукты: мазуты сураханский, локбатанский и ишимбаевский, антраценовое масло, первичные смолы гдовских и волжских сланцев и тяжелые масла гидрогенизации.

Мы ставили целью достичь максимального растворения органического вещества горючих сланцев, причем в таких условиях, которые были бы приемлемы для промышленного осуществления процесса.

Термическое растворение горючих сланцев осуществлялось путем нагревания смеси измельченного сланца с растворителем, примерно в отношении 1:1, в автоклаве при температуре 375—430°, под давлением собственных паров (до 30—50 ат) в течение нескольких (3—15) минут. Методика экспериментов описана нами ранее (2). Процент извлеченного из сланца органического вещества (в виде жидких растворимых масел, газа и воды) рассчитывался по количеству минеральной части в исходном сланце и в остатке после растворения.

Таблица 1

Растворение гдовского и волжского горючих сланцев

№ опы- тов	Исходные объекты		Условия нагревания		Количе- ство ми- нераль- ной ча- сти в остатке в %	% из- влечен- ного из сланца органи- ческого веще- ства
	Количество сланца в г	Количество растворителя в г	Вре- мя в мин.	Тем- пера- тура в °С		
259	Гдовский сланец 60	Антраценовое масло 140	1	420	97,01	96,5
254	» » 60	» » 140	30	420	96,52	95,9
285	» » 60	» » 140	30	375	97,2	96,7
253	» » 60	» » 140	15	420	94,86	93,8
256	» » 100	» » 100	15	420	95,6	94,7
258	» » 120	» » 80	15	420	90,20	87,5
266	» » 60	Сланцевая смола 140	15	420	96,04	95,3
274	» » 60	Гидрогенизат сланц. смолы 140	15	420	95,95	95,15
303	» » 100	Локбатанский мазут 100	1	430	91,78	90,7
368	Волжский сланец 100	Ишимбаевский ма- зут 100	1	390	86,32	90,4
371	» » 100	Ишимбаевский ма- зут 100	1	400	83,4	87,9
296	» » 100	Смола волжского сланца 100	60	375	74,8	79,4
335	» » 100	Антраценовое масло 100	15	375	82,2	86,8

В табл. 1 приводятся данные опытов, проведенных при оптимальных условиях, при которых удается извлечь максимальное количество органического вещества сланца и отделить его от минеральной части. Как показывают эти данные, органическое вещество гдовского сланца очень быстро переходит в раствор при температурах 400—430°; 3—5-минутного нагревания достаточно для растворения 85—95% органического вещества сланца. Оптимальная температура растворения горючего сланца месторождения Общ. Сырт несколько ниже, чем для гдовского сланца. Уже при 375—390° в течение 3—5 мин. растворяется 87—90% органического вещества волжского сланца. Во всех исследованных нами растворителях органическое вещество двух изученных нами типичных представителей горючих сланцев растворяется примерно одинаково: гдовский сланец на 90—96% и волжский—на 85—90%. Крупность помола и гдовского и волжского сланцев в пределах 0,15—5 мм не сказывается на их растворимости. Наилучшая концентрация исходной смеси сланца и растворителя 50 : 50 или 60 : 40.

При термическом растворении гдовского и волжского сланцев вследствие крекинга их органического вещества образуется: до 40% сырого бензина, 30—40% керосина и тяжелого асфальтостого остатка, 3—6% пиро-генетической воды и 5—10% газа; 5—15% органического вещества сланца

Выхода продуктов, получаемых при растворении горючих сланцев

№ опы- тов	Исходные продукты		Условия растворения		% из- влечен- ного ор- ганиче- ского ве- щества сланца	Получено				
	Количество сланца в г	Количество растворителя в г	Вре- мя в мин.	Тем- пера- тура в °С		Пирогене- тич. вода в % от ор- ган. веще- ства сланца	Бензин в % на сухой сланец	Бензин в % на орган. вещество сланца	Регене- рирован- нитель в %	Раствор сланца кроме бензина в %
370	Гдовский сланец	150	Остаток первичной смолы гдов- ского сланца—150	30	420	—	15,4	35,7	100	41,2
376	»	120	Фракц. 220—350°, отогн. от сланц. раствора предыдущего опыта—120	30	420	92,5	13,0	30,4	97,8	44,0
377	»	130	То же—88	15	430	87,6	15,1	35,0	90,0	43,5
383	»	150	» —150	5	430	96,5	15,8	36,7	100,0	43,0
387	»	150	Отфильтрованный и отбензи- ненный раствор предыдущего опыта—150	5	430	91,3	17,3	40,2	100,0	37,0
390	»	150	То же—150	5	430	80,0	17,3	40,3	100,0	23,1
385	Волжский сланец	100	Ишимбаевский мазут—100	15	375	87,0	9,9	22,5	100,0	44,5
405	»	100	Отфилтр. и отбензин. раствор оп. № 403—100	5	390	67,5	18,8	35,2	—	—
406	»	100	Фракц. 220—330°, отогн. от сланц. раствора опыта № 404—100	5	390	78,2	21,2	39,7	100,0	27,5

теряется в минеральном остатке. Растворитель в большинстве опытов полностью или почти полностью регенерируется (табл. 2).

Сырой бензин, полученный при термическом растворении гдовского сланца, имел удельный вес d_4^{20} 0,8064, содержание серы в нем 0,9%, начало кипения 45°; до 100° выкипает 21,8%, до 160° 55,1%, до 200° 77,3%. Сырой бензин общесыртовского сланца имел удельный вес d_4^{20} 0,8228, содержание серы 6,1%; начало кипения 75°; до 150° выкипает 35%, до 200° 80%. Эти бензины требуют серьезной очистки от сернистых соединений и стабилизации, после чего они могут быть применены как моторное топливо. Что касается сланцевого раствора, оставшегося после отгонки бензина, то он может быть использован частично для растворения новых порций сланца, а частично для изготовления дорожностроительного материала. Тяжелый раствор гдовского сланца методом деструктивной гидрогенизации может быть почти нацело превращен в бензин. Гидрировать тяжелый раствор воляжского сланца из-за его высокой сернистости вряд ли целесообразно.

В экспериментальной части работы по гдовским сланцам принимал участие младший научный сотрудник В. П. Кардасевич.

Институт горючих ископаемых
Академия Наук СССР
Москва

Поступило
7 XII 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Pott u. H. Broche, Glückauf, 303 (1933); J. M. Pertierra, Fuel, 13, 23 (1934); Ann. Soc. Espanola Fisica Quim., 32, 702 (1934); A. Gillet, Brennstoff-Chemie, 17, 421 (1936); М. И. Кузнецов и Л. Л. Нестеренко, Химия тв. топл., 8, 222 (1937); Iron a. Coal Trades Review, 133, 416 (1936). ² М. К. Дьякова, А. В. Лозовой, Т. Г. Степанцева и С. А. Сенявин, ДАН, XX, № 9 (1938); М. К. Дьякова, А. В. Лозовой и В. П. Кардасевич, ЖПХ, XII, 4, 545 (1939).