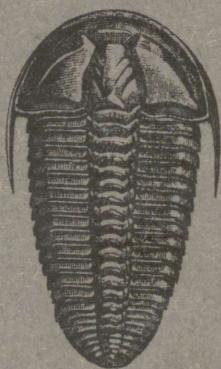


А. В. КОЖЕВНИКОВ

ГОРЮЧИЕ СЛАНЦЫ

II

**ШВЕЛЬГАЗЫ, ИХ СОСТАВ И
МЕТОДЫ ОЧИСТКИ**



ГИЗ „НАУЧНАЯ ЛИТЕРАТУРА“

ESTICA

A-9925

А. В. КОЖЕВНИКОВ

ГОРЮЧИЕ СЛАНЦЫ

II

ШВЕЛЬГАЗЫ, ИХ СОСТАВ И
МЕТОДЫ ОЧИСТКИ

Kõhustueelik kontrolleksemplar



ГИЗ „НАУЧНАЯ ЛИТЕРАТУРА“

ТАРТУ, 1947

Est.



7999



THE HAYWARD INTERNATIONAL
LIBRARY

I. Введение.

По мере развития практики швелевания твёрдых топлив происходило накопление материала по исследованию получающихся при этом швельгазов.

Имеющийся большой аналитический материал не облегчает однако возможности сообщений и отыскания закономерностей, так как многообразие технологических режимов и конструктивного оформления процессов швелевания приводят к соответственным изменениям в составе и количестве получающихся швельгазов.

Термин „швельгаз“ представляет собой широкое понятие, объединяющее самые разнообразные газы, получающиеся при термическом разложении твёрдых топлив, в пределах температур от начала их разложения до $600-650^{\circ}\text{C}$.

Обычно газы швелевания любого топлива, полученные в результате газовыделения во время полукоксования, проведённого до конца, т. е. до прекращения выделения смолы, имеют постоянный качественный состав. Это значит, что газы швелевания представлены одними и теми же индивидуальными химическими соединениями, но находящимися в газе в различных количественных отношениях. Чтобы не впасть в ошибку, следует иметь в виду, что при периодическом действии аппарата швелевания (например, лабор. реторты Фишера), когда не происходит постепенного пополнения свежими порциями топлива, становится очевидным углубление термического распада, и могут быть такие моменты швелевания, когда газ представлен, например, только CO_2 или CO_2 и H_2S и т. п. Такой газ характеризует только данный участок термического распада топлива и не может быть принят за швельгаз.

Возвращаясь к постоянству качественного состава швельгазов, полученных из любого топлива, перечислим индивидуальные соединения, представленные в них (см. табл. № 1).

Индивидуальные химические соединения, обычно составляющие швельгазы, могут находиться в совершенно различных отношениях между собою в зависимости не только от состава исходного топлива,

Таблица № 1.

Компоненты швельгаза и их основные свойства.

Наименование	Формула	Молекуляр- ный вес	Вес литра в г. (0° С и 760 мм)	Точка кипен. в °С	Растворим. в воде при 20° С в см ³	Q высшее в кал/кг; в тыс. калор.	Q высшее в кал/м ³ ; в тыс. калор.	Критич. дав- лен. в ат.	Критическая т — ра в °С
1. Метан	CH ₄	16,03	0,72	—164	3,3	13,247	9,500	55	— 82
2. Этан	C ₂ H ₆	30,06	1,35	— 88	4,7	12,348	16,770	45	+ 35
3. Пропан	C ₃ H ₈	44,06	2,04	— 44	—	12,027	24,560	44	+ 97
4. Бутан	C ₄ H ₁₀	58,08	2,59	+1	—	11,848	30,750	—	—
5. Этилен	C ₂ H ₄	28,03	1,25	—103	12,2	11,905	14,990	52	+ 10
6. Пропилен	C ₃ H ₆	42,06	1,88	— 50	22,5	11,732	22,030	45	+ 90
7. Бутилены	C ₄ H ₈	56,04	2,50	— 6	—	11,618	29,150	—	+151
8. Амилены	C ₅ H ₁₀	70,10	3,17	—40	—	—	—	40	+201
9. Водород	H ₂	2,02	0,09	—252,5	1,8	34,080	3,030	15	—242
10. Окись угле- рода	CO	28,00	1,25	—193	2,3	2,419	3,040	35	—141
11. Углекис- лота	CO ₂	44,00	1,98	— 78	87,8	—	—	77	+ 31
12. Сероводор.	H ₂ S	34,09	1,54	— 62	225,7	2,020	6,180	92	+100
13. Кислород	O ₂	32,00	1,43	—182,8	3,1	—	—	50	—113
14. Азот	N ₂	28,02	1,25	—195,7	1,5	—	—	35	—146

но и от самых разнообразных вариаций режима, формы аппарата, а также материала этого аппарата. Это часто приводит к спорам при суждениях о швельгазах на основе различно оформленных экспериментов. Вышеизложенные соображения обязывают осторожно сравнивать данные различных экспериментов и во всяком случае всегда иметь ввиду указанные несоответствия.

Приводимые в таблице № 2 данные позволяют представить только примерный состав швельгазов, получающихся из различных топлив. Цифры выхода газов из углей и торфа заимствованы у Фриче¹⁾ и дополнены данными, полученными при швелевании сланцев.

Прежде всего очевидно большое разнообразие швельгазов, получающихся из различных топлив. Но это же разнообразие помогает подметить основные особенности швельгазов, добываемых из горючих сланцев.

В отношении группового состава швельгазов ясно намечаются две группы газов, типичными представителями которых являются: с одной стороны газы кашпирских, а с другой — газы гдовских сланцев.

Таблица № 2.

Состав швельгазов разных топлив.

Наименов. топлив	Выход газа см ³ /г	Q ^в ккал/м ³	% H ₂ S	% CO ₂	% C _n H _m	% CO	% H ₂	% C ₂ H ₆	% CH ₄	% N ₂
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Лигнин	116,0	3 320	—	39,8	3,0	29,6	3,1	2,1	20,4	2,0
Вестфальский торф	123	2 770	1,2	58,5	2,8	21,0	2,0	1,6	10,5	2,4
Торф Верхн. Баварии	121	2 800	0,8	54,5	2,8	20,0	3,0	1,8	14,5	2,3
Рейнский бу- рый уголь	139	3 060	2,3	55,0	2,9	13,9	6,9	2,6	14,4	2,0
Лигнитный уголь из Лау- зитца	151	3 400	2,9	48,0	2,8	14,6	7,8	2,9	15,1	5,8
Саксонский швельуголь	120	5 010	11,0	37,9	6,3	8,1	6,6	5,1	21,1	3,8
Богемский бу- рый уголь	108,7	5 660	2,6	33,1	4,6	15,9	7,6	5,4	28,7	4,1
Баварский смо- листый уголь	85,5	5 700	18,0	20,7	4,1	11,1	6,5	6,5	29,1	4,0
Капфельский уголь из Лом- берга	73	7 120	4,3	16,7	5,5	2,7	22,9	10,1	35,6	2,8
Длинноплам. уголь из Лом- берга	70	9 040	4,4	7,0	5,2	6,2	16,7	10,1	47,3	3,1
Жирный уголь из Ломберга на Рейне	64	9 200	4,8	0,5	3,0	0,7	22,5	11,0	56,1	4,3
Кашпирский сланец	38	6 273	39,2	18,0	5,7	6,9	18,6	—	19,1	—
Обще-Сыртов- ский сланец	40	5 150	25,2	21,7	4,6	4,9	20,9	—	17,8	—
Захарьевский ряд. сланец	32	3 646	17,0	36,8	0,7	18,0	9,7	—	16,8	0,9
Ундоровский рядов. слан.	28,0	3 772	17,5	34,4	1,1	14,5	15,4	—	16,7	0,4
Веймарск. сланец	39,0	7 257	14,3	17,8	10,0	5,7	22,0	—	35,0	—
Гдовский сла- нец	40,0	6 470	4,7	9,3	14,4	3,4	23,0	5,5	39,4	—
Кендерлык- ский сланец	50,0	4 250	3,3	39,6	8,7	9,7	10,1	—	28,5	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Битумный уголь, Солнечная сторона (Юта)	84,0	7 955	1,1	5,2	4,9	8,7	25,8	8,3	46,0	—
Коричневый лигнит (Калифорн.)	21,0	5 995	0,3	28,4	5,8	8,5	25,0	10,0	21,1	—
Нефтеосн. песок (Атабаска)	6,0	9 227	4,0	14,9	11,0	4,5	23,0	21,4	22,2	1,8
Массивный сланец (Австралия)	32,0	10 989	1,0	3,6	13,0	4,9	7,0	27,0	33,5	—
Массивный сланец (Шотландия)	20,0	5 619	3,2	35,1	8,0	2,9	26,8	9,9	11,3	2,8
Массивный сланец Гранд Вали (Колорадо)	27,0	7 190	1,6	14,9	7,7	5,6	35,4	15,5	17,7	1,6
Коксующийся Де-Бек (Колорадо)	40,0	7 621	3,7	15,7	9,3	6,3	32,8	14,2	18,0	—
Волнисто-массивный Де-Бек (Колорадо)	35,0	7 117	2,1	13,3	7,6	6,3	38,4	12,5	20,6	1,3
Коричневый сланец (Невада)	35,0	7 285	14,9	11,7	7,1	3,7	30,1	13,1	16,5	2,9
Солдатская вершина (Юта)	—	8 218	8,9	10,7	9,5	3,9	31,7	15,3	20,0	0,0

Швельгазы Кашпирского, Обще-Сыртовского, Ундоровского и Захарьевского месторождений характеризуются необычайно большим содержанием сероводорода и значительным содержанием углекислоты. Эти компоненты составляют до 50% и более всего объема газа. Швельгаз сланцев Гдовского, Веймарнского, Чудовского и Кендерлыкского месторождений отличается очень высоким содержанием непредельных углеводородов, чего не встречается в других сланцах. По содержанию CO, CO₂ и CH₄ этот газ также далеко отстоит от газов других сланцев и многих бурых углей и приближается к таковым каменного угля. Здесь же следует отметить несколько повышенное содержание водорода в сланцевых швельгазах.

II. Швельгазы из сланцев.

Из цифр, приведённых в таблице № 2 и относящихся к газам из сланцев, очевидно большое их разнообразие. Это последнее создаёт затруднения для сравнительной характеристики сланцевых швельгазов. Подобная работа под силу только международному сотрудничеству исследователей при условии строгой унификации методов получения газов. Поэтому приходится ограничиться приведением некоторых опубликованных данных.

Так, известно²⁾, что наиболее богатые шотландские сланцы дают при перегонке в ретортах с внешним обогревом газы состава, указанного в таблице № 3.

Таблица № 3.

Состав газа из шотландского сланца, полученного в ретортах различных систем (в объёмн. % %).

Наименование компонентов	Реторта Юнга и Бейльби тип. Гермэнда (проф. Фостер)	Реторта Гендерсона обр. 1873 г.	Новая реторта Гендерсона обр. 1901 г.	Реторта Брайсона
Углекислота и H ₂ S	20,70	18,00	26,00	22,08
Ольфины	1,60	5,00	1,20	1,38
Кислород	3,60	2,00	1,00	1,18
Окись углерода	1,15	0,00	7,80	9,77
Метан	8,65	38,40	9,20	3,70
Водород	21,68	28,70	38,60	55,56
Азот	42,62	7,90	16,20	6,33
	100,00	100,00	100,00	100,00

В последнем столбце таблицы бросается в глаза значительное количество окиси углерода и особенно водорода. Это обстоятельство объясняется вдуванием перегретого пара в реторту, что создаёт возможность образования водяного газа.

Имеются данные, что при переработке манчжурских сланцев на так называемых фушунских генераторах получают газы состава:

CO ₂	—	12,5	% объёмн.
O ₂	—	0,2	„
CO	—	0,6	„
H ₂	—	15,0	„
N ₂	—	71,0	„

Такой бедный состав газа обусловлен с одной стороны режимом разложения сланцев в генераторе, а с другой — разбавлением теплоносителем, который по существу своему представляет дымовой газ, входящий в камеру швелования из нижней камеры генератора.

И. П. Нихамов³⁾ исследовал газы, полученные им из различных сланцев СССР, перегонкой последних в железной реторте, погружаемой в свинцовую баню. Особенностью метода являлось то, что навеска сланца не постепенно доводилась до конечной температуры швелования, а вводилась в заранее заданную температуру, при которой и выдерживалась в течение 1,5 часов.

Полученные данные следующим образом характеризуют газы сернистых сланцев, выделяющиеся при 450° С.

Таблица № 4.

Сланцы % объём н.	Кашпирские	Обще-Сыртовские
H ₂ S	41,3	28,9
CO ₂	19,7	29,8
C _n H _m	3,5	2,2
CO	8,4	4,8
H ₂	18,0	18,4
CH ₄	14,5	12,6

В этих же условиях был получен газ из малосернистого веймарнского сланца (см. таб. № 5).

Опыты цитируемого автора имеют большое значение для освещения влияния температуры на состав и выходы газов из различных сланцев, к чему мы своевременно вернёмся.

Я. И. Хисиным⁴⁾ проведена большая работа по изучению состава швельгазов горючих сланцев с чётко определённой методикой. Перегонка сланца (100 г) проводилась в лабораторной алюминиевой реторте Фишера, при обычном давлении, с одинаковой для всех образцов сланца скоростью подъёма температуры:

Время в минутах 5 10 15 20 25 30 35 40 45
 Температ. в °С 100 180 250 300 350 380 410 440 450

После указанного подъёма температуру выдерживали при 450°С до конца газовыделения, которое обычно наступало через 10—15 минут после окончания выделения смолы.

Таблица № 5.

Составные части	В % по объёму	В граммах на 1 кг/сл.
H ₂ S	20,4	7,32
CO ₂	19,8	8,99
C _n H _m	7,0	2,03
CO	13,4	3,35
H ₂	18,0	0,37
CH ₄	19,0	3,15

Основные данные по сернистым и малосернистым гдовским сланцам приведены в таблицах № 6 и № 7.

Таблица № 6.

Сернистые сланцы	Состав газов в объёмн. %						
	CO ₂	H ₂ S	C _n H _m	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	N ₂
Обще-Сырт. рядовой	34,74	28,80	1,08	12,22	6,41	11,49	5,26
Кацпирский	32,25	21,85	1,14	12,04	11,81	12,34	8,56
Ундоровский ряд. Захарьевский рядовой	34,37	17,47	1,10	14,55	15,35	16,75	0,41
Буинский I пласт	36,78	17,03	0,66	18,05	9,74	16,84	0,90
Буинский III пласт	43,14	12,82	1,42	11,80	15,42	12,83	2,57
	30,66	21,48	0,59	15,33	15,47	11,63	4,84

Таблица № 7.

Гдовские сланцы	Состав газов в объёмн. %						
	CO ₂	H ₂ S	C _n H _m	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	N ₂
I пласт	26,39	9,13	2,22	13,99	2,14	40,74	5,33
II пласт	23,14	11,15	4,29	19,77	6,93	30,87	3,85
III пласт	27,96	11,84	4,95	14,54	5,60	33,14	1,97

Следует отметить, что для газов гдовских сланцев несколько необычным является содержание H_2S и CO_2 . Обычно этих газов бывает меньше. И, наконец, очень низкое содержание непредельных углеводородов требует ещё объяснений.

Как видно из изложенного, данные о составе швельгазов из сланцев в основном представлены лабораторными опытами швелевания. В СССР разработана и осуществлена опытно-заводская и заводская технология швелевания как кашпирских, так и гдовских сланцев, тем не менее не удалось найти опубликованных анализов газов заводского швелевания кашпирских сланцев.

С этой стороны представляет интерес неоднократно исследованный газ швелевания гдовского сланца в тоннельной печи, тем более что данные удовлетворительно согласуются с таковыми для низкотемпературного газа эстонского сланца, генетически родственного гдовскому. Этот газ был получен в ретортах „Eesti Patendi A/S“

Таблица № 8

Кукерситные сланцы	Состав газа в объёмн. %							
	CO_2	H_2S	C_nH_m	CO	H_2	C_nH_{2n+2}	N_2	O_2
Гдовские сланцы при швелевании в тонн. печи	9,3	4,7	14,4	3,4	23,3	44,9	—	—
Эстонские сланцы при швелевании в ретортах „Eesti Patendi A/S“	20,9		15,0	4,5	14,7	33,9	2,0	0,2

III. Влияние температуры на состав газа и генезис его компонентов.

Ознакомившись с составом встречающихся швельгазов из горючих сланцев, можно отметить наиболее важные факторы, оказывающие влияние на состав и выходы швельгазов.

Швельгазы следует рассматривать, как один из продуктов деструкции органического вещества топлива при воздействии на него теплоты в процессе швелования.

Отсюда становится ясным, что главным фактором, влияющим на состав и выходы газов швелования, является температура процесса.

Приводимая кривая, заимствованная из работы П. Когермана⁵⁾, наглядно показывает, что, начиная с 250°C , увеличение температуры вызывает резкое увеличение выходов швельгаза. С точки зрения относительного влияния температуры на выход и состав газа представляет ценность работа Нихамова³⁾.

Несомненно, что повышение температуры перегонки вызывает повышение выходов газа.

В аппарате перегонки, продукты швелования, полученные в виде паров жидких углеводородов и тяжёлых углеводородных газов, тем легче могут претерпеть вторичные и последующие, упрощающие молекулу, изменения, — чем выше температура перегонки. Конечными продуктами превращения углеводородов при высокой температуре являются CH_4 и H_2 . Так как органическое вещество сланцев не является чисто углеводородным материалом, то и в газовой фазе продуктов швелования постоянными компонентами являются CO_2 , CO , H_2S , C_nH_m , O_2 и N_2 .

Повышение температуры перегонки сланца приводит, в конце концов, к такому состоянию, когда глубина термического распада очень велика и исключает возможность получения таких относительно высоко-молекулярных газов, как этан, пропан, бутан или даже бутиден, пропилен и этилен, несмотря на их большую термическую стойкость сравнительно с предельными углеводородами.

Если эти газы и не будут разложены до конца, то их выход снизится до практически ничтожных величин. Таким образом, если мы

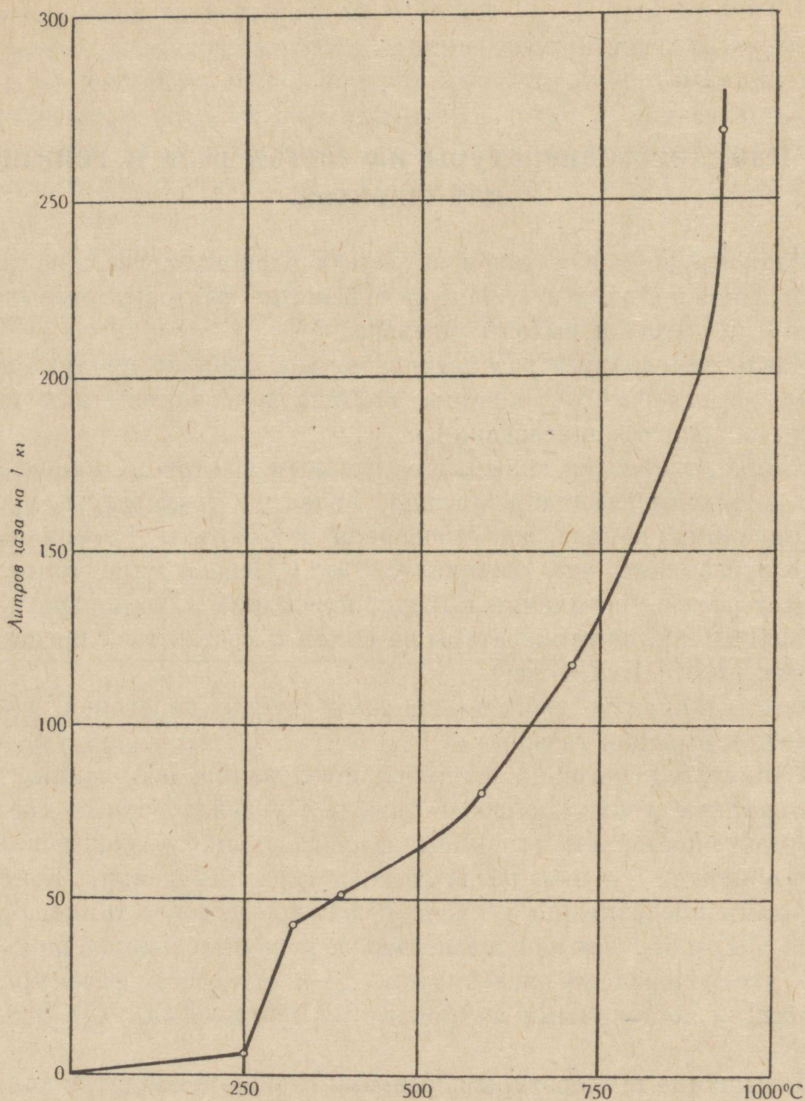


Рис. 1.

ранее допускали постоянство качественного состава газов, то это относится только к условиям швелования, т. е. к довольно узкому интервалу температур 400—650° термического разложения топлив.

Влияние температуры на выходы газов при термическом разложении топлив обладает более строгой закономерностью, и выход их всегда более или менее пропорционален температуре процесса независимо от того, ведётся ли процесс в зонах битуминизации, швелевания или коксования.

Так, данные для сернистых сланцев показывают следующее возрастание газовыделения от температуры:

Таблица № 9.

Температура швелевания в °С	Для кашпирского сланца выход газа в литрах на 1 кг сланца	Для обще-сыртовского сланца выход газа в литрах на 1 кг сланца
250	0,36	0,03
300	1,64	0,99
350	6,10	6,13
400	19,60	27,40
450	27,60	36,60
500	38,40	39,60
550	44,60	42,00
600	46,00	50,60

Такова же закономерность и для швельгазов, полученных из сланцев Ленинградской области.

Таблица № 10.

Температура швелевания в °С	Для веймарнского сланца выход газа в литрах на 1 кг сланца	Для гдовского сланца выход газа в литрах на 1 кг сланца ⁴⁾
250	0,42	—
300	0,88	—
350	4,73	—
400	9,40	—
450	23,00	39,60
500	39,00	—
550	46,00	63,10
600	48,00	—

Кривые для трёх сланцевых швельгазов полностью отражают общую закономерность, состоящую в увеличении газовыделения при повышении температуры перегонки.

Следует ещё отметить, что скачок к наиболее активному газо-выделению у сернистых сланцев наступает раньше, чем у ленинградских сланцев, и отличается для первых температурой 400°C , тогда как для вторых — 450°C . Это ещё раз подтверждает соображение о меньшей термической устойчивости керогена сернистых сланцев.

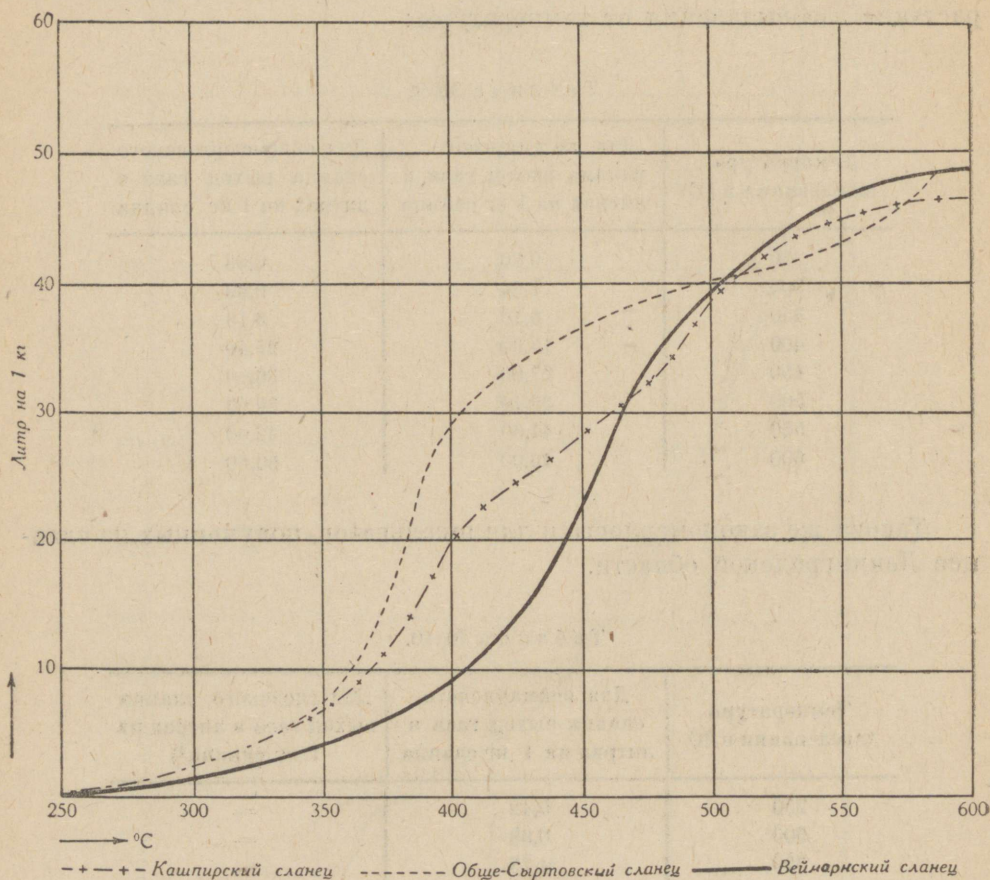


Рис. 2.

Влияние температуры перегонки на свойства швельгазов видно из работы Фриче, который следующим образом характеризует швельгазы, полученные при перегонке ломбергского угля при различных температурах.

Количество H_2S , CO_2 , C_nH_m и N_2 убывает по мере повышения температуры; количество CO в этих условиях растёт очень незна-

Таблица № 11.

Конечная температура °С	425	450	475	500	525	550	575
Выход газа л/кг.	10,5	15,0	29,0	40,7	53,0	67,0	72,0
Найденное							
высш. Q	8 100	10 680	11 300	11 290	9 730	9 040	8 450
Вычисленное Q	7 020	9 020	9 260	9 220	8 970	8 200	7 895
H ₂ S проц.	8,6	7,3	6,6	5,9	5,1	4,4	4,2
CO ₂ "	16,4	11,9	8,2	8,8	6,6	7,0	7,3
C _n H _m "	8,9	9,7	8,0	6,8	6,0	5,2	4,0
CO "	7,1	6,8	5,8	5,2	5,0	6,2	6,9
H ₂ "	4,0	5,3	7,3	10,0	13,2	16,7	18,2
N ₂ "	11,3	7,2	5,5	4,2	3,6	3,1	3,0
CH ₄ и гомологи	40,7	51,8	58,6	61,1	60,5	57,4	55,5

чительно — так, что в процентном выражении рост даже незаметен и определяется только взаимоотношением состава и выхода газа.

Количество метана по мере повышения t от 425° до 525° увеличивается в 1,5 раза даже в смысле концентрации. Особенно быстро возрастает количество водорода в 4,5 раза. Для швельгазов из горючих сланцев имеем следующие данные (см. табл. №№ 12—15):

Таблица № 12.

Состав газа кашпирского сланца.

Темп. опыта в °С	Состав газа в объёмных %						Состав газа в г на 1 кг слан.					
	H ₂ S	CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ S	CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄
250	0	93,0	0	0	7,0	0	0	0,65	0	0	0,002	0
300	6,8	86,8	0	0	4,2	0	0,17	2,81	0	0	0,006	0
350	24,0	67,0	0	0,9	8,1	0	0,23	8,08	0	0,06	0,044	0
400	48,3	21,9	5,0	9,4	10,0	5,5	14,56	8,48	1,23	1,23	0,176	0,77
450	41,3	19,7	3,5	8,4	18,0	14,5	17,53	10,75	1,22	2,90	0,450	2,87
500	39,2	18,0	5,7	6,9	18,6	19,1	23,15	13,66	2,76	3,31	0,640	5,25
550	36,4	17,1	4,2	5,9	20,4	23,8	24,96	15,08	2,36	3,29	0,820	7,60
600	27,8	14,7	4,0	2,5	26,3	25,8	19,67	13,35	2,90	1,48	1,09	8,41

Аналогичную картину изменений можно наблюдать и для газов, полученных из горючих сланцев Общего Сырта.

Данные, помещённые в таблицах №№ 12, 13 и 14, получены И. П. Нихамовым в лабораторной стальной реторте с загрузкой в 50 г сланца.

Таблица № 13.

Состав газа обще-сыртовского сланца.

Темп. опыта в °C	Состав газа в объёмных %						Состав газа в г на 1 кг сланца					
	H ₂ S	CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ S	CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄
250	0	100,0	0	0	0	0	0	0,07	0	0	0	0
300	19,5	60,7	0	0	3,6	5,6	0,29	1,30	0	0	0,003	0,03
350	21,0	51,0	0	2,0	10,3	12,4	1,98	6,19	0	0,15	0,057	0,54
400	41,1	35,1	1,8	3,7	14,2	12,1	17,31	19,02	0,62	1,26	0,35	2,37
450	28,9	29,8	2,2	4,8	18,4	12,6	16,27	21,57	1,02	2,20	0,60	3,30
500	25,2	21,7	4,6	4,9	20,9	17,8	15,35	16,38	2,29	2,43	0,74	5,05
550	24,6	21,7	3,9	4,8	25,4	22,2	15,88	17,51	2,07	2,52	0,96	6,68
600	18,2	20,9	3,7	4,5	34,4	17,7	20,89	20,89	2,36	2,85	1,57	6,42

Таблица № 14.

Состав газа веймарского сланца.

Темп. в °C	Состав газа в объёмных %						Состав газа в г на 1 кг сланца					
	H ₂ S	CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ S	CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄
250	0	80,0	0	0	2,2	0	0	0,67	0	0	0,008	0
300	3,6	65,5	0	5,0	8,7	10,8	0,05	1,15	0	0,05	0,007	0,064
350	15,0	55,4	0	10,2	5,2	13,7	1,09	5,18	0	0,60	0,022	0,465
400	36,3	21,8	6,7	20,3	10,1	17,1	5,24	4,05	0,79	2,39	0,085	1,150
450	20,4	19,8	7,0	13,4	18,0	19,0	7,32	8,99	2,03	3,35	0,372	3,150
500	14,3	17,8	10,0	5,4	22,0	35,0	8,58	13,72	4,91	2,77	0,772	9,784
550	13,8	15,1	9,8	7,1	19,5	37,3	9,76	13,74	5,67	4,09	0,807	12,300
600	12,2	14,7	8,5	8,5	13,8	43,9	9,01	13,95	5,17	4,12	0,590	15,103

П. Когерман^{б)} даёт следующие цифры состава газов из кукоерситных сланцев при перегонке их в стеклянных и кварцевых трубках:

Таблица № 15.

Темп. в °C	Процентный состав газа							
	H ₂ S	CO ₂	C _n H _m	CO	C _n H _{2n+2}	H ₂	N ₂	O ₂
500	—	22,5	28,2	9,3	34,0	4,2	1,8	Воздух исключён
600	2,1	19,6	24,8	11,2	26,6	10,8	7,8	
700	2,2	15,6	22,0	12,5	19,6	22,9	5,2	
900	—	7,4	20,2	16,4	12,9	33,0	9,1	

Из приведённых данных, как для углей, так и для сланцев, очевидна основная закономерность, заключающаяся в том, что при переходе от более низкой к более высокой температуре швелования газы меняют свой состав так, что превалирующее по количеству положение, занимаемое кислыми газами (H_2S и CO_2) при низких температурах, по мере повышения последних, переходит к газам разложения углеводородов, т. е. H_2 и CH_4 . Окись углерода также растёт, по мере повышения температуры, повидимому в результате разложения нестойких кислородных соединений керогена.

Количество непредельных углеводородов возрастает в узком интервале температур от 400 до 500°С.

Сероводород и углекислота занимают громадный объём в газах швелования горючих сланцев, особенно в первую фазу термического разложения. Это вполне согласуется с теорией термического разложения, так как условия низких температур порядка 300°С достаточны для раскисления керогена, и этот этап можно охарактеризовать, как этап восстановления керогена сланца.

В самом деле, при t° порядка 250—350°С основными продуктами разложения являются: водяные пары, CO_2 и затем H_2S , т. е. происходит дегидратация, дезоксидация органической массы, за счёт разрушения органических кислот и др. кислородных соединений, а начиная с 300° — взаимодействие водорода керогена с серой минеральных включений сланца с образованием H_2S . Не следует думать, что эти реакции до конца проходят в пределах температур 250—350°С, — наоборот, H_2S выделяется в наибольшей степени при 400°С, но низкие температуры, подготавливая углеводородную часть керогена к последующему разложению, не являются достаточными для крекирования органической массы до газовых молекул, поэтому в пределах рассматриваемых температур наблюдаются лишь реакции выделения CO_2 и H_2S .

Большие количества H_2S и CO_2 в газах швелования сланцев обуславливаются значительным содержанием серы и возможностью разрушения органических сернистых и кислородных соединений, а также карбонатных пород в исходном веществе сланца.

В таблице № 16 для сравнения приведены средние цифры суммы этих компонентов, встречающихся в швельгазах.

Таким образом в газах швелования сланцев H_2S и CO_2 составляют половину объёма газа. В газах бурых углей эта сумма не превышает половины, а у газов каменных углей она не бывает более 15% по объёму.

Таблица № 16.

Исходный материал	Сумма % % H ₂ S и CO ₂ , при температуре швелования в °C	
	450° C	500° C
Кашпирский сланец	61,0	57,2
Обще-Сыртовский сланец	58,7	46,9
Веймарский сланец	40,2	32,1
Бурые угли	не более 50,0	
Каменные угли	не более 15,0	

Сланцевые швелгазы, как никакие другие, богаты сероводородом. Это особенно характерно для сланцев Поволжья. Такое значительное содержание сероводорода приводит к необходимости разработки специальных методов очистки газа, с последующим выделением серы.

Принято считать, что баланс распределения серы в продуктах швелования примерно следующий:

Таблица № 17.

Исходный материал	В полу-коксе	В смоле	В газе
Для кашпирских сланцев	25 %	25 %	50 %
Для эстонских сланцев	44 %	19 %	37 %

Таким образом волжские сланцевые швелгазы изобилуют H₂S не только в результате богатства серой материнского вещества, но и потому, что половина серы переходит в газовую фазу.

Следует отметить, что углекислый газ обязан своим образованием не только разрушению кислородных соединений керогена, но и разложению карбонатов минеральной части сланца, так как замечено, что сланец, предварительно обработанный соляной кислотой, т. е. у которого разрушены карбонаты, при швеловании выделяет несколько меньше углекислого газа.

Непределённые углеводороды выделяются из всех сланцев при температуре швелования 400°. Наибольшей интенсивности образование непределённых достигает при 500°С. При коксовании сланцев даже при 1000°С можно встретить незначительные количества непределённых в газах, но следует считать, что уже при температурах от 600°С и выше непределённые углеводороды в газах занимают незначительный и всё уменьшающийся объём.

Анализы сланцевых газов при типичных температурах швелования, т. е. 500—550°С, показывают, что этилен занимает совсем незначительную часть промытого маслом швелгаза, тогда как вся остальная часть непределённых представлена бутиленами и пропиленом.

Арнольд⁶⁾ определял состав непределённых в швелгазе из ломбергского угля путём бромирования и последующего разделения бромпроизводных разгонкой их с водяным паром. При этом автор получил следующий состав непределённых в процентах:

этилена	—	57,2 %
пропилена	—	24,5 %
бутиленов	—	14,2 %
амиленов	—	4,1 %
		<hr/>
		100,0 %

Разделение непределённых швелгаза гдовского сланца, сделанное сернокислотным методом по Добрянскому, показывает следующее их соотношение:

бутиленов	—	66,90 %
пропилена	—	28,70 %
этилена	—	4,40 %
		<hr/>
		100,0 %

Изучение состава непределённых в швелгазах горючих сланцев является благодарной задачей, так как позволит найти рациональные пути использования этого ценного химического сырья. Если в швелгазах сланцев Поволжья сумма непределённых углеводородов не превышает 6% (по объёму), то в швелгазах гдовских сланцев, полученных в тоннельной печи, сумма непределённых углеводородов представлена 14,4% об. При условии очистки газа от балласта ($H_2S + CO_2$) и при пересчёте содержания непределённых в газе в весовые %, содержание последних в швелгазе гдовского сланца повышается до 30—33% (вес), т. е. одна треть газа представлена непределёнными углеводородами.

Это настолько большая цифра, что она обязывает найти способы рациональной утилизации непредельных для переработки их в полимер-бензин, или для получения производных различного химического состава.

Окись углерода начинает выделяться при температурах швелевания 300—350° С, т. е. при температурах, достаточных для разрушения нейтральных карбонилсодержащих соединений керогена. Наибольшая скорость образования окиси углерода наблюдается при температурах 400—500° С, после чего наступает замедление. Количество выделяемой окиси углерода (по весу), в пределах температур швелевания, неизменно возрастает. Следует заметить, что при дальнейшем повышении температуры при ведении процесса коксования, начиная с 600° С до 900° С, количество окиси углерода сильно возрастает по мере повышения температуры и достигает максимума при температуре около 900° С. В этом случае окись углерода образуется не за счёт разрушения карбонилсодержащих соединений керогена, как было указано выше, а представляет собой продукт восстановления углекислого газа в условиях активного катализа в присутствии кокса. Надо полагать, что этот восстановительный процесс начинает активно развиваться уже при 500° С, а при 900° С достигает такой глубины, что CO_2 восстанавливается нацело до CO , — при этом соотношение между $\frac{\text{CO}}{\text{H}_2} \approx 2$, т. е. близко к составу водяного газа, что может иметь практическое значение. Сероводород же разрушается до S , причём последняя связывается с зольными элементами.

Следует отметить, что содержание окиси углерода для швельгазов ленинградских сланцев вдвое выше, нежели у кашпирских, и в 4 раза выше, чем у обще-сыртовских. Это обстоятельство следует отнести за счёт разницы в строении исходного керогена.

Кислород. Обычно в литературе приводятся анализы газов, пересчитанных на безвоздушный газ. Практически, в незначительной доле, кислород всегда присутствует в сланцевых швельгазах. Так, в процессе швелевания из сланца может выделяться кислород, оклюдированный сланцем. При загрузке сланца в аппарат швелевания всегда остаётся свободный объём, заполненный воздухом, и, наконец, возможен некоторый подсос воздуха из внешней среды. Следует однако заметить, что баланс кислорода и азота, типичный для воздуха, не сходится для кислорода и азота, получаемых в результате анализа швельгазов. Это происходит вследствие способности

органической массы окисляться даже молекулярным кислородом уже при температурах, незначительно превышающих 100°C .

Водород присутствует в швельгазах горючих сланцев на всём протяжении температур швелования. Выход водорода растёт соответственно углублению процесса, что можно проследить на данных приводимой ниже таблицы.

Таблица № 18.

Температура швелования в $^{\circ}\text{C}$	Выход водорода в объёмн. % % от швельгаза		
	Веймарнский сланец	Кашпирский сланец	Обще-Сыртковский сланец
250	2,0	7,0	0
300	8,7	4,2	3,6
350	5,2	8,1	10,3
400	10,1	10,0	14,2
450	18,0	18,0	18,4
500	22,0	18,6	20,9
550	19,5	20,4	25,4
600	13,8	26,3	34,4

Обращает на себя внимание высокий % выхода водорода, который напр. для температуры 550°C колеблется от 20 до 25 %.

Волжские сланцы выделяют несколько больше водорода, нежели сланцы ленинградской области, что вполне согласуется с положением о меньшей термической устойчивости органической массы этих сланцев.

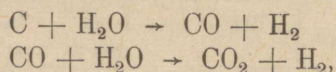
Характерной особенностью является выделение водорода при относительно низких температурах, каковыми являются 250—300 $^{\circ}\text{C}$.

Считается за правило, что при переходе от молодых топлив к более старым, как напр. от дров к торфу, бурому углю и каменному углю, температура выделения водорода повышается, и одновременно увеличивается количество выделяющегося водорода. Из данных, приведённых выше, очевидно, что горючие сланцы составляют исключение, так как содержание водорода в газах горючих сланцев столь же велико, как и в каменных углях, причём водород выделяется также легко, как из древесины.

Количество водорода в швельгазе может быть повышено за счёт дальнейшего воздействия температуры на швелькокс (полукокс), так как известно, что, если задержать отшвелёванный сланец в зоне нагрева, то ещё в течение значительного времени выделение водорода

продолжается. Начало низкотемпературного выделения водорода из горючего сланца трудно объяснимо, но находит своё подтверждение при швелевании многих бурых углей и других топлив. Трудно предположить, чтобы при столь низких температурах происходило дегидрирование углеводородных цепей⁷⁾, хотя бы при наличии каталитического воздействия золы и стенок аппарата швелевания.

Может быть, здесь имеют место реакции воды с углем и окисью углерода, дающие водород:



тем более что CO_2 и CO , подобно H_2 , присутствуют в швельгазах горючих сланцев, начиная с самых низких температур (250—350°).

Возможно также, что здесь имеют место реакции распада сероводорода, выделяющегося из сланца в этих условиях. Этот путь реакций низкотемпературного получения водорода наиболее реален, при наличии восстановительного воздействия щёлочноземельных металлов золы, которые, одновременно с выделением водорода, связывают серу в соответствующие сульфиды.

Опытом подтверждена зависимость, указывающая, что чем выше количество минеральной части сланца, тем больше содержание водорода в его газах швелевания.

Таблица № 19.

Сланец	Обще-сыртов. I пл.	Обще-сыртов. рядов.	Кашпир. „бис“ I пл.	Кашпир. рядов.	Ундор. рядов.	Буинск. I пл.	Буинск. III пласт
Зола в %	35,86	40,60	58,45	63,36	66,49	68,07	68,77
Водород в газе в %	3,00	6,41	9,01	11,81	15,35	15,42	15,47

Правдоподобность высказанных выше заключений проверена специальным опытом⁴⁾, когда из сланцев перед швелеванием удаляли карбонаты щёлочноземельных металлов и часть железа обработкой HCl . Полученные данные показывают повышенное содержание в газах сероводорода и пониженное — водорода (см. таб. № 20).

Метан присутствует в сланцевых швельгазах, начиная с 300° С. Процентное содержание его в газе увеличивается с повышением температуры швелевания. Выделение метана соответствует времени смолообразования, и сам метан не является первичным продуктом тер-

Таблица № 20.

Сланцы	Водород в %		Сероводород в %	
	До обработки	После обработки	До обработки	После обработки
Гдов. III пласт	3,60	1,55	11,84	16,45
Обще-сырт. I пром. пл.	3,00	2,33	39,00	40,81
Кашпир. „бис“ I пл. . . .	9,03	6,84	26,17	39,83

мического разложения органической части сланца, а представляет собой продукт вторичного и последующего разложения углеводородов, полученных в свою очередь при распаде керогена. Такими же вторичными продуктами являются сопутствующие метану более высокомолекулярные гомологи.

Азот в газах швелевания горючих сланцев не играет значительной роли, если не считать азота, подсосанного из воздуха. В сланцах СССР азот встречается в различных количествах, от 0,1—0,2% для сланцев ЭССР и гдовских, до 1,42—1,439% — в уральских сланцах. В перерабатываемых в настоящее время сланцах СССР, т. е. гдовских, эстонских и кашпирских, азот не имеет практического значения. Между тем, напр. в шотландских сланцах содержание азота достигает 3,03%, и значительная часть переходит в аммиак. Такое высокое содержание аммиака повело к утилизации его в виде сульфата аммония и представляет одну из основных доходных статей Шотландской сланцевой промышленности. О балансе азота при полукоксовании и коксовании топлив существуют самые разноречивые данные. Трудность выяснения заключается в наличии азота из воздуха, находящегося в аппарате швелевания или в оклюдированном виде в самом топливе.

Эрдман¹⁾ установил баланс для богатого азотом бурого угля из Биттерфельда. Распределение азота в продуктах швелевания оказалось следующим:

в швелевой воде	1,89 %
в смоле	5,58 „
в полукоксе	32,43 „
в газе	65,63 „
	<hr/>
	105,53 %

Избыток сверх 100% очевидно относится за счёт присоса азота извне.

Глуд и Брейер¹⁾ нашли, что для газового угля с 1,86% азота, 2,5% воды и 0,27% золы, баланс азота будет:

в швелькоксе	66,1 %
в аммиаке	1,8 „
в пиридине	0,4 „
в смоле	4,4 „
своб. азота в газе	10,8 „
	<hr/>
	83,5 %

Недостаток азота объясняется неточностью анализа по Кьельдалю.

Для горючих сланцев имеются следующие данные о балансе азота:

в швелевой воде	39,6 %
в смоле	25,1 „
в полукоксе	28,4 „
в газе	6,9 „

Данные высчитаны для богатого куска Шотландского сланца из Броксборнского пласта.

Вопрос о том, выделяется ли азот топлив при швелевании в виде элементарного азота, является спорным, но ряд опытных данных подтверждает такую возможность.

IV. Влияние скорости швелевания, величины куска и других факторов на газовыделение.

Выше подробно разобрано влияние температурного фактора на выход и качественный состав швельгаза, но существует ряд других факторов, как, например, скорость прогревания, скорость швелевания, форма аппарата, высота слоя топлива, величина куска и т. д. Эти факторы влияют на результат швелевания вообще, но если рассматривать их влияние с точки зрения только газовыделения, то очевидно, что газообразование обратно пропорционально скорости перегонки, хотя возрастание количества выделяющегося швельгаза и не соответствует падению скорости перегонки, что видно из приводимых ниже цифр⁴⁾ в таблице № 21.

Таблица № 21.

Кашпирский сланец рядовой.

	Скорость перегонки в минутах				
	75	90	120	150	180
Выход газа в мл = см ³ на 100 г сланца	4 500	4 500	4 750	5 000	5 250

Данные Фриче о влиянии скорости нагрева на выход газа из углей также подтверждают высказанное положение:

Таблица № 22.

	Скорость нагрева в минуту	
	2,5 ⁰	10,0 ⁰
Выход газа в л.	71,5	67,0
H ₂ в %	18,4	16,7
C _n H _m в %	4,2	5,2

Конструкция аппарата и порядок эвакуации продуктов швелевания несомненно оказывают влияние на количество и состав газов швелевания. Очевидно, что, если пары смолы и углеводородные газы в процессе эвакуации ещё значительное время будут соприкасаться с нагретыми внутренними поверхностями аппарата, то последнее обстоятельство будет способствовать вторичным изменениям паров и газов. Эти изменения представляют собой реакции крекинга, т. е. распада, приводящего к усилению газообразования и увеличению, главным образом, водородной и метановой части газов.

Правда, в этих же условиях, параллельно реакциям распада, имеют место и реакции уплотнения за счёт полимеризации и конденсации, но эти процессы не имеют прямого отношения к газам.

Такой аппарат как тоннельная печь, где пары смолы и газы прежде чем они эвакуируются в конденсационную систему, должны несколько раз пройти через горячие вентиляторы и трубы калорифера, нагретые до температуры более высокой, чем температура образования этих продуктов, — такой аппарат, очевидно, приводит к глубокому распаду швелевых продуктов и к увеличению количества газов. В ретортных же печах влияние формы аппарата на вторичные реакции распада будет значительно меньше, так как продукты швелевания отдают своё тепло вышележащим слоям топлива и охлаждаются в значительной мере уже в верхней части аппарата швелевания, перед эвакуацией.

Высота слоя топлива и величина его куска также влияют на величину и состав газовой фазы. Имеется множество конструкций швелееппаратов для швелевания различных фракций кускового сланца от пыли до кусков величиной в 200—300 мм.

Очевидно, что в случае недостаточного прогрева и быстрой выгрузки куска из печи может иметь место недостаточное швелевание в центре крупного куска, и это обстоятельство быстро скажется на количестве и качестве швелгаза, а именно уменьшит выход газа и увеличит относительное содержание компонентов, свойственных данной степени разложения.

В практических условиях влияние высоты слоя и величины куска сводится качественно к одному и тому же, а именно к созданию активной катализирующей поверхности для последующих изменений летучих частей, выделяющихся из сланца. Так, в какой-то точке куска, в результате нарастания достаточной для разложения температуры, происходит образование летучих частей. Образовавшиеся летучие должны пройти до периферии куска и между кусками топлива до вывода

из аппарата. При этом путь от точки образования к периферии будет идти через зоны всё повышающейся температуры. Влияние температуры, более высокой, нежели температура образования, в условиях тесного контакта с активными углеродистыми поверхностями, несомненно должно привести к реакциям крекинга летучих, при одновременном отложении углерода на контактных поверхностях. В результате этих явлений газообразование увеличивается.

V. Характеристика заводских швельгазов из тоннельной печи.

В заключение характеристики сланцевых швельгазов приводим состав швельгаза из гдовских сланцев, полученного в тоннельной печи Лен. ВНИГИ.

Таблица № 23.

Наименование газа	Выход в м ³ на 1 т рабочего сланца	Объёмные проценты							
		H ₂ S	CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	C ₂ H ₆	CH ₄	N ₂
Рабочий	54,9	3,4	11,7	10,5	1,4	16,4	4,0	28,7	24,3
Пересчит.	40,0	4,7	9,5	14,4	3,2	23,3	5,5	39,4	—
		Теплотворная способность							
		Высшая кал.		Низшая кал.					
Рабочий		6 470		6 240					
Пересчитанный		9 670		8 620					

Таблица № 24.

Полная характеристика швельгаза из гдовского сланца, полученного в тоннельной печи Лен. ВНИГИ.

№№ пп	Средн. су- точн. проба за число	Объёмные проценты									
		H ₂ S и CO ₂	C ₄ H ₈	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	20/IV	28,77	7,49	3,20	0,50	5,21	13,35	21,90	9,78	3,34	1,78
2	19/IV	27,83	8,68	1,99	1,99	7,69	0,00	28,19	8,82	2,63	0,84
3	21/IV	27,18	9,67	2,59	1,01	3,75	6,87	27,45	7,16	3,09	1,83
		Q выше									
		C ₅ и выше	N ₂	По Юнкер. в пере- счёте на сухой газ		По расчёту на сухой газ					
		13	14	15		16					
		0,54	4,14	8 218 кал		8 986 кал					
		1,27	10,07	—		—					
		0,68	8,75	—		—					

В 1939 году удалось произвести полный анализ швельгаза тоннельной печи. Анализ производился по Гемпелю, причём непредельные углеводороды разделялись сернокислотным методом по А. Ф. Добрянскому, а предельные углеводороды разгонялись в аппарате Подбильняка.

Результаты анализов приводятся в таблице № 24 для газа, пересчитанного на безвоздушный.

VI. Очистка газа.

1. Физические методы.

Бензиносодержание газа швелевания доходит до 400 г на 1 м³ газа. Это количество лёгких погонов смолы обычно называют газовым бензином. Сконденсировать в воздушных и водяных холодильниках газовый бензин не удаётся. Улавливание производится в специальных аппаратах-абсорберах, причём сорбентами бывают различные масла, как нефтяные (соляровое), так и фракции сланцевой смолы, обладающие очень низкой упругостью пара. Кроме того, в качестве сорбента часто применяют активированный уголь.

Переходя к вопросам очистки газа, следует упомянуть, что газ несёт в себе не только лёгкие погоны смолы, но и твёрдые частицы — пыль. В ряде газовых производств процесс газоочистки от пыли является чрезвычайно важным и требующим специального оборудования и обслуживания. Это, главным образом, относится к тем производствам, где приходится иметь дело с сухими газами, например, с газами от сжигания серного колчедана в печах Герисгоффа при производстве серной кислоты, и даже при газификации топлив в генераторах и печах.

Для выделения пыли из газов разработаны довольно многочисленные методы, которые коротко можно свести в следующие группы:

1. Пыльные камеры. Принцип устройства камерных пылеуловителей заключается в том, что газ способен нести с собою частички твёрдых тел только при наличии значительных линейных скоростей, которые обычно свойственны газам при прохождении ими газопроводов. Поэтому на пути газа помещается камера, имеющая значительный объём. Газ, попадая в камеру, распределяется по большому сечению, теряет скорость, и твёрдые частицы оседают на стенках и полках камер.

2. Центробежные пылеуловители (циклоны) основаны на сепарации частиц газовой смеси по удельному весу. Газ с большой скоростью направляется по спиральному пути, частицы пыли с силой

отбрасываются на стенку, как более тяжёлые, и падают вниз, где выгребаются из специального бункера.

3. Мешочные пылеуловители основаны на фильтровании газа через ткань мешка, на которой оседают твёрдые частицы, переносимые газом. Форма мешка, вместо простой перегородки в газопроводе, позволяет развить большую фильтрующую поверхность.

4. Электрические пылеуловители (Котрелль) представляют собой большие камеры, расположенные по пути газа. Внутри камеры в несколько рядов расположена сеть проводников, находящаяся под высоким напряжением постоянного электрического тока (от 20000 до 100000 вольт), на некотором расстоянии располагается вторая сеть, или система пластин, находящаяся под заземлением, т. е. при потенциале напряжения, равном 0. Пылинки, несомые газом, попадают в электрическое поле системы высокого напряжения, заряжаются тем же положительным знаком и приобретают способность притягиваться к поверхности заземлённых пластин. Так происходит оседание пылинок, которые время от времени сваливаются вниз, в выгребное помещение, в силу тяжести частиц. В этих системах имеется приспособление для искусственного стряхивания осевших частиц пыли.

5. Мокрый способ очистки газа от пыли осуществляется вспыскиванием воды или др. жидкости в газовую среду. Осуществим также и обратный процесс, когда газ барботирует через слой жидкости. В том и в другом случае пылинки смачиваются и оседают в жидкости.

Сланцевые швельгазы также несут с собою пылинки полукокса и содержат их в значительном количестве, если взять пробу газа прямо из аппарата или на выходе из него. Но специальной очистки от пыли швельгаз не требует, так как по пути в конденсацию продукты швелования, т. е. пары смолы и газ, не менее 2-х раз проходят через слой жидкости в смоляных гидравликах. В этих аппаратах по существу происходит газоочистка от пыли по последнему (5) описанному методу (мокрая очистка).

2. Химические методы.

Высокое содержание сернистых соединений в сланцевых швельгазах предполагает выделение их из газа по многим соображениям.

Сернистые соединения в газе представляют собой, главным образом, сероводород и в незначительных долях органические сернистые соединения, как-то: сероуглерод (CS_2), тиофен (C_4H_4S), сульфиды (R-S-R)

и меркаптаны (RSH). Вся группа сернистых соединений известна также под собирательным названием „органической серы“.

Присутствие сернистых соединений в газе неприемлемо с гигиенической точки зрения, так как сероводород и органические сернистые соединения вредны, и присутствие этих соединений в воздухе придаёт ему неприятный запах. Даже при сжигании газа в печах или топках сера окисляется до SO_2 и также загрязняет воздух.

Хранение газов, содержащих сероводород и меркаптаны, в мокрых газгольдерах приводит к значительной коррозии металлических конструкций и преждевременному выходу их из эксплуатации.

Использование содержащихся в швельгазе непредельных углеводородов для разнообразных реакций синтеза также возможно только при условии удаления сероводорода и органических сернистых соединений. Более того, если для большинства процессов технологии достаточно удаления главной массы сернистых соединений, т. е. сероводорода, то существуют некоторые каталитические процессы органического синтеза на основе газов, где требуется полное отсутствие сернистых соединений, т. е. где, кроме H_2S , должны быть удалены и соединения органической серы.

В противном случае органические сернистые соединения быстро отравляют катализатор, и последний навсегда утрачивает свою активность. В каждом отдельном случае должно быть известно минимально-допустимое содержание серы в промышленном газе, не представляющее опасностей для нормального режима процесса.

Наконец, сама сера является ценным продуктом и сырьём, необходимым в целом ряде производств. Количество серы, которое можно выделить из газов, видно из следующих вычислений.

Примем содержание H_2S в газе для кашпирского сланца = 25%, тогда в 1 м³ газа будет 250 литров H_2S с 94,1% S. Вес 1 литра H_2S = 1,54 г. Тогда получаем:

$$250 \times 1,54 \times 0,941 = 362 \text{ г серы в } 1 \text{ м}^3 \text{ газа.}$$

При выходе газа = 60 м³ на тонну сланца выход серы будет равен $362 \times 60 = 21,7$ кг/тонну сланца.

Это очень большое количество серы, выделение и использование которого должно быть безусловно налажено. Для сланцев гдовского месторождения, где содержание H_2S в газе равно 5,0%, и выход газа можно принять равным тем же 60 м³/тонну, — значимость серы в балансе продуктов швелования снижается в 5 раз, и содержание серы

в 1 м³ газа будет составлять $50 \times 1,54 \times 0,941 = 72,5$ г, а выход на тонну сланца соответственно будет:

$$72,5 \times 60 = 4,35 \text{ кг серы.}$$

Необходимость выделения сернистых соединений из газов очень усложняет и удорожает производство. Способы улавливания соединений серы многочисленны, но обычно дорого стоят, и выделение серы далеко не всегда покрывает затраты на эксплуатацию метода. К тому же, если сероводород выделяется из газа сравнительно легко, то выделение органической серы, особенно для целей каталитического синтеза, является очень трудной задачей.

Давать здесь подробное описание предложенных методов газоочистки мы не имеем возможности. Нашей задачей является — дать основные понятия о принципах газоочистки от сероводорода и показать типовые методы, получившие применение в газоочистной практике.

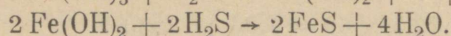
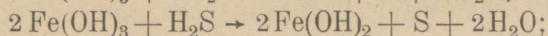
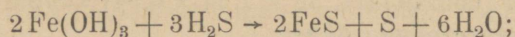
Принято делить методы газоочистки на сухие и мокрые. Методы сухой газоочистки в основном сводятся к двум: очистка активированным углем и очистка болотной рудой. Это наиболее старые методы, широко применявшиеся на практике и вполне надёжные по результатам. Недостатком этих методов является большой объём аппаратуры и связанные с этим значительные капиталовложения, как в самой аппаратуру, так и в здание. Кроме того, необходим многочисленный обслуживающий персонал.

Методы мокрой очистки основаны на поглощении H_2S водными растворами тех или иных щёлочей (обычно сода или поташ) с добавками мелко раздроблённых твёрдых реагентов, находящихся во взвешенном состоянии. Эти методы осуществляются на практике по разному, т. е. с выделением H_2S без последующего выделения свободной серы и с выделением серы в чистом виде. Достоинство этих методов заключается в меньших капитальных затратах, малом объёме аппаратуры и малом штате обслуживания. Недостатком, присущим почти всем методам мокрой очистки газов, является то, что для некоторых целей требуется после мокрой ещё добавочная очистка по сухому способу.

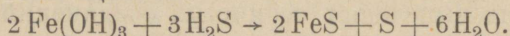
Перейдём к рассмотрению некоторых методов:

Очистка газа болотной рудой. Это наиболее старый способ, применённый в Германии впервые ещё в 1865 году. Химически, по Бунте, процесс представляется следующими реакциями:

а) в отсутствии щёлочи:



б) в присутствии щёлочи:



Оптимальными температурными условиями реакции являются 20—27° С. Очистная масса готовится размалыванием болотной руды в грубый порошок, который перемешивается с древесными опилками или другим дополнителем, для придания массе большой рыхлости, что уменьшает сопротивление проходу газа и улучшает возможность

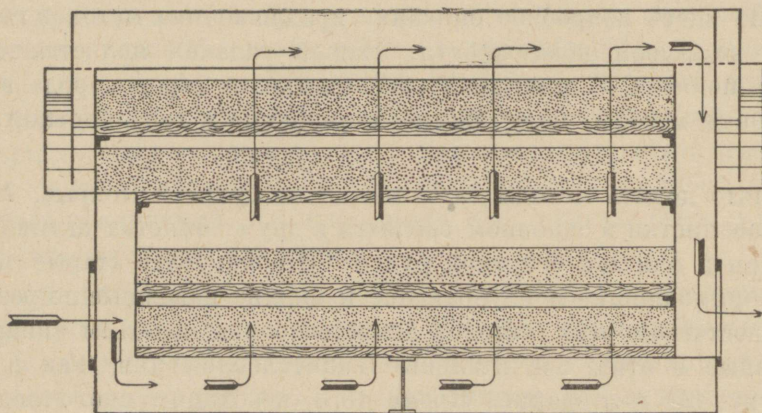


Рис. 3. Схема газоочистительного ящика.

контакта с поверхностью зёрен гидроокиси железа. Часто к массе прибавляют до 1—2% гашёной извести, для придания щёлочной реакции, способствующей поглощению H_2S . Здесь же следует отметить, что известь поглощает часть органических сернистых соединений. Иногда, наряду с болотной рудой, применяют так называемый бокситовый отвал.

Очистная масса загружается в прямоугольные ящики (см. рис. № 3) на деревянные решётки, расположенные друг над другом в несколько рядов (обычно 4 ряда).

Для гарантии от просыпания массы через отверстия решётки, последние обычно покрывают полотном. Масса распределяется по решёткам равномерными слоями до 150 мм толщиной. Газ подводится снизу и пронизывает массу снизу вверх, после чего выводится

из ящика. Герметичность аппарата обеспечивается гидравлически запирающейся крышкой с высотой гидравлики, доходящей до 500 мм. Скорость прохождения газа обычно берётся не более 5—7 м/сек, считая на свободное сечение ящика (без заполнения массой) и исходя из того, что

$$V = \frac{Q}{f \cdot t},$$

где Q — количество газа, подаваемого на очистку,
 f — площадь сечения ящика в м^2 ,
 t — время в сек, в течение которого проходит Q газа в м^3 ,
 V — скорость газа в м/сек.

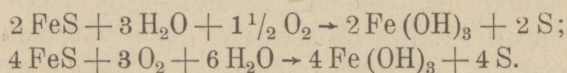
Перестроив уравнение, находим сечение ящика:

$$f = \frac{Q}{V \cdot t}$$

Обычно очистку производят, пропуская газ через 3—4 последовательно включённых ящика, периодически выключая первый (по ходу газа) ящик на регенерацию массы.

С течением времени активность очистной массы настолько уменьшается, а количество серы настолько увеличивается, что скорость поглощения становится очень низкой, и тогда следует массу подвергнуть регенерации, что и производится обработкой массы водой в присутствии воздуха (под навесом). Масса рассыпается слоем до 50—70 мм, 1—2 раза в сутки обливается водой и перелопачивается в течение 4—6 дней.

Химизм регенерации изображается следующими уравнениями:



Нужное количество воздуха для регенерации приблизительно равно $2,5 \text{ м}^3$ на $1 \text{ м}^3 \text{ H}_2\text{S}$, но эти данные не имеют большого значения вследствие проведения реакции на открытом воздухе. Г. О. Нусинов⁸⁾ приводит данные о составе очистной массы, применяемой Московским газовым заводом:

	в весов. %	в объёмн. %
Болотной руды	82	58
Опилек	4	24
Боксита	14	18

Кроме того, на каждую коробку даётся 400 кг извести.

Влажность газоочистной массы — 20%.

В целях увеличения производительности очистных ящиков на единицу занимаемой площади ящики наращиваются в высоту, с выводом газа как сверху, так и снизу, чем предотвращается увеличение сопротивления (см. схему, рис. № 4).

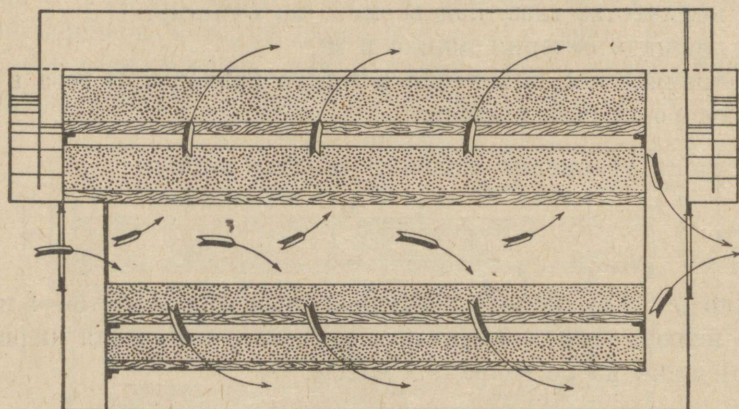


Рис. 4. Газоочистительный ящик улучшенной конструкции.

Дальнейшее улучшение аппаратов сухой очистки привело к многоярусным ящикам и, в конце концов, к газоочистным башням (изображение на рис. № 5), установленным об-вом Thyssensche Gas und Wasserwerke. Такая башня, снизу доверху, наполняется вставными коробками с очистной массой, и при регенерации массы последние вынимаются из башни специальным краном, в то время как газ переключён на соседнюю башню. Вышеуказанная компания в 1930 году осуществила подобную установку на 6 000 м³ газа в сутки. Система состоит из 2-х параллельных агрегатов по 4 последовательно соединённых башни. Высота каждой башни равна 16 метрам при диаметре 5,9 м.

В заключение следует заметить, что после каждой регенерации массы выделяющаяся элементарная сера остаётся на поверхности массы и постепенно загрязняет последнюю. Когда подобное загрязнение доходит до 50—70% веса массы — последнюю следует совершенно убрать из цикла производства. Эта масса может быть сожжена в печах Герисгоффа для последующего производства из содержащейся в ней серы — серной кислоты.

Очистка газа с помощью активированного угля.

Идея адсорбции сероводорода из газа активированным углем предложена Люго около 60 лет назад, но практически не применялась. Только несколько лет тому назад эта идея, доведённая дополнитель-

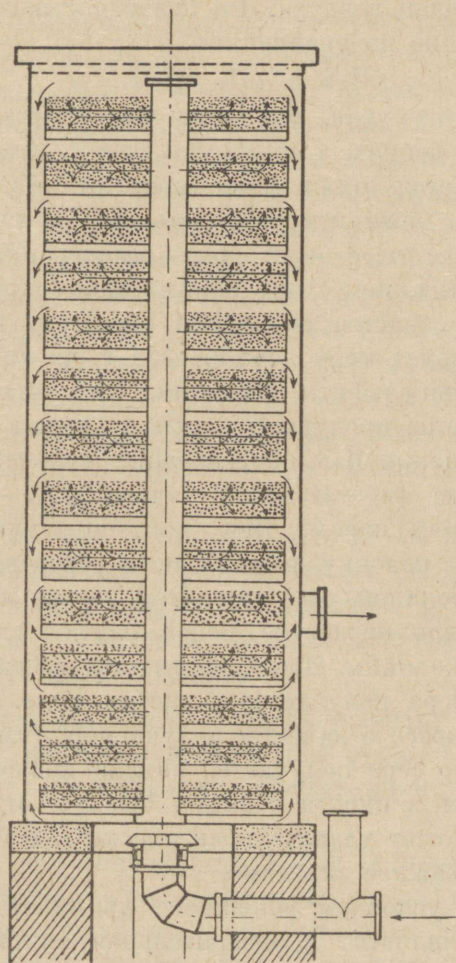
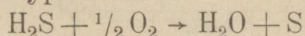


Рис. 5.

ными исследованиями до возможности практического использования, была применена в практике газоочистки немецкой фирмой I G Farbenindustrie.

Газ проходит адсорберы, наполненные активированным углем, приготовляемым из древесного угля, а иногда — кокса, обработкой

вод. паром при 900° С при особых условиях. Оптимальной температурой сорбции считается 35—40° С, что приводит к необходимости предварительного подогрева газа. Одновременно с газом в адсорберы вводят воздух в количестве, достаточном для окисления сероводорода газа, кислородом воздуха. На поверхности сорбента происходит обменное разложение по уравнению:



Сера оседает на угле, уменьшая его активную поверхность и приводя, в конце концов, к необходимости восстановления этой поверхности. Считается, что в зависимости от пористости и удельной поверхности уголь может адсорбировать газа от 40 до 150 % от собственного веса, после чего необходима регенерация. Последняя осуществляется вымыванием серы какими-либо растворителями. Наиболее удобным признаётся сернистый аммоний, 12—15% — раствор которого экстрагирует серу до 250—300 г на литр своего объёма с образованием полисульфида аммония. От остатков растворителя уголь освобождается продувкой паром и может быть обратно применён для поглощения H_2S . Регенерация сульфида аммония производится в колонне, работающей в условиях 1,5—2,0 ат давления и обогреваемой острым паром. При этом, полисульфид, вводимый на некоторой высоте в колонну, разлагается с образованием NH_3 , H_2S и S.

H_2S , NH_3 и водяной пар отводятся вверху колонны в конденсатор и служат для обработки новой партии угля, а сера стекает в нижнюю часть колонны. После соответствующей обработки и центрифугирования сера получается в чистом виде. Различные авторы не согласны в вопросе о качестве получаемой этим способом серы, но очевидно одно, что сера получается вполне доброкачественная, имеющая 99% чистоты, а иногда и выше. Следует отметить, что активированный уголь может удалять практически всю органическую серу, что имеет немаловажное значение.

Обязательным условием успешного применения метода активированного угля является предварительная очистка газа от паров, капелек смолы и др. веществ, способных окисляться, полимеризоваться и тем снижать активность угля. Нусинов приводит некоторые показатели по данному методу:

Так, расход пара равен 5—6 кг на один кг полученной серы; скорость прохождения угольных фильтров газом составляет 80 мм/сек; нормальная потеря давления 50—60 мм водяного столба. Выход серы, по методу активированного угля, составляет около 95% от общего содержания её в газе.

Кроме двух описанных методов литература изобилует множеством предложений и патентных заявок, но все эти методы ещё недостаточно доработаны, или не имеют под собой прочной практической почвы.

Упомянем, что есть данные о возможности адсорбировать H_2S силикагелем (IG и Silicagel Corporation); существует много патентов, предлагающих связывать H_2S взвесями хлоридов и сульфатов тяжёлых металлов по реакции: $\text{MeCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{MeS} + 2\text{HCl}$; при подогревании смеси должна происходить регенерация с выделением H_2S . В 1933 году эти предложения были экспериментально проверены автором. Очевидно, что реакция образования сульфида металла и регенерация агента в подкисленной среде идут хорошо, но ведение процесса при наличии взвеси и необходимость применения дорогостоящих солей в больших количествах не позволяют считать методы практичными; Бер предлагает каталитически окислять NH_3 и H_2S , содержащиеся в газах при 300—350° С, причём образующийся сернистый газ даёт с аммиаком сернистый аммоний; Рафлер предлагает распылять сухую газоочистную массу и, благодаря многократно развитой поверхности агента, увеличивать скорость очистки, уменьшать объём аппаратуры и т. д.

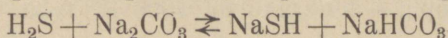
Предложено очень много методов мокрой газоочистки. Из них значительное количество самых разнообразных методов прошло стадию экспериментального и укрупнённоопытного испытания; некоторые же используются в заводской практике. Методы мокрой очистки газа можно разделить на три группы:

- а) Газоочистка без выделения свободной серы.
- б) Газоочистка с выделением свободной серы.
- в) Газоочистка с последующим связыванием серы в сульфат аммония.

Для сланцевой промышленности СССР методы 3-й группы не имеют большого интереса, так как выделение аммиака при переработке наших сланцев столь невелико, что не имеет практического значения. Поэтому здесь будут описаны только наиболее важные методы газоочистки первой и второй группы.

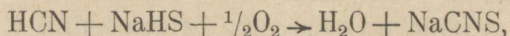
- а) Методы газоочистки без выделения свободной серы.

Метод „Сиборд“. Сущность метода заключается в связывании сероводорода водным раствором соды, концентрация которого обычно не превышает 3%. Связывание сероводорода происходит образованием сульфидрата натрия и бикарбоната по реакции:

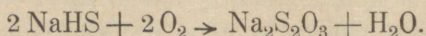


(одновременно идут реакции связывания углекислоты с образованием бикарбоната: $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{NaHCO}_3$).

Если же в газе присутствует синильная кислота, то и она связывается содовым раствором по реакции $\text{HCN} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaCN} + \text{NaHCO}_3$. Кроме вышеописанных реакций взаимодействия кислых частей газа с содой, идут ещё побочные реакции частичного образования роданистого натрия:



и в момент регенерации, в присутствии воздуха, происходит частичное окисление сульфгидрата до гипосульфита:



Последние реакции, а также механические потери раствора, вызывают необходимость частичного его восполнения.

Оформление метода заключается в том, что газ пропускают, по направлению снизу вверх, в башне, представляющей собой (см. рис. № 6) два скруббера, поставленные один на другом, заполненные любой насадкой. Нижний скруббер служит для поглощения H_2S стекающим сверху содовым раствором, тогда как верхний скруббер предназначен для регенерации отработанного раствора, который собирается внизу башни и центробежным насосом перекачивается на верх башни. Одновременно воздуходувкой закачивают воздух в нижнюю часть верхнего скруббера и пускают его в противоток стекающему регенерируемому раствору. В этих условиях и происходят реакции, обратные описанным нами на стр. 39, т. е. происходит регенерация раствора. Воздух, содержащий отдутый сероводород, выпускают в верхнюю отводную трубу. Степень очистки обычно равна 90 % от первоначального содержания серы в газе. Если поставить две башни вместо одной и газ пропускать последовательно, то степень обессеривания газа достигает 98 %. Фактором, улучшающим очистку, является повышение содержания соды в растворе, но практически это оказалось невыгодным вследствие быстрого нарастания побочных реакций. Увеличивать плотность орошения можно в пределах не более 8 литров на 1 м³ газа; дальнейшее же повышение плотности орошения не оказывает ощутимого эффекта.

Нусинов перечисляет некоторые эксплуатационные данные к описываемому методу газоочистки. Так, расход соды равен 0,1—0,2 кг, на 1 кг выделенного сероводорода. Расход электроэнергии на насосы и вентилятор 2—3 кв/час на 1000 м³ газа.

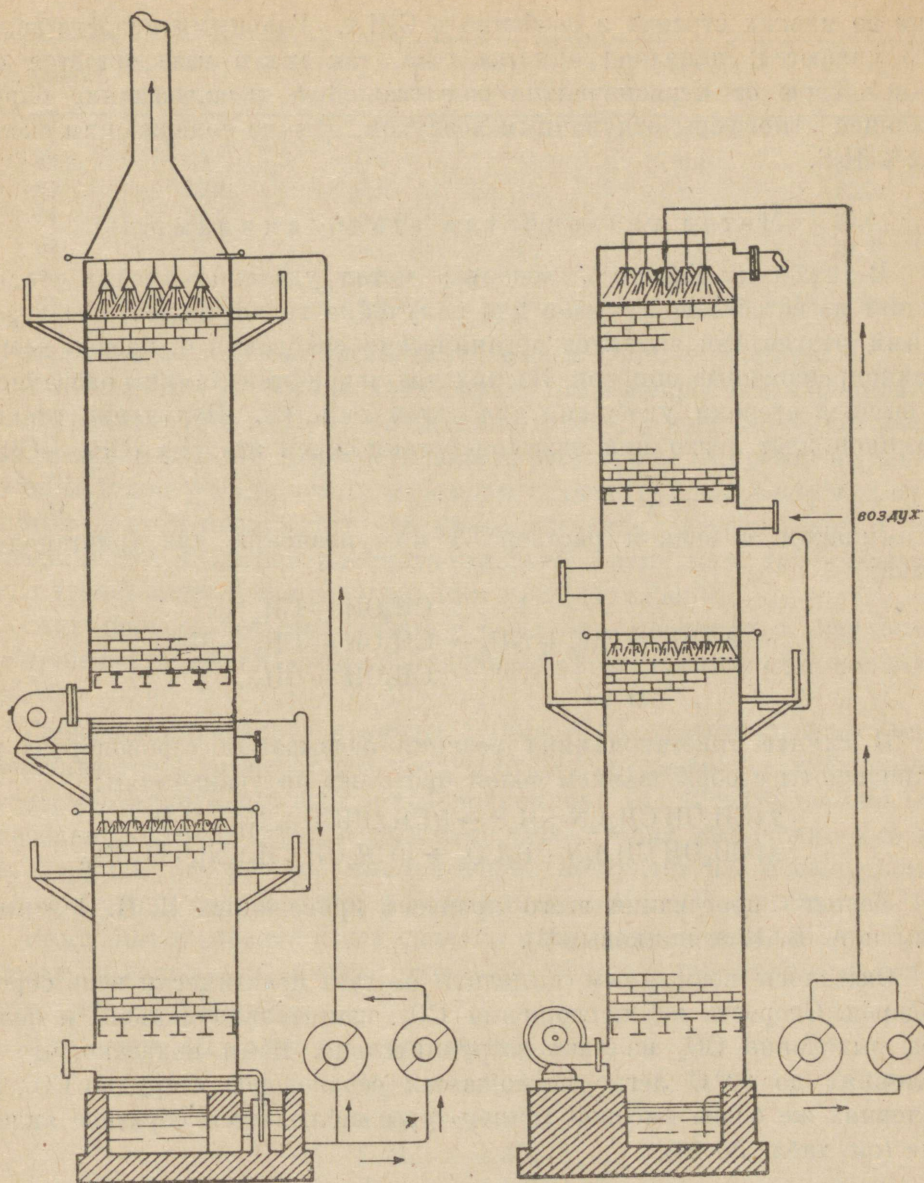


Рис. № 6.

Данный метод наиболее прост и дешёв по сравнению с любым методом мокрой очистки, требует относительно мало капитальных затрат и несложен в обслуживании. Способ получил распространение

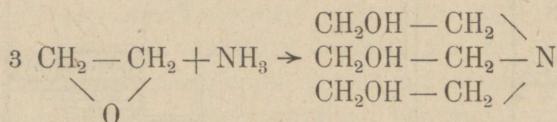
ние во многих странах и особенно в США. Главными недостатками его являются: неполная очистка газа, так как в газе остаётся от 1—2 % серы от первоначально содержащейся, и загрязнение окружающей атмосферы отдувочным воздухом, обычно содержащим около 0,2 % H₂S.

Метод газоочистки этаноламинами.

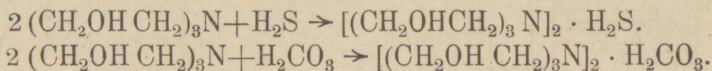
В 1923 году Ботомс⁹⁾, подбирая метод удаления кислых соединений из естественных газов для получения гелия, нашёл, что хорошими реагентами являются органические основания и, прежде всего аминопроизводные спиртов. Из них два- и три-этанолamines оказались в высшей степени удобными для целей очистки. Получение этаноламинов идёт легко при взаимодействии окиси этилена (CH₂—CH₂)



с аммиаком в водном растворе¹⁰⁾ по уравнению для триэтанолamina:



В случае триэтанолamina реакция связывания сероводорода и углекислоты с образованием солей протекает по уравнениям:



Условия протекания этого процесса проверялись Н. И. Зеленым и А. В. Кожевниковым¹¹⁾.

Оказалось возможным выделить из газа практически весь сероводород. Скорость же поглощения CO₂ значительно меньше, и полное выделение CO₂ из газа затруднительно. Нами показано, что в условиях до 30° С легко поглощается сероводород и трудно CO₂, в условиях же более высокой температуры наблюдается обратное явление (см. табл. № 25).

Очевидно, сероводород, активнее входя в соединение с аминами, образует соли менее устойчивые, нежели углекислота, и при некоторой температуре выше 30° С устанавливается равновесие между процессами образования сероводородной соли и её диссоциацией.

Регенерация агента производится путём нагревания до 90—107° С. Типичным газом регенерации является смесь 80 % H₂S и 20 % CO₂.

Таблица № 25.

№ опыта	% H ₂ S в газе до опыта	% CO ₂ в газе до опыта	Температура опыта в °С	% H ₂ S в отходящем газе	% CO ₂ в отходящем газе
84	30,0	16,8	5	0,4	22,5
85	29,2	16,0	13	6,6	22,0
86	29,2	15,6	21	3,2	22,8
87	31,2	16,4	30	3,6	22,6
88	30,4	16,2	40	25,7	9,8
89	30,0	14,0	50	10,8	7,2

Практически амины применяются в 50 % водном растворе.

Это наиболее удобная концентрация. Нами испробованы концентрации, равные 75 % и 25 % этаноламина в воде. В первом случае раствор слишком вязкий, и скорость подачи раствора на скруббер не поддается быстрой регулировке; во втором случае раствор содержит излишнюю воду и происходит непроизводительная затрата энергии на перекачивание и нагревание этого балласта. Кроме того, 25 % раствор легко теряет воду с газом, уходящим при регенерации.

Этот процесс очистки газа от серы был применён в крупном масштабе корпорацией Girdler в Луисвиле¹²⁾ в следующем оформлении (рис. 7).

Собирающийся внизу колонны А (рис. № 7) отработанный раствор прокачивается в регенератор В, предварительно нагреваясь за счёт тепла регенерированного раствора в теплообменнике С. В регенераторе В, нагреваемом паром низкого давления, происходит выделение H₂S и CO₂, горячий же раствор аминов вновь поступает на поглощение, предварительно охладившись в теплообменнике С и холодильнике D.

Нами был поставлен опыт очистки сланцевого швельгаза от H₂S с целью выяснения поведения остальных компонентов газа при контакте с этаноламинами.

Для опыта был взят газ состава (в объёмн. % %):

H₂S — 46,0 %

CO₂ — 17,4 %

C_nH_m — 3,3 %

O₂ — 0,8 %

CO — 8,0 %

H₂ — 8,4 %

CH₄ — 12,0 %

В результате обработки 50 % раствором этаноламина был выделен H₂S и частично CO₂. При подсчёте и анализе очищенного газа выяс-

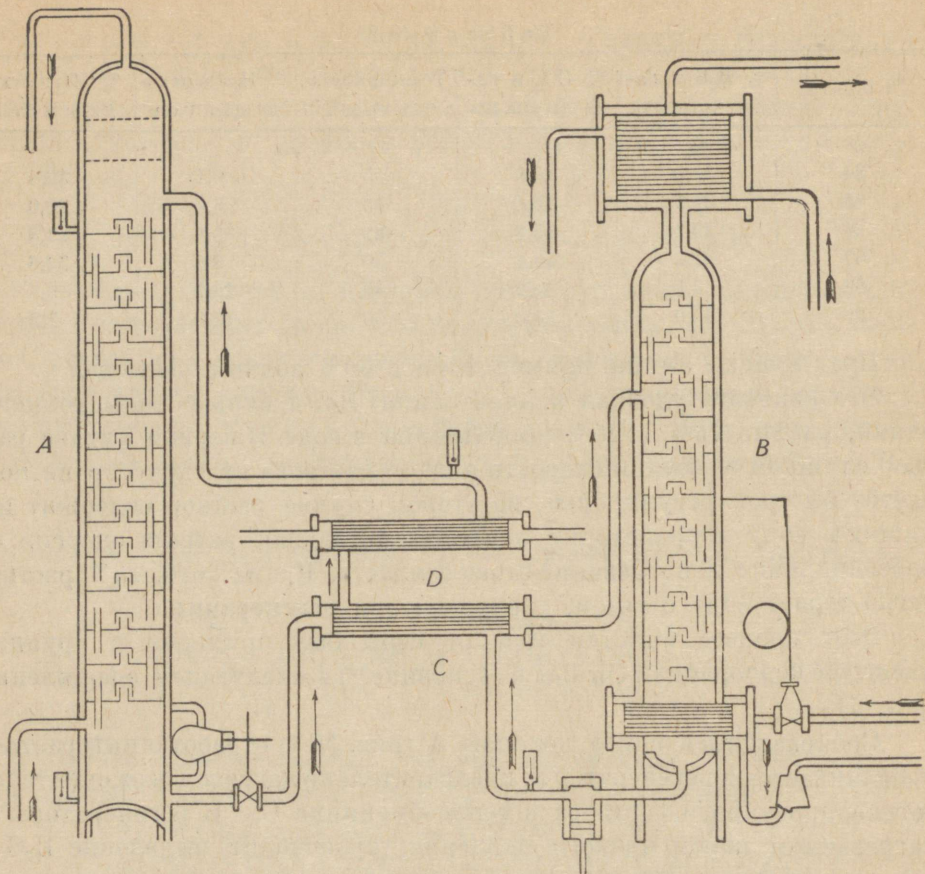


Рис. № 7.

нилось отсутствие влияния этаноламина на другие газы. Так, были получены следующие данные для очищенного газа:

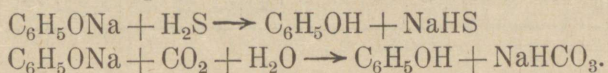
	По анализу, %	По расчёту, %
CO_2	25,0	25,1
C_nH_m	10,5	11,0
H_2	26,8	26,4
CH_4	37,8	37,6
	<u>100,0</u>	<u>100,1</u>

Этот метод применяется недавно, и экономика его недостаточно ясна. Очевидно, что производство аминов в большом масштабе налаживается только сейчас. Удалить из газа всю углекислоту не удаётся; в остальном же метод представляет большой интерес.

Метод фенолятной очистки газа.

Данный метод разработан сравнительно недавно почти одновременно в разных странах. Так, в СССР разработка этого метода производилась Лен. ВНИГИ и УУХИН. В США разработка метода принадлежит фирме Копперс. Сущность метода заключается в том, что для поглощения H_2S и CO_2 используются получаемые в процессе коксования угля, или полукоксования сланца фенолы смолы, переводимые при очистке последней в феноляты натрия.

Процесс очистки протекает по следующим уравнениям:



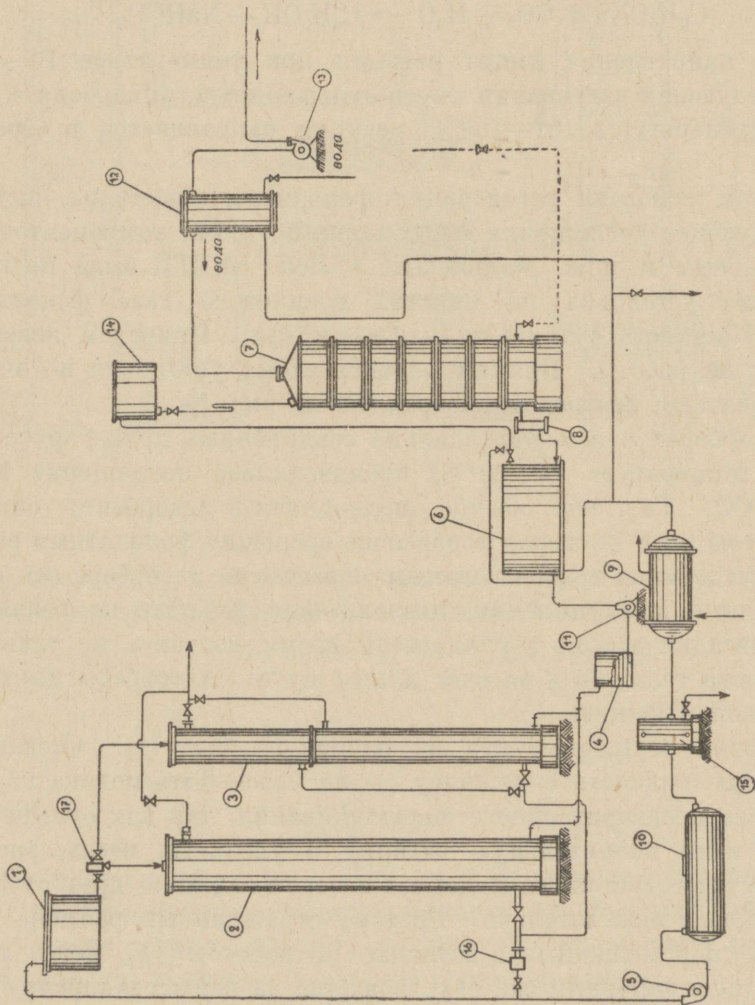
Такое направление имеют реакции при температуре $15-20^\circ C$. При последующем нагревании смеси сульфидрата, бикарбоната и фенола до температуры $101-108^\circ C$ реакция направляется в обратную сторону.

На этом основана регенерация фенолятного раствора, идущего на последующее поглощение новых порций кислых компонентов газа.

Нихамовым и инж. Мальцевым в Лен. ВНИГИ была построена и испытана установка по очистке сланцевого газа фенолятным методом. Мощность установки — $2500 \text{ м}^3/\text{сут}$. Приведём некоторые данные из их работы. Принципиальная схема установки по очистке газа фенолятным раствором изображена на рис. № 8.

В адсорберах 2 и 3, параллельно соединённых друг с другом при обычной температуре ($5-30^\circ C$) производилось поглощение H_2S и частично CO_2 . Газ, как обычно, подводился к адсорбенту снизу, а в противотоке ему — сверху подавалось орошение фенолятным раствором. Исследование велось главным образом на адсорбере (3), имеющем обводные коммуникации, позволяющие работать на различных высотах насадки и тем регулировать время контакта не только за счёт скорости газа, но и за счёт длины пути. Адсорберы имеют насадку из колец Рашига.

Орошение осуществляется из напорного бака (1). Стекающая, отработанная жидкость в мешалку (4) не может быть подана на регенерацию без предварительного перемешивания, так как сульфидрат и фенол, имея значительную разницу в удельных весах, расслаиваются и в таком состоянии подаются насосом отдельно друг от друга, что безусловно нежелательно. Поэтому отработанный раствор, предварительно перемешанный в мешалке (4) насосом (11), через теплообменник (6) и напорный бак (14), подаётся на верхнюю тарелку реге-



№№	Наименование
1	Напорный бак
2	Адсорбер большой
3	Адсорбер малый
4	Мешалка (пропеллерная)
5	Насос центробежный
6	Решафер
7	Регенератор
8	Гидравлический затвор
9	Холодильник
10	Цистерна фенолят. раствора
11	Насос центробежный
12	Дефлегматор
13	Газодувка
14	Напорный бак
15	Ёмкость для отстоя фенолов
16	Регулятор расхода газа
17	Регулятор расхода жидкости

Рис. № 8.

нератора (7). В теплообменнике (6) жидкость нагревается до 97°C , авторы и здесь, опасаясь расслаивания, стараются идти на турбулентный поток, для чего выполняют решафер в виде змеевика типа „труба в трубе“. Нам кажется, что эти попытки авторов не достигают цели вследствие того, что они вводят между решафером и регенератором напорный бак большого объёма (14). Очевидно, что равномерная подача всех компонентов жидкости нужна для протекания правильного процесса в регенераторе (7), а не для работы пропеллерной мешалки, центробежного насоса, или правильного теплообмена в решафере. Тем не менее перемешивания достигают в мешалке (4) и в насосе (11), сохраняя однородность смеси в теплообменнике (6), а когда для достижения цели нужно подавать эту однородную смесь на регенератор, жидкость вводят в большой объём, она теряет скорость и отстаивается. Вообще бак (14) может иметь смысл, как выполняющий функции буфера, для равномерности подачи жидкости на регенератор, но на наш взгляд равномерность подачи следует достигать другим способом.

Регенератор (7) представляет собой колонну с 12 тарелками. Обогрев аппарата производится глухим и острым паром. Кроме того, острый пар вводится для разбавления парогазовой фазы и уменьшения парциального давления H_2S и CO_2 для облегчения выделения последних.

Горячий регенерированный раствор через гидравлику (8), теплообменник (6) и холодильник (9) собирается в цистерне (10), откуда насосом (5) прокачивается в следующий цикл.

Парогазовая смесь идёт сверху регенератора в холодильник-дефлегматор (12), где происходит разделение: H_2S и CO_2 уходят из системы для выжигания серы в печах Клауса, непосредственного использования, или для других целей, а флегма с $t^{\circ} = 30 - 35^{\circ}\text{C}$, состоящая из парового конденсата, возвращается в систему. Избыток воды, получающийся в результате ввода в регенератор острого пара, выводится из системы.

Работа на установке проводилась по очистке газа, полученного из гдовских сланцев при их газификации в камерной печи (см. табл. № 26).

Средний состав газа камерной печи указан в таблице.

Фенолятный раствор был получен при очистке сланцевой смолы швелевания и имел следующий состав:

фенолов	19,3%
NaOH (свобод. и связ.)	7,43%
Нейтральн. масел . . .	6,7%
Уд. вес	1,107
Вязкость (при 16°C)	2,107

Таблица № 26.

Компоненты газа	I	II
H ₂ S	0,95	0,7
CO ₂	17,5	14,6
C _n H _m	5,1	3,8
O ₂	0,3	0,3
CO	23,6	24,7
H ₂	27,7	32,9
CH ₄	18,6	12,4
N ₂	6,25	10,6
Всего	100,0	100,0

По мере оборота раствора в цикле производства состав его изменялся в зависимости от степени регенерации.

Влияние плотности орошения на степень очистки газа видно из таблицы № 27.

Таблица № 27.

№№ п/п	Плотность орошения в л/м ³ газа	Содержание H ₂ S в газе				Степень очистки газа от H ₂ S в % %
		в % %		в г/м ³ (00,760 мм).		
		до очистки	после очистки	до очистки	после очистки	
1	1,9	0,882	0,056	12,77	0,81	94,0
2	2,2	0,442	0,013	6,4	0,188	97,0
3	5,0	0,917	0,00	13,28	0,00	100,0

Очевидна необходимость выдерживать плотность орошения равной 4—5 л/м³ для данного газа.

Состав газа, выделяемого в регенераторе, представляется следующими данными (см. табл. № 28):

Таблица № 28.

№№ опы- та	Содержание в газе					
	H ₂ S + CO ₂	H ₂ S		CO ₂		Воздух
	в % %	в % %	в г/м ³	в % %	в г/м ³	в % %
1	85,76	21,37	328,9	64,43	1 273,8	14,24
2	83,6	16,8	258,5	56,8	1 107,1	16,4
3	99,0	28,6	440,1	70,4	1 391,8	1,0
4	92,0	23,87	367,4	68,13	1 346,9	8,0

Данные о степени очистки газа от H_2S в таких условиях, когда нормально проводится производственный цикл и после каждого поглощения производится регенерация раствора, — приведены в таблице № 29.

Таблица № 29.

№№ опы-та	Плотн. орошения в л/м ³ газа	Содержание H_2S в газе				Степень очистки газа от H_2S в % %
		в % %		в г/м ³ при 0° и 760		
		до очистки	после очистки	до очистки	после очистки	
9-а	5,9	0,088	0,006	1,27	0,087	93,2
9-б	7,6	0,51	0,043	7,39	0,623	91,6
9-в	5,0	0,105	0,012	1,52	0,174	88,6
9-г	3,7	0,519	0,069	7,52	0,999	86,7

В заключение следует отметить, что метод имеет безусловно большое практическое значение, но требует некоторой доработки для снятия показателей с газами различного содержания H_2S . Степень очистки газа практически не подымается выше 98—99%.

Применённая скорость при диаметре адсорбера — 500 мм и при условии, что насадкой заполнено 2/3 сечения аппарата, будет равна:

$$S = \frac{v}{t \cdot f} = \frac{1 \cdot 10^8}{3600 \cdot 650} = 427 \text{ мм/сек.}$$

Эта скорость не может считаться большой для методов мокрой очистки, но уже при ней мы имеем неполноту очистки и невозможность вторично пустить раствор на адсорбер без предварительной регенерации. Отсюда очевидно, что в случае форсировки линейных скоростей и увеличения концентрации H_2S в газе с 1% (как было принято в опытах) до 30—40% (как можно ожидать на заводах, перерабатывающих сернистые сланцы) потребуется совсем иной режим работы и значительное увеличение плотности орошения.

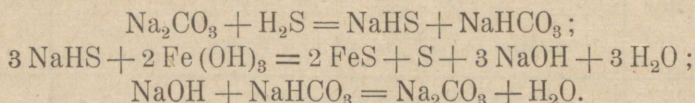
Способность отработанного раствора расслаиваться вводит в схему относительно сложные аппараты перемешивания, тем не менее не дающие уверенности в равномерности подачи всех компонентов жидкости на регенерацию.

Методы газоочистки с выделением свободной серы.

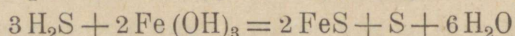
Железо-содовый метод (Феррокс). Данный способ является одним из наиболее надёжных способов мокрой газоочистки. Он разработан американской компанией Копперс и широко применяется в промышленности.

Способ состоит в пропускании содержащего сероводород газа (через башни, снизу вверх), в противотоке стекающему вниз раствору поглотителя. Поглотитель представляет собою взвесь тонко-измельчённой гидроокиси железа в слабом водном растворе кальцинированной соды. Обычно берётся не более 3 г гидроокиси железа на 1 литр 1—3%-раствора соды.

Процессы поглощения следует представлять уравнениями:

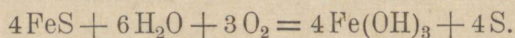


Сода является активным щёлочным агентом и служит передатчиком серы основному связывающему веществу — гидроокиси железа. Суммируя вышеприведённые уравнения, получаем следующее:

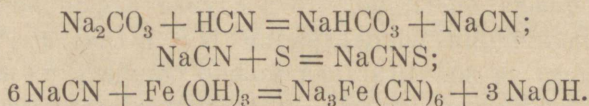


Таким образом жидкость, идущая на регенерацию, содержит во взвешенном состоянии сернистое железо и элементарную серу.

Восстановление поглощающих свойств раствора производится в регенераторе путём продувки раствора воздухом, когда происходит окисление сернистого железа кислородом воздуха до гидроокиси железа и элементарной серы:



Некоторая потеря раствора происходит за счёт обычных механических потерь, как и за счёт связывания синильной кислоты, если таковая присутствует в газе, по следующим уравнениям:



Содовый раствор теряется также вследствие частичного окисления серы до гипосульфита. Все вышеуказанные причины приводят к необходимости периодически добавлять в раствор свежие компоненты.

Гидроокись железа частично уносится вместе с всплывающей наверх регенерируемого раствора — серной пеной.

Вследствие потерь серы на образование гипосульфита и роданистого натрия, в свободном виде удаётся выделить не более 75% серы от теоретически возможного количества.

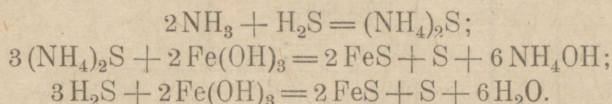
Резюмируя можно сказать, что сущность метода заключается в том, что болотная руда, применяемая в сухой газоочистке в виде крупных зёрен, при данном методе применяется в тонком помоле, более

удобном для контакта с газами, так как он находится во взвешенном состоянии в содовом растворе. Сода же выполняет функцию, аналогичную функции извести, прибавляемой к болотной руде в случае сухой сероочистки, придавая поглотителю активные щелочные свойства.

Железо-аммиачный способ предложили Глудд и Шопфельдер.

Данный способ широко известен в промышленности и базируется на замене соды в железо-содовом методе аммиаком, содержащимся в сыром коксовом и осветительном газе.

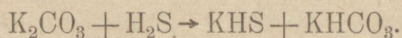
Описания этого метода мы не даём, считая, что он не будет иметь значения в сланцевой промышленности из-за отсутствия в газе аммиака. Поглощение же H_2S выражается здесь следующими уравнениями:



Степень очистки газа = 99,5%. В свободном виде выделяется 85% серы.

Способ Пти привлекает значительный интерес с технической и экономической точек зрения. Этот способ разработан Голландско-Бельгийским обществом.

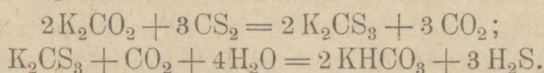
Поглощение H_2S из газа производится, как показано в схеме (рис. № 9), в скруббере А, раствором 15—20% поташа в воде:



При этом раствор содержит до 15—20 г S в литре своего объёма.

Вытекающая отработанная жидкость направляется в другой скруббер (В), где соприкасается с CO_2 , поступающей на скруббер частично из отгонной колонки „Е“, частично же из сухого очистителя „С“. Здесь выделяется сероводород $KHS + CO_2 + H_2O = KHC O_3 + H_2S$ и, увлекая с собой часть CO_2 , в смеси с последней проходит в аппарат „С“, который служит сухим очистителем и — по отработке определённого времени — экстрактором для серы. Углекислота, освобождённая в аппарате „С“, направляется обратно в цикл.

Следует заметить, что одновременно с поглощением H_2S происходит поглощение и CS_2 с образованием тиокарбоната калия, который переводится в бикарбонат с выделением свободного сероводорода:



Эта реакция в сочетании с первой и при условии, что H_2S так или иначе вторично поглощается, делает процесс очень красивым и чрезвычайно полезным для синтетических производств вроде получения синтин-бензина, где нужен газ без органической серы. Правда, специальный контрольный контакт на орг. серу всё же придётся иметь.

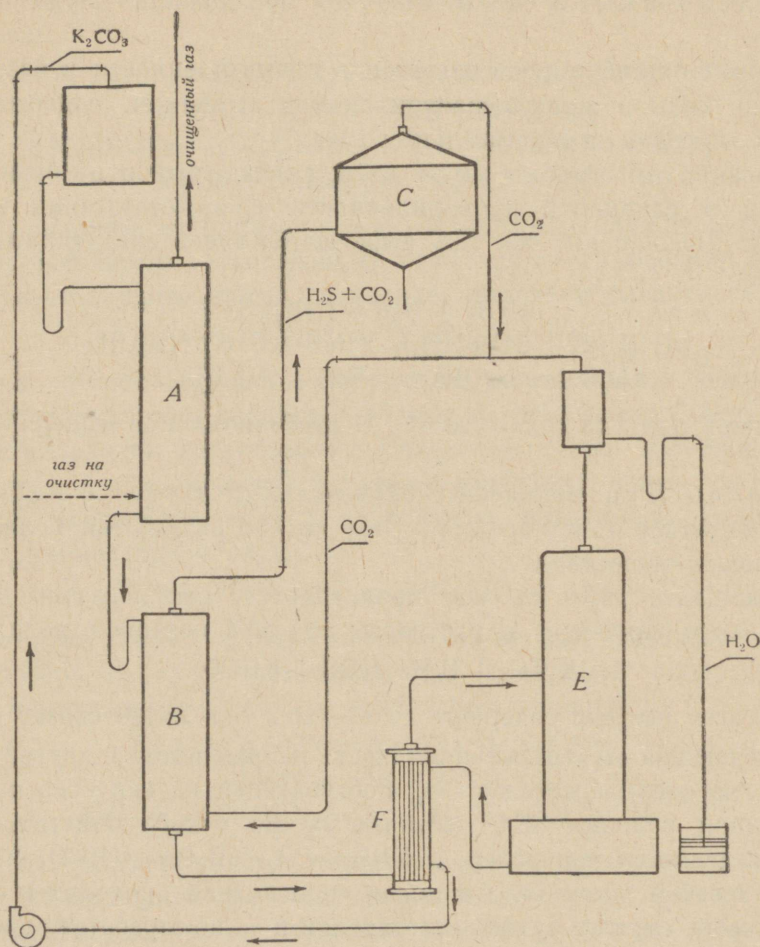
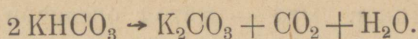


Рис. № 9.

Жидкость, превращённая в скрубберах А и В в раствор бикарбоната, стекает через теплообменник F в отгонную колонну Е, где подогревается до $101\text{--}105^\circ\text{C}$ и переходит в раствор карбоната калия с выделением CO_2 . После того, как жидкость отдаст тепло новой порции жидкости в теплообменнике, она возвращается в повторный цикл.

Уравнение регенерации:



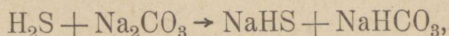
Голландцы считают, что экстракционная установка, дающая чистую серу, позволяет окупиться всему процессу газоочистки и даже даёт доход при условии, что в газе содержится не менее 6 г S на 1 м³ газа.

Метод „Тейлокс“ применён фирмой Копперс и недостаточно освещён в литературе. Считается, что действующим началом препарата являются мышьяковистые соединения в растворе кальцинированной серы (раствор нейтральный). Препарат „Тейлокс“ растворяется в горячей воде и периодически прибавляется в цикл. Расход препарата обычно равен 55 г на 1 кг выделяемого сероводорода. Плотность орошения около 20 литров на 1 м³ газа.

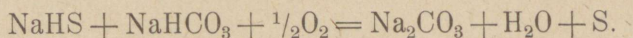
Степень очистки от сероводорода — 98%. Регенерация жидкости осуществляется, как обычно, продувкой воздухом. Серная пена собирается, отжимается и превращается в пасту, содержащую до 50% влаги. Этот продукт находит применение в сельском хозяйстве. Комовую серу 98% чистоты готовят плавлением серной пасты в автоклавах под давлением пара.

Существует метод „Тейлокс“, в котором сода заменена аммиаком. Никелевый способ разработан Pacific Gas and Electric Co.

Сущность метода заключается в дополнении старого способа мокрой очистки „Сиборд“:



выделением серы при продувке раствора воздухом в присутствии катализатора, которым служит сернистый никель. Последний образуется в процессе при прибавлении к поглощающему раствору сернокислого никеля. Регенерация раствора представляется следующим уравнением:



Поступающий на поглощение раствор содержит от 1,5 до 2-х процентов Na_2CO_3 .

Выделяемая паста содержит 50% воды, и остальное сера, имеющая 97% чистоту.

Данный метод трудно применить для очистки коксового газа, так как последний содержит синильную кислоту, которая безвозвратно связывает никель в виде устойчивого комплексного соединения $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. Это неприятное обстоятельство не имеет значения для очистки сланцевых швельгазов, совсем не содержащих синильной кислоты, или содержащих её в незначительных количествах.

Способ хлорирования разработан в лаборатории Н. В. Ершовым и Н. И. Зелениным. Это — метод обессеривания газа с выделением S в чистом виде при помощи хлора, по реакции:



Метод имеет точную разработку режимных условий, разработку и конструктивное оформление технологической схемы, но не проверен в крупном масштабе.

Заканчивая описание сланцевых швельгазов, следует сказать, что как сами газы, так и методы их очистки требуют ещё значительной доработки и уточнения. Так, среди многих методов газоочистки, которыми располагает промышленность, трудно было бы предпочесть один и утверждать, что именно этот метод — самый лучший.

Тем не менее уровень современных знаний методов газоочистки и сущности сланцевых швельгазов вполне достаточен для выбора рациональной схемы переработки и использования сланцевого швельгаза.

Литература.

1. Х. Трутновский. „Газообразные продукты полукоксования угля“, ОНТИ 1934 г., стр. 56 и др.
2. Ср. Стюарт. „Химия горючих сланцев“, 1920 г.
3. И. П. Нихамов. „Горючие сланцы“, 1932 г., № 5—6
4. Я. И. Хисин. „Горючие сланцы“, 1935 г., № 5, стр. 49.
5. П. Когерман. „Химия эстонских сланцев“, 1934 г., стр. 38.
6. Z. f. ang. Chemie, 1924., стр. 85
7. В. В. Челинцев. „Горючие сланцы“, 1934 г., № 4, стр. 56.
8. Г. О. Нусинов. „Методы извлечения серы“, 1933 г., стр. 109.
9. „Журнал химической промышленности“, 1933 г., № 8, стр. 86.
10. Knoch, Ber. 30-909.
11. „Горючие сланцы“, 1934 г., № 5, стр. 52—57.
12. Английский патент 306563 — 1927 г. Beilst. 274—275.

Оглавление.

	Стр.
1. Введение	3
2. Швельгазы из сланцев	7
3. Влияние температуры на состав газа и генезис его компонентов	11
4. Влияние скорости швелования, величины куска и др. факторов на газовы- деление	25
5. Характеристика заводских швельгазов из тоннельной печи	28
6. Очистка газа	
1. Физические методы	30
2. Химические методы	31
Литература	55

1 trükk.

Vastutav toimetaja P. Kogerman.

Tehniline toimetaja A. Pill.

Ladumisele antud 7. I 47. Trükkimisele antud 18. III 47. Paberi kaust 67 × 95. 1/16.
Trükipoognaid 3 1/2. Autoripoognaid 2,84. Arvestuspoognaid 3,3. MB 01685. Laotihedus
trpg. 44000. Tiraaž 3200. Trükikoja tellimus nr. 29. Trükikoda „Hans Heidemann“,
Tartu, Vallikraavi 4.

А. В. Кожевников. Горючие сланцы II.

На русском языке. Эгосиздат „Научная Литература“, Tartu.

Цена 6 р. 50 к.

250
A-9925
II 7999