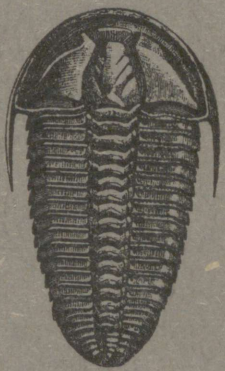
А. В. КОЖЕВНИКОВ

ГОРЮЧИЕ СЛАНЦЫ

IV

ШВЕЛЕВАНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА СМОЛЫ



ГИЗ „НАУЧНАЯ ЛИТЕРАТУРА“

ESTICA

A-9925

А. В. КОЖЕВНИКОВ

ГОРЮЧИЕ СЛАНЦЫ

IV

ШВЕЛЕВАНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА СМОЛЫ

Tehnikaülik kontrolleksemplar

ГИЗ „НАУЧНАЯ ЛИТЕРАТУРА“
ТАРТУ, 1948

Est.
Bibliotheca
Universitatis
Tartuensis
1949. 0730
8000

Предисловие.

Сланцевая промышленность имеет своеобразную историю.

Несмотря на давность, превышающую 100 лет, она не получила ещё мощного развития, прежде всего, вследствие нефтяной конкуренции.

За весь прошедший период отдельные аппараты и установки, применявшиеся в сланцевой промышленности, изменялись и заменялись другими, в соответствии с общим ростом техники. Однако, в результате недостаточного размаха промышленности, ни один из многочисленных аппаратов швелевания сланцев не оказался общепризнанным.

Это затрудняет выбор направления и составление обстоятельного описания технологии швелевания горючих сланцев.

Предлагаемая работа имеет целью только конспективную систематизацию предмета химической технологии швелевания горючих сланцев.

Значительное место уделено сравнению качеств сланцевых топлив с нефтяными, а также описанию моторных испытаний. Автор считает, что изложение подобного материала создаст наиболее убедительное представление о моторных свойствах сланцевых топлив и послужит рекомендацией для их применения.

Автор.

1. Изменения горючих сланцев при нагревании.

1. Теоретические предпосылки.

В настоящее время не существует единого взгляда на теорию термического распада горючих сланцев. Практика сухой перегонки любого топлива — углей, торфа, древесины, горючих сланцев и т. п. показывает, что в большей или меньшей степени все топлива претерпевают однотипные физико-химические изменения в процессе сухой перегонки. По мере подъёма температуры эти изменения последовательно выражаются в следующих явлениях:

а) выделении влаги (высушивание топлива),

б) выделении оклюдированных газов,

в) выделении газов в результате начала разложения топлива,

г) переходе топлива в пластическое состояние (размягчение вследствие образования битумов),

д) дальнейшем распаде битумов до смолы и газа с одновременным спеканием, затвердеванием углеродисто-зольного остатка — полукокса.

Высушивание топлива и выделение из него поглощённых ранее газов обычно заканчивается в пределах температур до 150° С. Остальные процессы выражены с разной степенью яркости для различных топлив и протекают в различных температурных интервалах.

В приложении к термическому разложению горючих сланцев имеют широкое распространение две гипотезы. Наиболее старым является взгляд, высказанный проф. Энглером, в противоположность же ему в последние годы получила большую известность теория крекинга керогена.

Проф. Энглер в своих суждениях исходил из допущения, что кероген горючих сланцев является сложным органическим веществом, произошедшим в результате полимеризации продуктов разложения органических остатков, главным образом, жирового характера. Эти остатки при своём разрушении дошли до состояния, когда они в зна-

чительной мере потеряли свойства соединений, ранее содержащих кислород и азот, и стали представлять собой смесь крупных молекул органического вещества, главным образом, углеводородного состава. Этот углеводородный материал в течение геологического времени уплотнился в среде минеральных осадочных пород, образовав известный нам кероген. По Энглеру, при термическом воздействии на кероген сланца происходит деполимеризация керогена до первоначального состояния полужидких и жидких битумов (этот период соответствует пластическому состоянию), при последующем нагревании этих битумов в процессе сухой перегонки происходит частичное разложение битумов с образованием смолы и газов. Таким образом, получение смолы и газов происходит в результате разложения битумов, получающихся, в свою очередь, посредством деполимеризации керогена горючих сланцев. Из этих рассуждений вытекает вывод, что при термическом распаде горючих сланцев приходится иметь дело с двумя последовательно протекающими процессами: деполимеризации и частичного крекинга. Из этих двух процессов предшествующим и основным является деполимеризация, в результате которой из твёрдого керогена получается текучий продукт, доводимый разной глубиной последующего разложения до состояния смолы и газа. Схема получения керогена, битума и смолы представляется по Энглеру следующим образом: жиры, жирные кислоты, как результат омыления, → дезоксидация путём выделения CO, CO_2 и H_2O с образованием углеводородов битума → полимеризация битума до керогена. Затем, при сухой перегонке: образование битума путём деполимеризации, → смола и газ при дальнейшем повышении температуры.

Как уже было замечено ранее, наряду со старой теорией Энглера, всё большее распространение приобретает теория термического разложения керогена, исключающая процесс деполимеризации как главный, основной процесс превращения керогена.

Обычно в технике реакции распада органических молекул при воздействии температуры принято называть реакциями крекинга. Поэтому, впредь всю излагаемую теорию мы будем называть теорией крекинга.

В самом деле, органическая химия знает много примеров процессов полимеризации, но далеко не во всех случаях этот процесс проявляется в качестве обратимого. Очевидно, что в процессе образования керогена из остатков живых организмов имели место процессы полимеризации тех же жирных кислот, но органическая субстанция и керогеи никогда не подвергались воздействию высокой тем-

пературы, и воздействие таковой на кероген в процессе сухой перегонки ведёт не к восстановлению старых форм органического вещества, а к образованию новых форм, обязанных своим появлением созданным условиям температурного воздействия и свойственных только данной температуре образования.

Кроме того, поскольку мы признали, что материнское вещество и кероген не подвергались воздействию высокой температуры, трудно себе представить восстановление органических жирных кислот до углеводородов; повидимому, такой дезоксидации не происходило, и кислородный характер керогена подтверждает значительное наличие кислорода. Это приводит нас к выводу о возможности полимеризации самих жирных кислот и сопутствовавших им веществ в кероген, а отнюдь не их дезоксидированных радикалов. Ниже, при подробном разборе продуктов термического разложения горючих сланцев, будет дано доказательство того, как именно в начале крекинга керогена происходит процесс дезоксидации, который Энглер считал совершившимся в течение геологических периодов.

Наконец, автору неизвестны примеры образования готового углеводородного материала в результате естественного разложения животных организмов. Обычно встречаются конечные продукты распада жирных кислот, и известно много примеров, доказательность которых базируется на опытах, прежде всего, самого Энглера, когда в результате сухой перегонки рыб, ему удалось получить смолу и газы углеводородного характера.

Это ещё раз подтверждает, что температурное воздействие на кероген сланца приводит к образованию новых форм органических веществ, в известной мере углеводородного характера.

При этом следует напомнить, что все масла при перегонке горючих сланцев являются вновь образованными. Так, при экстракции растворителями в аппарате Сокслета из прибалтийских сланцев удавалось получить не более 0,5% готовых масел. Такое же положение имеем и для волжских сланцев. Для американских сланцев Мак-Ки[1]) получил следующие цифры экстракта, считая на сланец в процентах, приведённых в таблице 1.

То обстоятельство, что в результате температурного воздействия на кероген не происходит выделения предсуществовавших форм, а образуются новые формы органического вещества, доказывается и сравнением этих веществ в разных стадиях процесса. Так, известно, что практически не дающий экстракта горючий сланец, после воздействия на него хлором, активно присоединяет последний и даёт значи-

Таблица 1.

Растворимость горючих сланцев.

Растворитель / Сланец	Четырёх-хлористый углерод CCl_4	Сероуглерод CS_2	Ацетон CH_3-CO-CH_3	Бензол C_6H_6	Хлороформ $CHCl_3$
Сланец Кентуки . . .	0,037	0,015	—	0,06	0,14
„ Юта	0,740	0,760	0,530	0,91	1,05
„ Колорадо . .	2,040	1,850	1,330	2,23	2,41
„ Грин-Ривер .	1,195	1,270	1,22	1,37	1,75

тельное количество экстракта, состоящего из хлор-производных высокомолекулярного строения. Эти опыты были произведены Хартом [2]) с каменными углями; для горючих сланцев эти опыты описали Мак-Ки и Гудвин [1]). Обработка хлором дала 0,59%, привеса к сланцу. Первоначальный сланец давал экстракта 1,43%, а после хлорирования — 6,23%. П. Когерман [3]) значительно расширил опыты галоидирования горючих сланцев и нашёл, что образцы обработанного галоидами кукерсита обладают значительной растворимостью в спирте и др. растворителях. В то время, как необработанный сланец даёт со спиртом лишь 0,31% экстракта, обработанный хлором растворяется до 26% от первоначального веса. Правда, автор нашёл, что значительная доля экстракта падает на кальциевые соли галоидов. Из экстракта, путём разделения различными растворителями, было выделено 5 различных жидких фракций.

Считается, что при перегонке в вакууме кероген горючих сланцев наименее разлагается. Опыты, проведённые Линденбейном, Когерманом, Цибасовым и др. по перегонке горючих сланцев в вакууме, доказали, что получаемая смола нацело растворяется в серной кислоте и трудно поддаётся анализу.

Линденбейн приводит следующий состав вакуумной смолы:

Кислот	3,55%
Фенолов	21,42 „
Оснований	0,23 „
Спиртов	0,25 „
Непредельных углеводородов .	74,74 „

Таким образом, вакуумная смола состоит из непредельных углеводородов, кислородных и азотистых соединений. Дальнейший крекинг смолы приводит к понижению среднего молекулярного веса продуктов, к активному газовыделению, и этим внешним проявлениям процесса крекинга сопутствуют следующне процессы внутренней реконструкции: высокомолекулярные непредельные и кислородные соединения смолы или битума разлагаются, по крайней мере, на две молекулы каждая, с образованием одной предельной и одной непредельной молекул, т. е. уже однократный разрыв тяжёлых молекул сланцевой смолы приводит к тому, что смола из нацело непредельной становится предельной наполовину. Дальнейший крекинг ещё более может увеличить предельность сланцевой смолы. Например Мак-Ки и Гудвин указывают, что при простой перегонке (при атмосферном давлении) вакуумная смола крекировалась, и в результате количество предельных углеводородов становилось равным 50%. Совершенно очевидно, что, в случае практически осуществляемого швелевания горючих сланцев в печах, происходит многообразное и многократное превращение одного и того же органического материала.

В данном случае процесс крекинга показывает себя в несколько необычном свете. Нефтяники, обычно подвергающие крекированию до конца восстановленный, предельный материал, привыкли смотреть на крекинг, как на процесс, приводящий к образованию непредельных соединений, в данном же случае процесс крекинга частично производит обратное воздействие.

В итоге всех этих рассуждений очевидно, что, в результате температурного воздействия на горючий сланец, происходит многоступенчатый распад керогена, постепенно приводящий к сумме результирующих продуктов, в значительюой мере предельных, являющихся вторичными, третичными и т. д. продуктами распада, непосредственно не выделяющимися из керогена (за немногими исключениями, как напр. H_2S, CO_2, H_2O и др.). Эти продукты, по своему химическому составу разнообразны и не похожи по элементарному составу на кероген. Продукты битуминизации, швелевания и тому подобного температурного воздействия не являются мономерами распавшегося под влиянием тепла полимера, представляющего собой кероген, а являются продуктами крекинга последнего.

Переходя к постадийному рассмотрению вопроса, представим в таблице 2 последовательность стадий изменения горючих сланцев при нагревании.

Таблица 2.

Стадии изменения горючих сланцев при нагревании.

Физические изменения	Химические изменения	Интервалы в °С
а) Сушка сланца	—	до 110—120
Выделение оклюдированных газов	—	„ 150—170
б) Потемнение цвета	а) Дегидратация (H_2O)	170—380
Вспучивание	Дезоксидация (CO_2) Десульфурация (H_2S)	
в) Пластичность, чёрный цвет	б) Битуминизация Послед. газовыделение	
	Начало смолообразования	350—420
г) Усадка	в) Швелевание	
Спекаемость	Дальнейший крекинг органического вещества. Активное газовыделение. Образование полукокса.	420—560
Образование твёрдого полукокса, некоторое посерение цвета		

2. Физические изменения.

а) Сушка сланца и выделение оклюдированных газов. Сейчас интересно проследить не технику сушения сланца, а высушивание, как некий этап, предшествующий термическому разложению керогена.

Наиболее законченной работой в этом направлении является работа П. Когермана,[3]) замерявшего потерю в весе сланца при высушивании его на воздухе и в среде углекислоты при различных температурах. Приводим соответствующую кривую на рис. 1.

Процесс выделения горючим сланцем оклюдированных газов совершается параллельно выделению влаги и заканчивается, повидимому, несколько позднее, нежели высушивание сланца, которого можно достичь вполне уже при 105° С. Разграничить, где кончается выделение оклюдированных газов и начинается выделение газов от разложения сланца, трудно из-за малого количества этих газов. Повидимому, то и другое перекрывает друг друга.

Есть разные взгляды на температуру начала разложения сланца. Из кривой, изображённой на рис. 1, очевидно что всё повышающаяся потеря в весе начинается с 150° С. Эту температуру показывают опыты как в воздушной среде, так и в среде углекислоты. Таким

образом, чистый процесс высушивания и выделения оклюдированных газов очевиден до 150° С. Данные о том, чтобы предварительное высушивание уменьшало последующий выход смолы, автору неизвестны, но очевидно, что кероген сланца ,как громадное большинство очень сложных органических веществ, не выдерживает даже относительно низких температур.

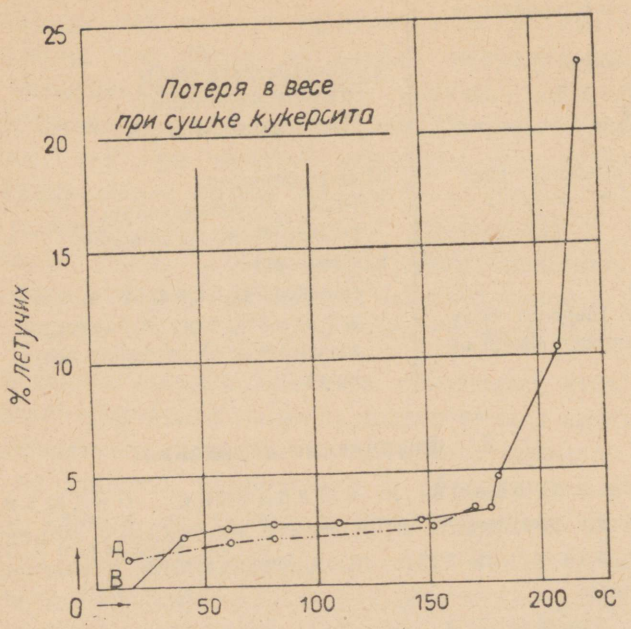


Рис. 1. А — высушивание в углекислоте; В — высушивание в воздухе.

Повидимому, уже при 100—150° С, когда разложение ещё незаметно, устойчивость керогена падает и возникают условия, благоприятные для начала битуминизации. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен ниже.

б) Потемнение цвета и вспучивание. Эти явления наиболее ярко выражены в пределах температур от 170 до 380° С, так как являются основными физическими изменениями в данном интервале температур. Следует заметить, что в начале этого температурного периода происходит только потемнение цвета и не происходит вспучивания; явление же вспучивания наблюдается лишь в конце периода, когда сланец приобретает совершенно тёмную окраску, в пределах температур 340—380° С. И то и другое явление есть ре-

зультат активно происходящего разложения керогена, с одновременным увеличением объёма и газовыделением за счёт H_2O, CO_2 и H_2S. Явление вспучивания не может иметь практического значечия, как это имеет место при коксовании углей, так как оно выражено незначительно и соответственно обладает небольшим давлением. Уже высота слоя разлагаемого сланца создаёт достаточное противодавление для уничтожения вспучивания сланца. Это хорошо иллюстрируется опытами Я. И. Вайнштейна[4]) с гдовскими сланцами, показанными в таблице 3.

Теоретически же вспучивание имеет большой интерес, показывая, что разложение керогена с увеличением объёма идёт ещё до зоны очевидной битуминизации горючего сланца.

Таблица 3.

Зависимость вспучивания сланца от давления.

№ опыта	Давление на сланец в атм.	Максимальное вспучивание в мм	Температура вспучивания		Температура максимального вспучивания в °С
			Начало в °С	Конец в °С	
5	0,00	1	358	400	380
6	0,25	0	—	—	—
7	0,50	0	—	—	—
8	1,00	0	—	—	—

в) Пластичность горючего сланца. Когда сланец приобретает в процессе нагревания температуру 350—360° С, происходит постепенное и всё ускоряющееся, по мере повышения температуры, размягчение сланца.

Последний переходит в так называемое пластическое состояние, в химическом смысле тождественное процессу битуминизации. Пластичность сланца, дойдя до своего максимума, при дальнейшем повышении температуры уменьшается и совершенно исчезает приблизительно около 420° С.

Для различных сланцев это явление проходит по разному. Так, волжские сланцы в меньшей степени подвергаются пластичности, прибалтийские сланцы переходят к пластическому состоянию почти мгновенно и во всем объёме, так что пластическое состояние, например, у гдовских сланцев, выражено гораздо ярче, нежели у большинства других топлив. Явление пластичности имеет очень важное значение в промышленной практике, так как приводит к образованию

„козлов“ в промышленных печах. т, е. к такому состоянию, когда загрузка сланца, первоначально состоящая из отдельных кусков, сливается в общий массив, приобретает липкость и теряет сыпучесть. В результате этих явлений сланец неподвижно зависает в печи, разгрузка и поступление свежего сланца приостанавливается, а печь переводится на простой для выбивания „козла“. Так как теплопроводность сланца в пластическом состоянии хуже, нежели в твёрдом, то дальнейшее прогревание загрузки по объёму, необходимое для повышения температуры и, следовательно, для выхода из температурной зоны пластического состояния опять к кусковому материалу очень затруднено ввиду ухудшенной теплопроводности. Затруднено также и газовыделение из объёма сланца. Поэтому, зона пластического состояния является нежелательной.

Отсутствие у волжских сланцев ярко выраженного пластического состояния всё же не исключает, в некоторых случаях, образования „козлов“, если, например, недостаточно организована эвакуация смолы из верхней зоны реторты и, при опускании сланца в более горячие поясы, будет происходить отгонка сконденсировавшихся вверху тяжёлых погонов смолы на кусках сланца. Остающийся на кусках сланца пек совместно с вновь образуемым битумом может оказаться достаточным условием для слипания и, следовательно, для образования „козлов“ в реторте.

Сравнительно с другими видами топлив, прибалтийские горючие сланцы обладают свойством пластичности при наиболее низкой температуре и с наибольшей степенью размягчения.

Это обстоятельство подтверждает В. А. Ноздреев пластометрией гдовского сланца в аппарате Агде-Линкера.

Пластичность является физическим выражением происходящей химической реконструкции горючего сланца, когда крекированный в некоторой первой степени кероген не потерял ещё основного количества жидкого органического материала и его достаточно для нарушения твёрдой структуры сланца и перевода минеральных составляющих как бы во взвешенное состояние.

Г. Л. Стадников определяет переход угля в пластическое состояние, как сложное явление, которое состоит из процессов плавления собственно, процессов растворения труднoплавких веществ в расплавившейся массе угля и диспергирования неплавких веществ в расплавившемся сложном растворе.

Процесс взаиморастворения органических частей разлагающегося керогена сланца видимо имеет значение, и первоначально содержа-

щиеся битумы, повидимому, оказывают влияние на степень размягчения. Это влияние меньше, чем у углей, имеющих значительно большее содержание битумов „А“. Приводимая ниже кривая В. А. Ноздреева для гдовского сланца подтверждает вышеописанное (см. рис. 2).

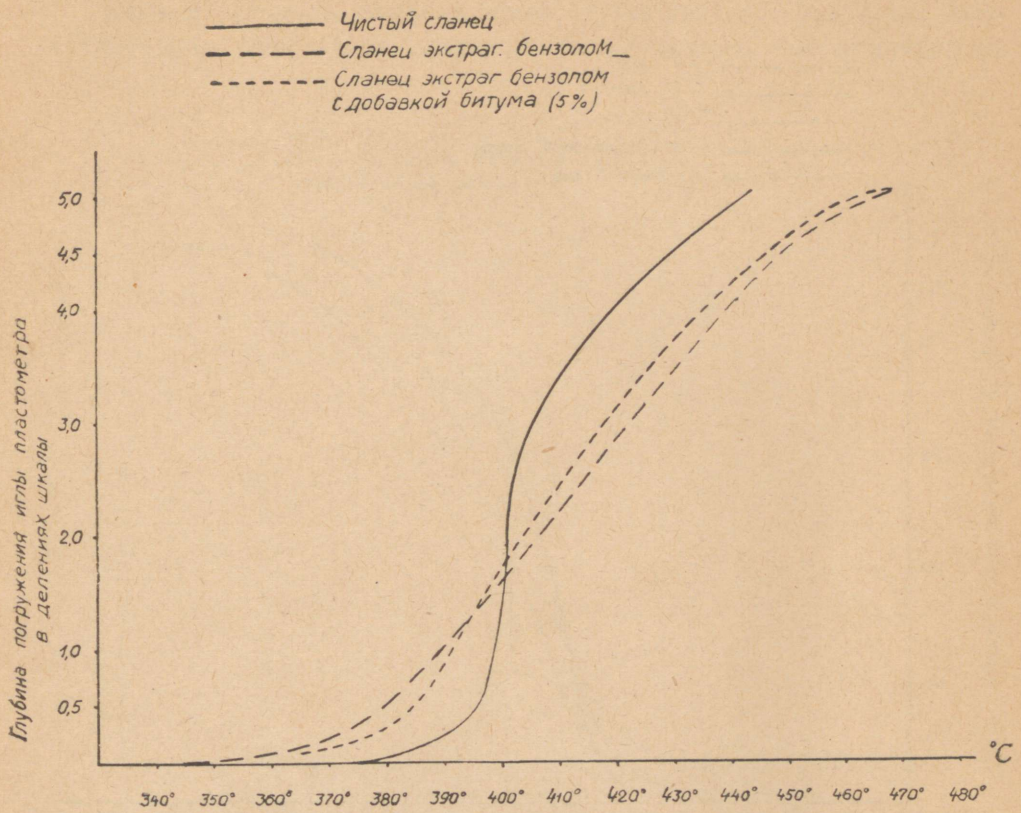


Рис. 2.

То обстоятельство, что сланец, освобождённый от битумов „А“, показывает способность размягчаться ранее, нежели обычный сланец почти на 30° С, обусловлено не отсутствием битумов „А“, а предварительным нагреванием сланца при температуре кипения бензола, в течение 2 недель.

Данные о влиянии предварительного нагревания сланца на его пластичность, чрезвычайно важны, но недостаточно обширны.

Производились опыты прогрева сланца, когда теплоносителем был перегретый водяной пар (см. рис. 3), в другой серии опытов в качестве теплоносителя применялась углекислота (см. рис. 4).

Во всех случаях, после предварительного нагревания сланца в пределах температур от 300° до 350° С, несколько уменьшалась степень размягчения сланца, значительно растягивалась температурная зона пластического состояния, особенно за счёт понижения точки размяг-

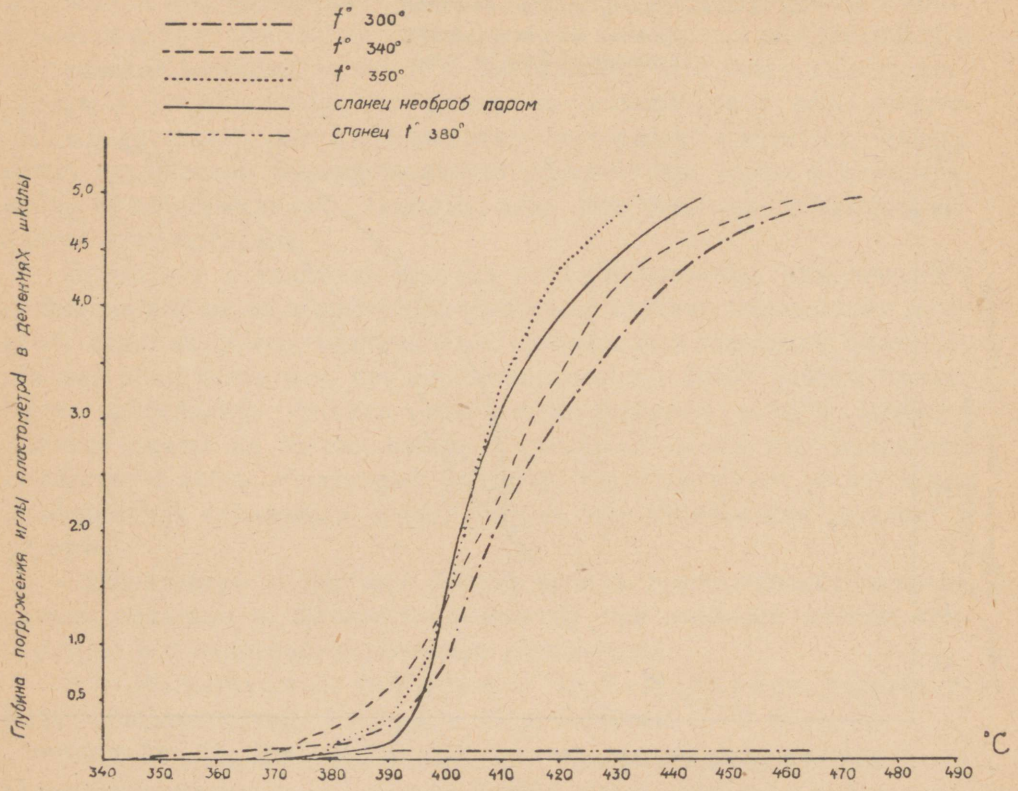


Рис. 3.

чения. Следует особо отметить несколько необычайный факт, когда сланец, предварительно нагретый до 380°, вдруг совершенно терял свойства пластичности. Это наблюдение Ноздреева трудно объяснить и оно ждёт своего подтверждения.

Интересно отметить влияние скорости прогревания и величины зерна сланца на его пластическое состояние [4]).

Чем мельче зерно сланца, тем большей степени размягчения он достигает; при этом область температур пластического состояния несколько расширяется в сторону более высоких температур, для скорости

нагревания, равной 10° С в минуту. Очевидно, что порошкообразный сланец при выделении битума гораздо легче переходит в состояние расмягчения и эластичности, нежели имеющий твёрдую структуру цельный кусок сланца.

Наконец, скорость подъёма температуры является фактором, способствующим проявлению пластического состояния. Так, при повыше-

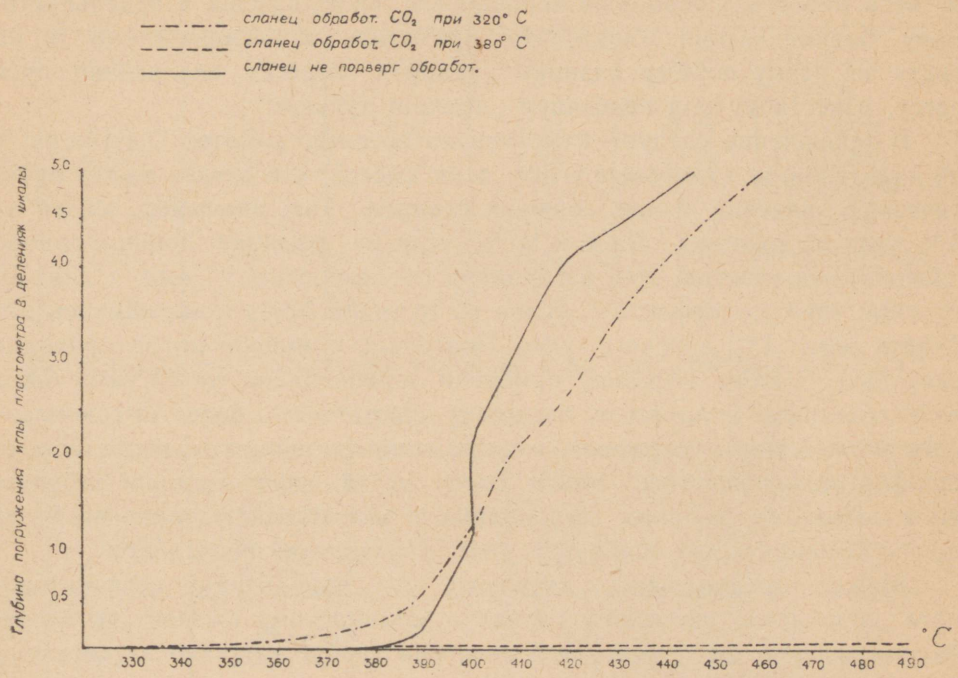


Рис. 4.

нии скорости нагревания для любой крупности зерна сланца, происходит увеличение конца зоны пластичности с 426° С до 454° С; начало-пластичности также наступает на 10° С раньше. Сама степень пластичности становится гораздо большей. Так, для сланца не порошкообразного, а зернистого (2—5 мм) степень пластичности пропорциональна скорости подъёма температуры; например при скорости нагревания равной 2 мин. пластичность равна 6 мм/мин, а при скорости нагревания равной 10 мин. пластичность равна 30 мм/мин.

Таким образом, из данных опытов, вопреки установившемуся противоположному мнению, следует, что для того, чтобы пройти зону пла-

тичности с меньшим её проявлением, наилучшим условием является небольшая скорость прогревания с тем, чтобы данного тепла было достаточно для крекирования части керогена не только до битума, но и до летучих компонентов, т. е. до смолы и газа с немедленной их эвакуацией. Последующий незначительный подъём температуры прокрекирует новую часть керогена, для которой ранее заданная температура была недостаточна. Таким образом, в состояние пластичности вводится не весь кероген, а возможно меньшие его части, каждая в отдельности. Зону битуменизации желательно проходить последовательно (а не сразу по всему объёму сланца), крекируя кероген аналогично процессу, известному под названием „крекинг гуськом".

В заключение следует отметить интересные работы Одиберо[5]) по плавлению не отдельных углей, а их смесей, что может иметь практическое значение и для горючих сланцев. Так, например, шихта из 5% угля из рудника Ланс и 95% угля из рудника Марль-Гранове плавилась полностью при нагревании со скоростью 1°/мин, а для получения того же эффекта с углем из рудника Брюэ понадобилось добавить всего 1% ланского угля. Подобных примеров автор приводит несколько. Таким образом, прибавка легкоплавких углей, хотя бы в незначительном количестве, вызывает пластичность более высокоплавкого угля. Автор утверждает, что при микроскопическом исследовании шлифов получающегося кокса смеси углей дают единую твёрдую фазу. Поэтому, добавка легкоплавкого угля обусловливает не более прочную цементацию основного угля, а плавление последнего.

Можно предположить например, что прибавление незначительного количества гдовского сланца к кашпирскому вызовет активную битуминизацию последнего. Эта аналогия требует однако экспериментального подтверждения.

г) Усадка и спекаемость. При дальнейшем повышении температуры сланца, подвергаемого швелеванию, т. е. при температуре свыше 420° С, происходит дальнейший крекинг керогена до молекул с меньшим молекулярным весом и большей летучестью. Начинается интенсивная эвакуация продуктов разложения и, следовательно, обеднение разлагаемого сланца органическим веществом. Всё это приводит к потере пластичности и к отвердеванию остаточного сланца. Цвет постепенно меняется от чёрного до серого в конце перегонки, а сам полукокс даже может превратиться в трещиноватый. Процесс удаления главной массы и остатков летучих из полукокса сопровождается не только затвердеванием или спекаемостью остатка, но и усадкой его по объёму. Величина усадки в значительной мере зависит от вели-

чины давления на слой топлива. Некоторые данные по усадке гдовского сланца (по Вайнштейну) приводятся в таблицах 4 и 5[4]).

Таблица 4.

Усадка гдовского сланца.

№ опыта	Давление на загрузку в кг/см²	Линейная усадка по диаграмме в мм	Действит. линейн. усадка в мм	Действит. объём усадки в см³	Процент объёмн. усадки	Характеристика корольков
1	0,00	19	5,76	16,25	10,52	спёкшийся, слабый
2	0,25	76	23,03	65,08	46,06	спёкшийся
3	0,50	84	24,44	71,89	48,88	спёкшийся, плотный и прочный
4	1,00	92	27,90	78,67	55,80	спёкшийся, очень плотный и прочный

Усадка сланца с размерами зёрен от 2 до 5 мм даётся в таблице 5.

Таблица 5.

№ опыта	Давление в кг/см²	Линейная усадка в мм по диаграмме	Время усадки в мин.	Температура усадки		Период усадки в °С
				Начало в °С	Конец в °С	
5	0,00	24	15	506	549	43
6	0,25	57	32	464	560	96
7	0,50	75	45	422	557	135
8	1,00	88	58	393	552	159

Таким образом, период усадки и её величина становятся большими при увеличении давления.

3. Химические изменения.

а) Начало разложения и начальное газовыделение. На стр. 8 при рассмотрении рис. 1 нами уже упоминалось, что трудно установить определённую температурную точку начала разложения керогена, да это и не имеет большого практического значения.

Очевидно, что, начиная со 150—170° С, сланец всё интенсивнее теряет свой вес и, повидимому, эту температуру можно принять за

начальную для крекинга керогена горючих сланцев. При 170° С Когерман наблюдал выделение газов и нашел в них углекислоту. Приведём таблицу 6 (по Джонсу) с внесением в неё цифр для горючего сланца гдовского месторождения.

Таблица 6.

Температура разложения по Джонсу.

	Гдовский горюч. сланец	Древесина	Молодой бурый уголь	Чёрный лигнит	Иллинойский уголь	Каванский газов. уголь	Бездымный (тощий) уголь	Антрацит
Нелетучий углерод в %		25,0	29,5	35,0	58,0	71,0	80,0	92,1
Температура первичного разложения в °С	150	150	230	260	300	330	360	390

Низкая температура разложения вполне находит себе объяснение. Если принять, что кероген горючего сланца образован, главным образом, за счёт жировых остатков организмов, то в таком случае он должен представлять собою сложные агрегации жирных органических кислот и их кальциевых и др. солей. В несколько меньшей мере кероген состоит из продуктов уплотнения дезоксидированных частей органических кислот, смол и восков. Чем больше молекулярный вес органического соединения, тем ниже температура его разложения. Это ещё более верно для органических веществ, богатых кислородом. Известно, например, что сырая нефть богаче нафтеновыми кислотами, чем сумма дериватов, полученных путём её разгонки. Это значит, что нафтеновые кислоты являются термически неустойчивыми соединениями и способны разлагаться даже в обычных условиях перегонки. Состав керогена прибалтийских сланцев может определяться эмпирической формулой ($C_8H_{11}O$), из которой видно богатое содержание кислорода в керогене.

В приложении к каменным углям замечено, что чем уголь богаче по содержанию в нём кислорода, тем ниже температура начала его разложения.

Это иллюстрируется, например, следующими данными, полученными Портером и Тейлором[8] для некоторых американских углей, приводимых нами в табл. 7.

Таблица 7.

Зависимость выделения летучих от содержания в угле кислорода.

Составные части \ Штат	Западная Виргиния	Питтсбург	Иллинойс	Уайоминг
Летучие вещества	22,42	36,69	39,70	47,35
Углерод	89,30	85,25	80,90	74,94
Водород	4,88	5,45	5,14	5,26
Кислород	3,60	5,59	10,89	16,93
Конституционная вода, выделяющаяся до 250°	2,30	4,30	8,29	12,64
Зола в рабочем топливе . . .	3,23	9,07	9,17	6,45

Очевидно, что чем больше содержание кислорода в исходном угле, тем больше и выход продуктов разложения при 250° С, т. е. тем ниже температура начального разложения.

Возвращаясь к вопросу о разложении керогена, заметим, что сторонники теории деполимеризации ограничивают верхний предел температур для деполимеризации в 400—420° С, отводя процессам крекинга органического материала каких-нибудь 100—130° С (считая до 550° С).

Однако, известно, что только индивидуальные органические соединения иногда способны крекироваться в очень узком интервале температур. Смеси же веществ крекируются в тем большем интервале температур, чем сложнее сама смесь. Так, известно, что такая довольно однородная смесь соединений, как парафин, в главной массе крекируется в пределах 600—650° С, т. е. для его разложения достаточно интервала в 50° С. Но уже более сложная смесь веществ, например нефтяной керосин, при крекинге размазывается на 200° С температурной шкалы. Несомненно, что для несравненно более сложной смеси органических веществ, какой является кероген сланца, температура крекинга должна представлять собой более широкий интервал, чем приведённые примеры, т. е. не 50° и не 200° С, а 350—400° С. Если мы эту температуру вычтем из конечной для крекинга сланца, т. е. из 500—550° С, то и получим в качестве начальной температуры разложения 150° С.

Наконец, общеизвестно, что, например, кальциевые и бариевые соли органических жирных кислот разлагаются при нагревании с образованием кетонов и альдегидов. Последнее обстоятельство доказывает не только правдоподобность низкой температуры начального разложения керогена, но и объясняет, почему в первой фазе разложе-

ния, т. е. начиная с 170° и выше, мы прежде всего наблюдаем процесс выделения H_2O и CO_2. Эти продукты являются результатом начинающегося крекинга жирных кислот, их солей и других кислородосодержащих соединений.

б) Битуминизация. В пределах температур от 350° до 420° С горючие сланцы претерпевают стадию битуминизации, что, в физическом значении, соответствует периоду пластического состояния.

Последнее обстоятельство и является результатом того, что значительные количества жидких битумов, выделяющиеся в этом интервале температур, в результате крекинга керогена, разрушают твёрдую структуру сланца, превращаясь в коллоидную систему, содержащую минеральные включения и неразложенный ещё кероген в диспергированном состоянии. Если бы битум являлся продуктом деполимеризации, а не крекинга керогена, то как мономер он был бы тождественен по химическому составу полимеру, т. е. керогену, но опыт показывает другое. Ранее нами указывалось, что эмпирическую формулу для керогена гдовского сланца можно принять равной $(C_8H_{11}O)_n$ а для битума кукерсита Пуксов нашел формулу $C_{65}H_{88}O_4$.

Из соотношения кислорода и остальных составляющих молекулы, очевидна дезоксидация керогена, т. е. как раз тот первичный процесс крекинга, о котором только что говорилось выше. В результате дезоксидации и битуминизации, мы получили гамму новых продуктов (газы, битум и смолу), разных по химическому составу и не идентичных химическому составу исходного керогена.

К. Лутс[8]) высчитал константу скорости мономолекулярной реакции разложения керогена кукерсита и нашел её: $K = 0{,}0151$ (в минуту).

Столь большое значение константы скорости соответствует способности керогена, как сложного кислородного соединения, легко разлагаться при воздействии температуры.

Тот же автор правильно указывает, что при получении из сланца битума, параллельно протекают два процесса: первый — собственно битуминирование, второй — дальнейшее разложение самого битума. Бесспорно — скорость второй реакции меньше скорости первой, так как битум температурно более устойчив, чем кероген. Но, по мере накопления битума, количество образующейся смолы возрастает, а количество битума убывает, — по закону действия масс.

Это рассуждение Лутса бесспорно правильно и наглядно подтверждается опытами Н. В. Попова и В. П. Цибасова[9]) даже для постоянной температуры (см. табл. 8).

Таблица 8.

Зависимость выходов смолы и битума от времени реакции при $t = const$.

Время реакции	Температура в °С	Выход смолы	Выход битума в %	Общий выход в %
1 ч. 40 мин.	410°	5,36	32,10	37,46
2 ч. 30 мин.	410°	7,98	29,81	37,75

Несомненно, что при дальнейшем повышении температуры до той степени, какую при своём образовании битум не испытывал, скорость смолообразования будет значительно больше скорости битумообразования и последняя при некоторой температуре будет равна нулю.

Проследим некоторые данные для битумо- и смолообразования прибалтийских сланцев в таблице 9.

Таблица 9.

Продукты термического разложения прибалтийских сланцев.

Темпер. в °С	Смола в %	Битум, экстраг. бензолом в %	Сумма смолы и битума в %	Полукокс в %	Подсмольная вода в %
350	0,68	1,15	1,83	95,63	1,08
390	2,38	8,77	11,15	83,40	1,10
400	2,82	10,26	23,08	69,10	2,47
410	5,36	32,10	37,46	52,00	3,54
420	7,27	26,03	33,30	52,85	5,52
430	12,93	9,47	22,40	61,64	7,69
440	12,64	6,63	19,27	63,97	5,29
450	15,08	3,32	18,40	62,99	7,69
500	21,70	0,10	21,80	62,83	8,95

Для волжских сланцев процесс битуминизации выражен не столь ярко, но общая закономерность очевидна и в таблице 10, составленной для кашпирского сланца.

Из приведённых в таблицах 9 и 10 данных очевидно, что в начале процесса скорость образования битума больше, чем скорость образования смолы. Максимальная скорость битумообразования для ленинградских сланцев лежит в пределах температур 400—410° С, а для кашпирских — 350° С. Достигнув максимума, выход битума, в том и другом случае, к концу процесса швелевания падает до нуля.

Таблица 10.

Продукты термического разложения кашпирских сланцев.

Темпер. в °С	Смола в %	Битум, экстраг. бензолом в %	Сумма смолы и битума в %	Полукокс в %	Подсмольная вода в %	Газ
330	0,57	1,99	2,56	93,12	2,02	2,30
350	1,28	3,19	4,47	91,49	0,79	3,25
370	2,55	3,14	5,69	86,88	3,69	3,74
390	4,68	2,22	6,90	82,53	5,05	5,52
410	7,85	0,92	8,77	82,02	3,79	5,42
430	6,15	0,30	6,45	81,47	4,45	7,63
450	8,10	0,13	8,23	81,08	5,24	5,45
500	11,06	0,00	11,06	76,55	6,06	6,33

При образовании битума, повидимому, имеют место явления деполимеризации некоторых частей керогена, а также взаиморастворение близких по составу частей. Однако, в целом процесс битуминизации является процессом крекинга, а явления деполимеризации, взаиморастворения и пр. играют незначительную, подчинённую роль и не характеризуют процесса.

В заключение следует отметить, что чистого периода только битумообразования при швелевании горючих сланцев не существует. Область от 350° до 420° С обычно называется температурной областью битуминизации только вследствие превалирующего значения битума в балансе продуктов крекинга, но одновременно с битумом, на всём протяжении описываемых температур, образуется также смола и происходит активное выделение всех компонентов газа швелевания.

в) Швелевание. Дальнейшее повышение температуры разложения сланца в пределах 420—560° С соответствует зоне собственно швелевания, или полукоксования т. е. такого состояния процесса крекинга, когда основное место занимают реакции крекинга органического вещества до летучих соединений, т. е. в этом интервале температур выделяется главная масса смолы, газа и подсмольной воды.

Одновременно происходит образование твёрдого полукокса за счёт минеральной части сланца и углерода, или очень богатых углеродом углеводородов, которые являются непременным следствием глубоко идущего крекинга органического вещества.

Определяя сущность процесса швелевания, как процесса, при котором доминирующая скорость принадлежит реакциям смолообразования — получим, что зона швелевания не всегда и не для всех сланцев укладывается в 420—560° С, а несколько смещается в соответствии с особенностями керогена данного горючего сланца. Так, кероген прибалтийских сланцев более теплоустойчив и собственно для него температура швелевания равна 420—560° С.

Но для волжских сланцев, кероген которых значительно менее теплоустойчив, эта температура швелевания смещается в сторону более низких температур, а именно в пределы 370—500° С, т. е. на 60° С ниже, нежели для прибалтийских горючих сланцев.

Приводимые суждения иллюстрируются в таблице 11.

Баланс швелевания некоторых сланцев приводится ниже в таблице 12.

П. Когерман нашёл для смолы кукерсита, полученной при 500° С элементарный состав = С — 82,14%, Н — 10,43%. Для кокса: С — 27,87%, Н — 1,14%.

Продолжая рассуждения, сделанные уже нами при описании процесса битуминизации, приведём цифры отношения углерода к водороду в таблице 13.

Таблица 11.

Температурные интервалы швелевания сланцев.

Температура перегонки в °С	Веймарнский сланец			Кашпирский сланец			Общесыртовский сланец		
	Смола в %	Битум в %	Сумма в %	Смола в %	Битум в %	Сумма в %	Смола в %	Битум в %	Сумма в %
350	—	—	—	—	—	—	3,71	4,22	7,93
370	—	—	—	2,55	3,14	5,69	5,53	4,03	9,56
380	—	—	—	3,01	2,46	5,47	8,68	4,36	13,04
390	—	—	—	4,68	2,22	6,90	11,41	3,06	14,47
400	—	—	—	5,46	0,64	6,11	13,49	1,60	15,09
410	—	—	—	7,35	0,92	8,77	—	—	—
420	7,27	26,03	33,30	4,73	0,79	5,52	14,64	0,66	15,30
430	12,93	9,47	22,40	6,15	0,30	6,45	—	—	—
440	12,64	6,63	19,27	6,46	0,21	6,67	—	—	—
450	15,08	3,32	18,40	8,10	0,13	8,23	13,95	0,21	14,16
500	21,70	0,10	21,80	11,06	0,00	11,06	15,35	0,13	15,48
550	—	—	—	—	—	—	15,64	0,10	15,74

Таблица 12.

Баланс перегонки сланцев.

Наименование сланца	Баланс перегонки в реторте Фишера в%			
	Смола	Полукокс	Подсмольная вода	Газ и потери
Кендерл. смесь 4 пластов	19,36	59,90	12,03	8,71
Савельевский сланец	8,40	85,60	4,50	1,50
Захарьевский II пласт	10,20	79,40	8,8	1,60
Кировский сланец № 611	17,53	73,58	1,88	7,01
„ „ № 527	4,81	77,88	12,81	4,50
Вурнарский из шахты ННУ	14,72	66,22	9,10	5,86

Таблица 13.

Элементарный состав керогена и продуктов швелевания сланца.

Наименование продукта	% C	% H	$\frac{C}{H}$
Кероген	76,6	9,1	8,40
Битум	83,0	9,4	8,81
Смола	82,14	10,43	7,87
Полукокс	27,87	1,14	24,45

Таким образом, суммарно в процессе крекинга керогена, произошла не только дезоксидация керогена, но и обогащение летучих продуктов (смола) швелевания водородом за счёт обеднения водородом полукокса.

Тепловые изменения, происходящие при крекинге керогена сланца, видны из приводимых ниже кривых.

На рис. 5 изображён тёпловой эффект швелевания 3 американских сланцев [1]).

На рис. 6 изображён тепловой эффект швелевания кукерских сланцев [3]).

Из приведённых кривых очевидно, что процесс швелевания является эндотермическим, поглощает тепло. Экзотермичность процесса проявляется только в конце швелевания и, повидимому, несвойственна самому швелеванию, так как обязана своим появлением начинающимся реакциям образования водяного газа.

В заключение следует заметить, что процесс термического распада керогена при швелевании горючих сланцев есть чрезвычайно слож-

ный комплекс реакций крекинга, приводящий к непрерывному ряду превращений, соответственно подъёму температуры и времени теп-

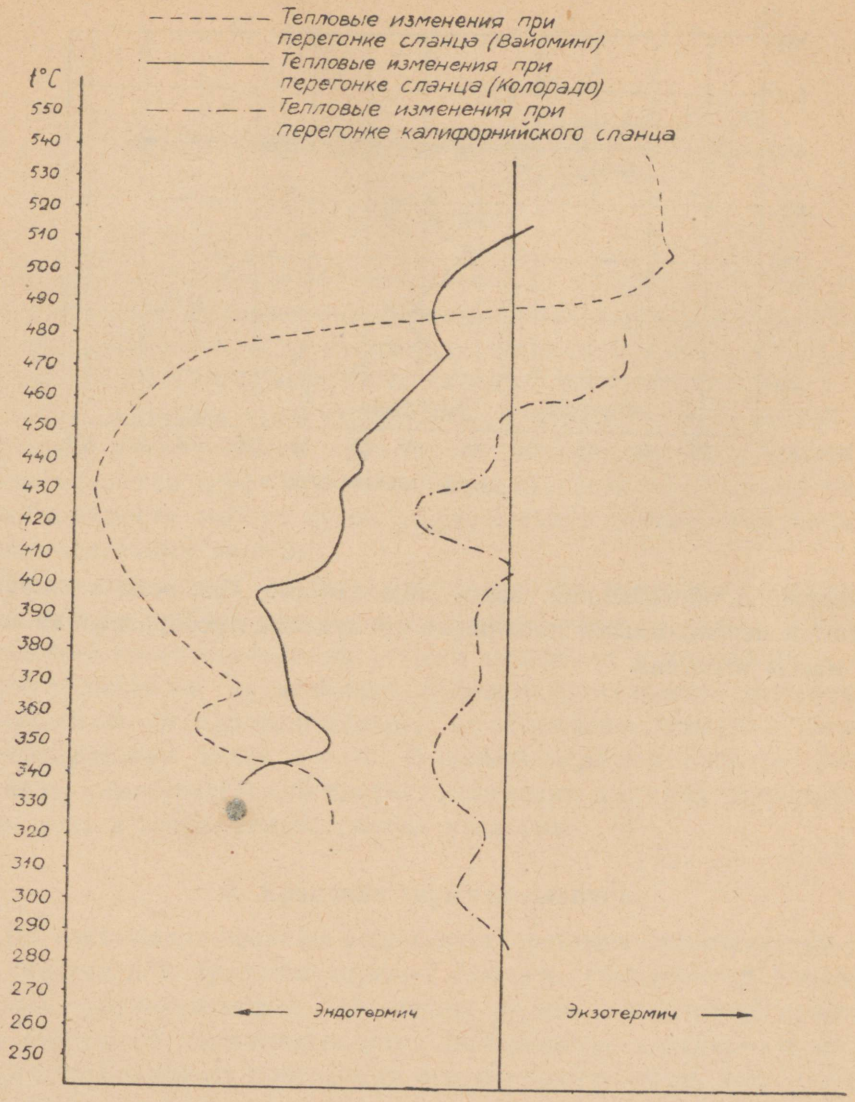


Рис. 5.

лового воздействия. Эти превращения подчинены общему закону термохимических реакций, в результате которого вещество превра-

щается в формы с наименьшим запасом энергии, отвечающие наибольшей стабильности при данной температуре. Всё это приводит к

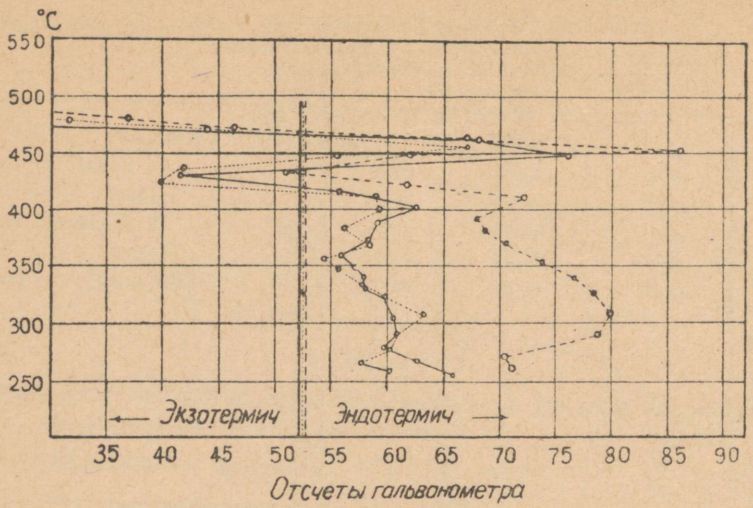


Рис. 6.

образованию обогащённой водородом смолы. Газ, вода и полукокс являются необходимыми побочными продуктами преобразования основной массы керогена.

II. Технология швелевания сланцев.

1. Введение.

В результате многообразия горючих сланцев и сложности их состава и свойств, химическая технология горючих сланцев, несмотря на столетнюю давность, до настоящего времени не имеет общепризнанных процессов и аппаратов по химической переработке.

Опыт промышленной переработки сланцев в значительной мере разрознен. Таким образом, трудность изложения предмета заключается в невозможности опереться на готовый крупнопромышленный опыт и в необходимости выбора путей промышленной переработки на основе только отдельных опытов.

Кроме изложения, составляющего предмет химической технологии, практические соображения вызывают необходимость начать изложение с операций подготовительных, строго говоря, не относящихся к химической технологии, но имеющих большое практическое значение. Таковыми являются: хранение сланцев, их обогащение, основные элементы конструирования печей и т. п. В полной мере эти вопросы должны составить самостоятельный предмет изложения и потому затрагиваются нами лишь в необходимых, сжатых размерах.

2. Хранение горючих сланцев.

До настоящего времени отсутствует практика строительства крупных складов для хранения горючих сланцев. Нам кажется вполне доступным воспользоваться для наших целей многолетней практикой угле-химической промышленности. Большинство коксохимических заводов организовывает склады угля под открытым небом, хотя каменные угли легко поддаются окислению, разогреванию и даже самовозгоранию. Горючие сланцы, как нами ранее описывалось, не подвергаются окислению в размерах, практически заметных, и не подвержены процессу самовоспламенения, и в таком случае не остаётся причин опасаться открытого хранения горючих сланцев в большей мере, чем это делают

углехимики. Смерзание сланца и связанное с этим явлением расслаивание его кусков не имеет большого значения, так как период хранения горючего сланца, в нормально работающем предприятии, повидимому, не будет превышать пятимесячного срока.

Открытые склады имеют то преимущество, что не требуют больших капитальных затрат на их строительство.

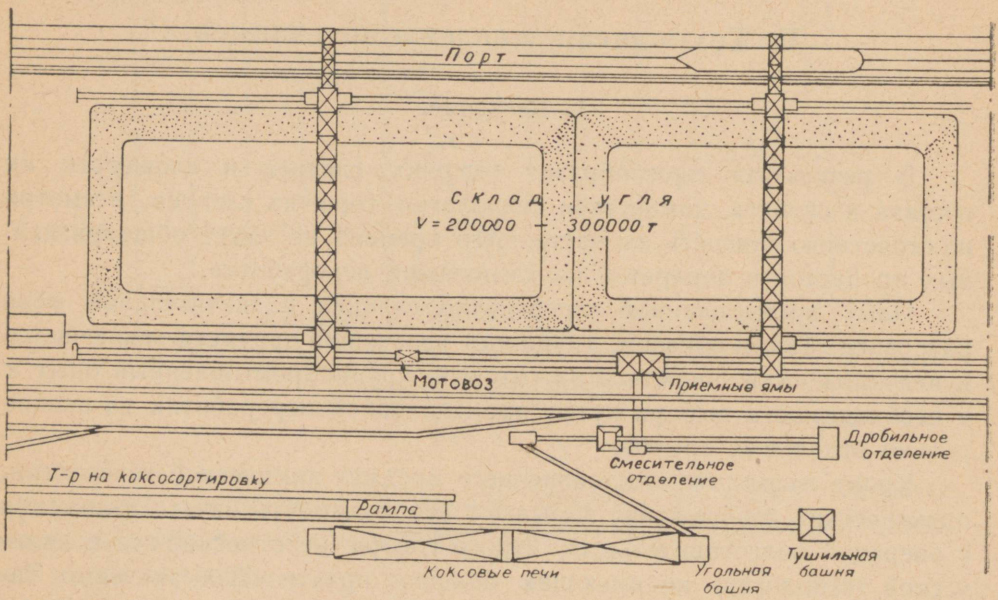


Рис. 7.

Площадка под склад обычно выбирается в непосредственной близости от печей коксования. Она не должна иметь верховых грунтовых вод, причём необходимо предусматривать отводы воды, накапливающейся в результате осадков. Подошва (пол) складской площадки изготовляется путём утрамбования слоя жирной глины и, реже, бетонируется.

На рис. 7 изображён план одного угольного склада на 300 000 тонн угля.

Доставляемый на склад сланец должен сгружаться на площадки рядом с железнодорожными путями. Впоследствии, имеющимися на складе кранами, сланец должен быть выложен в штабель. Кроме площадок для хранения сланца и удобной его транспортировки к печам, должны быть предусмотрены площадки для складывания полукокса и удобной вывозки его на место переработки.

Укладка сланца в штабели может производиться в любом количестве, если это не лимитируется специальными условиями, как например правила пожарной безопасности, удобство последующей разработки штабеля и т. п. При выкладке углей в штабели длину штабелей не делают более 25, а ширину 10—20 метров. По правилам пожарной безопасности, между такими штабелями сохраняют разрывы, достаточные для переброски угля в случае самовоспламенения.

По высоте штабели выкладываются различно: от 1,5 до 4,5 м. Лимитом высоты является способность угля к окислению и самовозгоранию. В случае штабелирования с большой высотой особое значение имеет трамбовка. Обычно трамбуются угли слоями не более одного метра высотой. Эта операция производится тяжёлыми катками при помощи тракторов. Трамбование, кроме прочности штабеля, придаёт ещё меньшую внутренюю поверхность, подвергающуюся воздействию атмосферных условий.

3. Обогащение горючих сланцев.

Изучение петрографического строения горючих сланцев показывает их неоднородность. Отдельные прослои горючего сланца содержат различное количество органического вещества. Это обстоятельство особенно важно для волжских, в частности кашпирских сланцев, где отдельные пласты сланца резко отличаются по своему качеству. Для прибалтийских и, в частности, гдовских сланцев характерно наличие сростков сланца с кусками породы, и иногда сланец загрязняют выколотые куски пустой породы.

Сланец, добываемый в Эстонии, делится на 3 основные сорта:

1-ый сорт — крупный сланец, без сланцевой мелочи, сростков и пустой породы;

2-ой сорт — сланец средней крупности, без сланцевой мелочи, но с содержанием сростков и незначительного количества пустой породы;

3-ий сорт — сланцевая мелочь, сростки и пустая порода.

Гдовские рудники не сортируют сланец, благодаря чему значительно ухудшаются его качества для химико-технических целей. Так называемый „рядовой“ гдовский сланец имеет состав, указанный в таблице 14.

Указанный состав приводит к выводу о необходимости сортировать сланец, чтобы не загружать транспорт перевозкой громадных количеств пустой породы и не прогонять балласт через перерабатывающие сланец печи, снижая их производительность.

Таблица 14.

№ пп.	Наименование фракции	Весовой %	Вес 1 м³ в кг
1	Сланец от 15 до 175 мм	39,70	780,0
2	Сланцевая мелочь 0—15 мм . . .	29,65	935,0
	Итого сланца	69,35	—
3	Серозелёный известняк, сростки „кулак", сероголубоватый известняк и пр.	30,65	1103,0
4	Товарный рядовой сланец	100,00	939,0

Сланцы кашпирского, савельевского и веймарнского месторождений подвергались опытам обогащения в обогатительном цехе опытного завода НИУ на спиральном сепараторе, на воздушном столе Коттреля и др. Эти опыты не дали положительных результатов. Как сообщает Н. М. Попов[10]), наилучшие результаты были получены при опытах разделения по удельным весам в жидкой среде на аппарате Чанса. Так, для кашпирского сланца была взята смесь 2-го и 3-го пластов со средней теплотворной способностью 2300 кал. После обработки получили 3 фракции: 1) концентрат с теплопроизводительностью 3200 кал. и с выходом 45%, 2) концентрат с теплопроизводительностью 2 300 кал. и выходом 13%, 3) хвосты калорийностью 1330 кал. с выходом 42%.

Эти результаты, как и результаты опытов для других сланцев, неудовлетворительны. Пока наилучший эффект отбора породы и сортировки сланца получается в результате ручного отбора, что малопроизводительно и не может удовлетворить крупное производство.

4. Элементы конструирования печей.

Данный вопрос не поддаётся детальному освещению в небольшом объёме, вследствие чрезвычайного разнообразия печей, применявшихся и применяемых для швелевания сланца.

Очевидно, что при конструировании печей для швелевания сланца с целью получения смолы, основной задачей конструкции должно быть достижение максимального выхода смолы.

Чем больше выход смолы, чем ближе он к теоретически возможному, тем более конструкция соответствует своей цели.

При этом должны быть соблюдены следующие условия:

1. Необходимо максимально развить мощность печи, т. е. добиться того, чтобы печь в качестве единственного аппарата, независимо от общего количества печей на данном заводе, обладала большой мощностью по количеству швелюемого сланца в единицу времени.

2. Соображения экономичности приводят к необходимости развивать производительность печи, т. е. к увеличению того количества сланца, какое можно прошвелевать в данном объёме печи на единицу её поверхности, или объёма например на 1 м^2/час; на 1 м^3 объёма/час.

3. Тепловые и вообще энергетические затраты (топливо, пар, электроэнергия) на тонну перерабатываемого сланца должны быть по возможности, снижены. Это чрезвычайно важный экономический фактор, разрешению которого следует уделить особое внимание. Опыт показывает, что тепловой эффект швелевания в различных стадиях процесса бывает и эндо- и экзотермическим. Но, в целом, следует считать процесс швелевания эндотермическим. Затрата тепла на разложение одного килограмма сухого сланца колеблется в пределах 400—500 кал. Основным моментом конструкции следует считать решение вопроса теплопередачи, который целиком зависит от выбранного способа обогрева, материала печи, её тепловых потерь а также и от крупности сорта самого сланца.

Теплоёмкость горючего сланца обычно считают равной 0,3 кал/кг/^{0}С Коэфициент теплопередачи, вероятно, меняется в широком интервале для различного сланца и для различной крупности в пределах одного сорта горючего сланца. Для каменных углей коэфициент теплопередачи принято считать равным примерно 0,103-0,140 кал. на 1м^2 в час при разнице температур в 1^0 С.

4. При конструировании должна быть предусмотрена возможность регулирования нагрева швелюемого материала по желанию операторов.

5. Следует предусмотреть надёжные устройства, обеспечивающие: а) удобство загрузки, отсутствие засоса воздуха и плотность закрываемых загрузочных отверстий: б) беспрепятственность продвижения загрузки внутри печи с тем, чтобы не произошло зависания, приминания или других явлений, способствующих застреванию загруженного материала внутри печи; в) удобство разгрузки, отсутствие загорания продуктов перегонки в печи в результате засоса воздуха через разгрузочное отверстие и герметичность закрывания разгрузочного отверстия.

6. Наконец, следует предусмотреть, чтобы обслуживание печи было хорошо механизировано и не требовало большой затраты рабочей силы и тяжёлого ручного труда.

III. Главные типы печей для швелевания.

1. Принципы наружного и внутреннего обогрева.

Несмотря на чрезвычайное разнообразие отдельных конструкций печей, предложенных для перегонки горючих сланцев, последние можно разделить на два, резко отличающиеся типа: 1) печи с внешним и 2) печи с внутренним обогревом.

Печи с внешним обогревом обычно представляют собой реторту или шахту, выполненную из чугуна или из чугуна и огнеупорной облицовки. Обогрев этого аппарата производится дымовыми газами от специальной топки, где сжигается кусковое топливо или газ, образующийся в результате перегонки сланца. Эти аппараты имеют большую давность и не потеряли интереса до сих пор. Качество продуктов швелевания хорошее. Смола вполне пригодна для переработки на моторное топливо; фракционный состав её несколько утяжелён, что при необходимости может быть исправлено последующим крекированием. Газ — высококалорийный, не загрязнённый никакими примесями.

Основным недостатком печей этой конструкции является их малая производительность. Самые удачные современные типы печей с внешним обогревом не имеют производительности больше чем 25,0 тонн в сутки. С точки зрения интенсификации процесса швелевания в аппаратах внешнего обогрева, наиболее интересным представляется швелевание сланца в тонком слое. Процесс прогревания пылевидного сланца может быть проведён в течение нескольких секунд. В результате разложения сланца, получаются продукты, аналогичные получаемым при обычном швелевании. Производительность аппаратов необычайно возрастает, и становится возможным использовать для швелевания значительную часть мелочи, обычно присутствующую в так называемом товарном сланце.

Печи с внутренним обогревом характеризуются более интенсифицированным процессом за счёт непосредственной теплопередачи от теплоносителя к сланцу. Так как в качестве теплоносителя, за редким

исключением, применяют газы, то поверхность нагрева становится равной почти всей поверхности кусков сланца. Это обстоятельство чрезвычайно облегчает нагрев сланца и позволяет оформлять процесс в печах с очень высокой производительностью, порядка 700—1000 тонн сланца в сутки.

В качестве теплоносителя применяют: топочные газы, перегретый водяной пар, генераторные газы, швелевые газы и твёрдые тела (металлические шары). Иногда теплоноситель, однажды отдав тепло швелюемому сланцу, уходит безвозвратно из печи и выводится из производственного цикла. Такие аппараты называют печами внутреннего обогрева с однократной циркуляцией теплоносителя. В аппаратах другого типа теплоноситель, отдав тепло сланцу, вновь нагревается в предназначенном для этого устройстве и возвращается для повторной операции нагревания, — в этом случае аппараты носят название печей внутреннего обогрева с многократной циркуляцией.

В случае применения в качестве теплоносителя дымовых газов происходит разбавление швельгазов дымовыми газами, в результате чего теряется ценность швельгазов. В меньшей мере, но то же явление происходит в случае применения в качестве теплоносителя генераторных газов. Если же роль теплоносителя выполняют сами швельгазы, многократно циркулируя через нагреватель и печь швелевания, или металлические шары, то никакого ухудшения продуктов швелевания не происходит. Более того, в тоннельных печах, в результате многократной циркуляции швельгаза и смоляных паров через калориферы, происходит дополнительный крекинг паров смолы, увеличивающий суммарный выход бензина и других лёгких фракций.

2. Печи с внешним обогревом.

а) Прототипы. Первоначально аппаратами перегонки с внешним обогревом были горизонтальные реторты, из железа или чугуна. Неудобство загрузки и выгрузки, а также невыгодные условия обогрева через неразвитую поверхность привели к замене горизонтальных реторт вертикальными. В настоящее время известно большое разнообразие этих реторт, но отличаются они между собой только некоторыми улучшениями в деталях. Прототипом же вертикальных реторт следует считать выстроенную Юнгом в Шотландии в 60-х годах прошлого столетия. Эта реторта изображена на рис. 8.

б) Вертикальные реторты. Одним из наиболее распространённых видов вертикальной реторты является запатентованная в 1895 г.

реторта Брайсона, Джонсона и Фрезера, обычно называемая ретортой Брайсона или, по имени эксплоатирующей фирмы, памферстоновской ретортой. Изображение её даётся на рис. 9.

Две чугунные реторты круглого сечения заканчиваются в нижней части продолжением из фасонного шамотного кирпича. Шамотная часть реторты имеет дымоходы, являющиеся обогревательными каналами. Чугунная часть реторты, главным образом, обогревается за счёт эвакуирующихся продуктов швелевания. Столб сланца поддерживается двумя, устроенными для каждой реторты, горизонтальными столами,

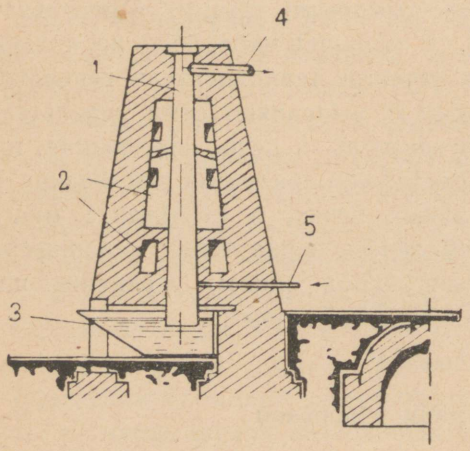


Рис. 8. Реторта Юнга. 1 — реторта; 2 — дымоходы; 3 — гидравлический затвор; 4 — отвод продуктов перегонки; 5 — ввод пара.

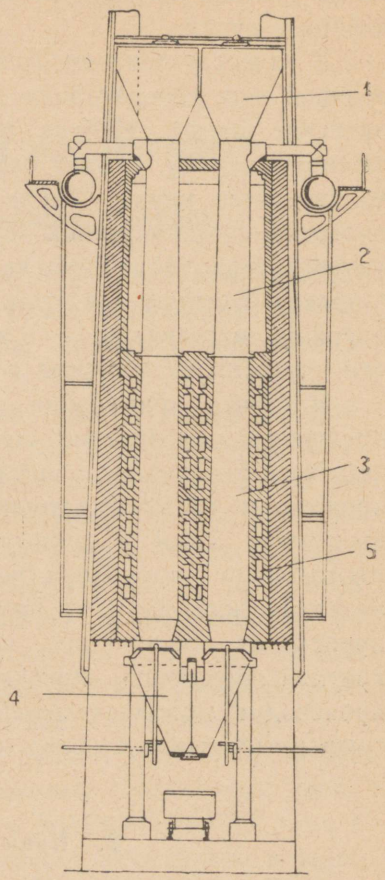


Рис. 9. Шотланская реторта Брайсона. 1 — загрузочное устройство; 2 — чугунная часть реторты; 3 — керамическая часть; 4 — разгрузочное устройство; 5 — дымоходы.

при постепенном вращении которых происходит выдача прошвелённого материала в нижерасположенный общий бункер для тушения полукокса. При открывании бункера полукокс с температурой 80—90° С высыпается в вагонетку и отвозится на склад. Тушение полукокса в нижнем бункере производится водяным паром, который затем исполь-

зуется для впуска в саму реторту. Продукты перегонки эвакуируются сверху реторты с температурой около 120° С. Температура в шамотной части реторты поддерживается около 700° С. Столь высокая температура обусловлена желанием получить наибольший выход аммиака. При впуске водяного пара, при данной температуре, последний реагирует с углеродом полукокса с образованием водяного газа. Это обстоятельство увеличивает выход газа с суммарной теплотворной способностью 2500 кал/м³ и способствует использованию углерода, находящегося в полукоксе так, что содержание его снижается с 8 до 2%. Для

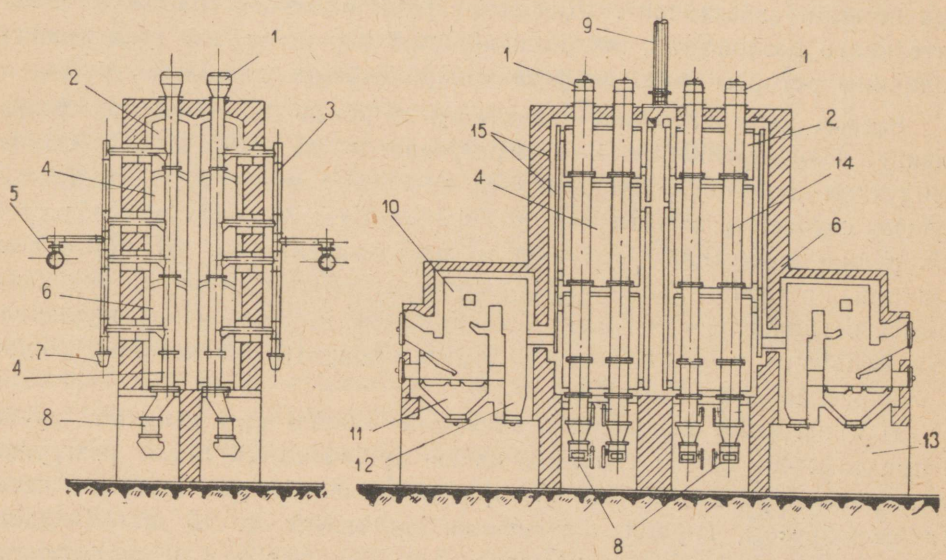


Рис. 10. Осташковская печь. 1 — загрузочное устройство; 2 — третья камера обогрева; 3 — коллектор; 4 — вторая камера обогрева; 5 — гидравлический затвор; 6 — первая камера обогрева; 7 — гидравлический затвор; 8 — разгрузочное устройство; 9 — дымовая труба; 10 — топка; 11 — зольник; 12 — шлаковик; 13 — проём для зольной вагонетки; 14 — реторты; 15 — дымоходы.

этого процесса впускают водяной пар в количестве до 350 кг на тонну сланца, из них конвертируется 120—140 кг. Время прохождения топлива внутри реторты равняется примерно 12 часам. Сланец применяется в виде кусков величиной от 75 до 100 мм. Производительность реторт невелика и равняется 4—5 тоннам сланца в сутки. Перегонка в таких ретортах сплавляющегося сланца приводит к козлообразованию.

Для волжских сланцев, у которых не наблюдается плавления в битум, можно применять реторты в качестве аппаратов швелевания.

Практика работы имеется на б. Осташковском и Кашпирском заводах (см. рис. 10). Обогрев производится двумя сланцевыми топками, расположенными на обоих концах печи. Реторты изготовлены из чугуна и составлены из четырёх царг, плотно соединённых между собой. Высота рабочей части реторт 7600 мм. Сечение овальное, расширяющееся книзу для удобства прохождения сланца и выгрузки. В верхней части сечение равно 600 × 250 мм, в нижней — 600 × 400 мм. Верхние загрузочные отверстия запираются водяным затвором; то же сделано и для разгрузочного отверстия с целью предотвращения засоса воздуха внутрь реторты. Разгрузка производится вручную, периодически, при помощи „звёздочек". Для сохранения смоляных паров от нежелательного разложения, вводится водяной пар по высоте всей нижней половины реторты через специально проведённые дырчатые трубы.

Расход пара довольно значителен и равен 0,5 тонны на тонну сланца. Пар предварительно перегревается до 250—300° С. Отвод продуктов перегонки производится не вверху реторты, как в предыдущем случае, а в 4 местах по высоте реторты: это способствует ускорению эвакуации продуктов и предохранению их от повторных реакций крекинга. Газоотводы соединены общим стояком, опускающимся в гидравлику. Стояки, в свою очередь, объединены коллектором большого сечения, через который продукты швелевания уходят в конденсационное отделение.

Для загрузки используют кусковой сланец при величине куска в пределах 40—80 мм. Загрузка печей производится после разгрузки полукокса порциями по 100 кг, приблизительно через каждые 2 часа. Таким образом, период швелевания составляет от 16 до 18 часов. Производительность печи невысока — 5—6 кг/час на 1 м² поверхности реторты. Общая мощность равна 10 тоннам в сутки.

Основной качественный недостаток печи заключается в неравномерности обогрева реторт. Вся печь разделена по высоте на 3 камеры, где топочные газы проходят сверху вниз в каждой камере, затем переходят в камеру, расположенную выше и т. д. Из верхней камеры дымовые газы отводятся в трубу. Несмотря на сложность обогревательных каналов, происходят местные перегревы, обслуживание топок вручную приводит к затрате тяжёлого человеческого труда. Большие тепловые потери печи приводят к затрате до 1000 кал. на один килограмм сланца на перегонку.

Перегонка смеси трёх пластов кашпирского сланца даёт примерно 8—10% смолы, идущей на производство ихтиола, 10% газа, 10—12% воды и 60—70% полукокса.

Реторта Зюйдергаудта является примером наиболее развитой идеи быстрой эвакуации летучих продуктов, образующихся в результате швелевания. Автор предлагает конструкцию собственно для полукоксования углей. В Другенбоше (Бельгия) была испытана установка, состоящая из реторт, изготовленных из мягкой стали (см. рис. 11) в виде труб, имеющих форму усечённого конуса, т. е. расширяющихся по направлению сверху вниз. Труба сверху и снизу закрывается крышками. Нижняя крышка является опорой для вставляемой по центру реторты газоотводной трубы, снабжённой отверстиями по всей высоте реторты и соединённой вверху с газоотводной трубой, идущей в конденсацию. Уголь загружается в кольцевое пространство между стенками реторты и центральным газоотводом. Толщина слоя не превышает 60—70 мм, и эвакуация продуктов происходит мгновенно. Период коксования различен для разных углей, но, в общем, невелик и бывает равен 3 часам. Эти реторты периодического действия с неподвижным слоем топлива подлежат после окончания коксования единовременной разгрузке и последующей загрузке. Для разгрузки открывают верхнюю и нижнюю крышки и ударяют по центральной трубе, — от полученного сотрясения загрузка выпадает из реторты вместе с трубой. Для последующей загрузки устанавливают нижнюю крышку и центральную трубу, для которой нижняя крышка является упором. Нагрев реторт производится ступенчато до наивысшей температуры 550—575° С. В одной кирпичной кладке компонуется по 30 и более реторт. Подробное описание этих реторт можно найти у Дж. Робертса и А. Иенкнера[11]).

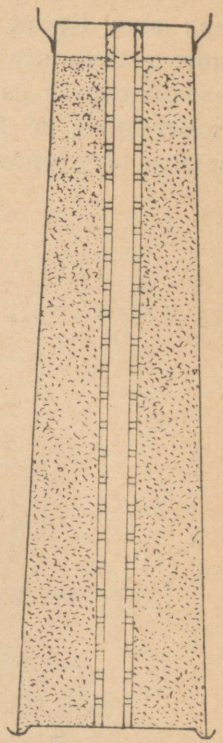


Рис. 11. Реторта Зюйдергаудта.

в) Вращающиеся барабанные печи. Эти печи обычно представляют собой барабаны, поставленные горизонтально или с некоторым наклоном в сторону разгрузки. Материал передвигается в реторте самотёком, но в некоторых ретортах имеются винты для принудительного передвижения загрузки по длине печи. Вследствие вращения барабана, происходит интенсивное перемешивание загрузки и равномерное её прогревание.

Одной из печей, представляющих данную группу, является печь системы Виснера, схематически изображённая на рис. 12.

Печь состоит из 2 вращающихся барабанов и предназначена для полукоксования углей, с предварительным окислением для предотвращения спекания. Как показано на схеме, уголь загружается в бункер и через него ссыпается в первый вращающийся барабан, где происходит нагрев загрузки до 250° С при пропускании воздуха. Эта часть печи, называемая термобарабаном, служит для подсушки загрузки, окисления топлива для предотвращения образования настылей на стенках печи. Кроме того, в ней происходит частичное разложение неустойчивых компонентов топлива с выделением CO_2, H_2S и CO. Эти газы эвакуируются из термобарабана вместе с отходящим воздухом и, следовательно, не загрязняют своим присутствием швельгаз, выделяющийся во втором барабане, где происходит полукоксование.

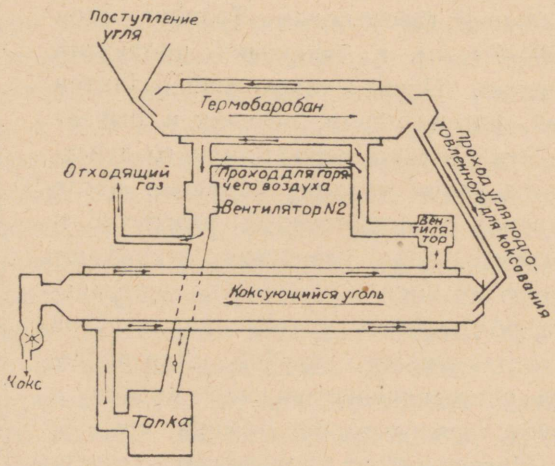


Рис. 12. Печь Виснера.

Обогрев производится дымовыми газами от специально устроенной топки. Дымовые газы засасываются вентилятором № 1 в противотоке к движению загрузки. Вентилятор № 2 подсасывает дымовые газы из обогревательных каналов термобарабана обратно в печь с тем, чтобы разбавленные дымовые газы для нового цикла имели температуру около 600° С. Одновременно, открыванием задвижки на отводе после вентилятора № 2, часть дымовых газов выбрасывается в трубу. Эта часть равна количеству вновь образовавшихся продуктов горения топлива.

Эта конструкция отличается очень узкими обогревательными каналами и большими скоростями циркуляции дымовых газов, так что

скорость достигает 30 метров в секунду. Все это приводит к интенсивной теплопередаче от газа на стенку барабана путём конвекции.

Примером применения вращающейся реторты с внешним обогревом может служить применяемая для швелевания горючих сланцев реторта Девидсона. Несколько таких реторт установлено в Эстонской ССР на заводе в Кохтла. Основная часть печи состоит из чугунно-литого барабана (см. рис. 13), две части которого соединяются посредине. Длина печи равна 15,24 м при диаметре 1,22 м. По концам трубы прилиты массивные бандажи, на которые опирается печь при вращении по роликам. На загрузочном конце реторты имеется зубчатое колесо, передающее реторте вращение от привода. Загрузочное и разгрузочное устройство полностью автоматизированы. Скорость вращения реторты может регулироваться по желанию. Передвижение сланца внутри реторты производится самотёком. Газоотвод производится по трубе, расположенной по центру барабана и идущей в сторону разгрузочного конца. Эвакуируемые газы имеют температуру 375—400° С.

На рис. 13 изображена схема этой реторты. Вся печь зак-

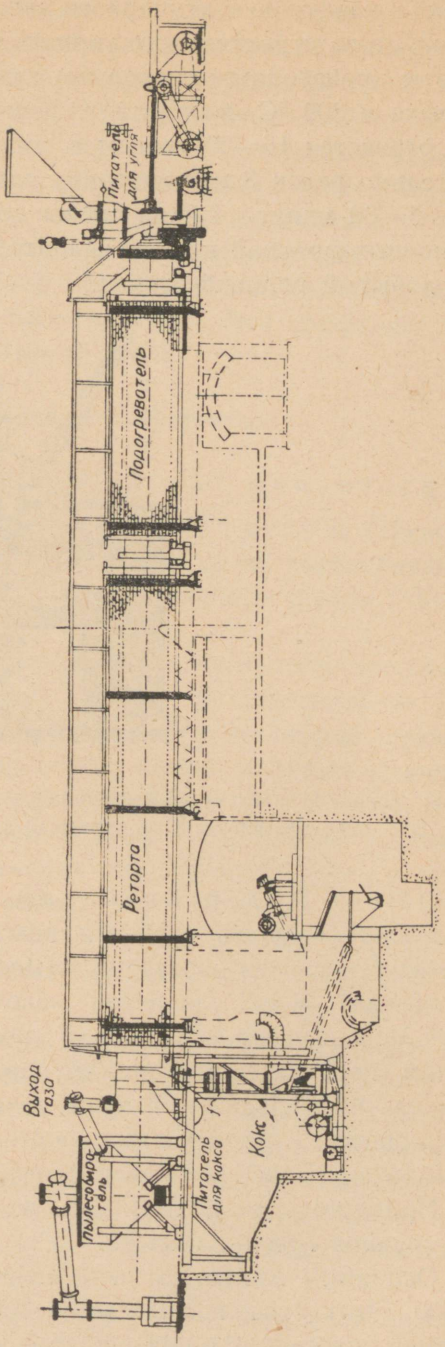


Рис. 13. Вращающаяся реторта для перегонки сланцев.

лючена в кладку из огнеупорного кирпича со стороны выдачи полукокса и из простого строительного кирпича у конца загрузки сланца. Обогрев реторты производится дымовыми газами с температурой 525—600° С на входе и 300 °С на входе в дымовую трубу. Производительность печи равняется 16—20 тоннам в сутки. Расход электроэнергии приблизительно равен 3 квт на тонну сланца. Период коксования составляет 55—60 минут. Выход смолы достигается 22—24%. Содержание бензиновых фракций в смоле значительно. В реторте можно перегонять весь добытый рядовой сланец.

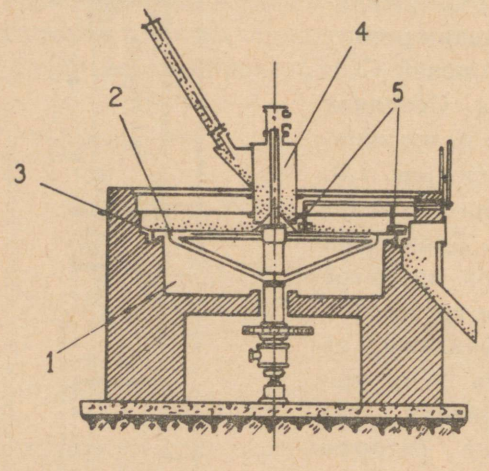


Рис. 14. Печь для швелевания в тонком слое. 1 — камера обогрева топочными газами; 2 — чугунная плита; 3 — песочный затвор; 4 — питатель; 5— скребки.

г) Печь Абдер-Хальдена. Интересно отметить возможность швелевания сланцев, особенно неасфальтирующихся, в тонком слое, в печах с внешним обогревом. Швелевание в тонком слое позволит использовать массу сланцевой мелочи, которая часто составляет не менее $^1/_3$ добываемого рядового сланца. Кроме того, не в пример всем прочим перечисленным конструкциям печей с внешним обогревом, печи для швелевания в тонком слое имеют исключительно интенсивный процесс, и производительность печи достигает 60 и более килограммов в час на 1 м^2 поверхности.

Примером такой печи может служить приведённая на рис. 14 конструкция Абдер-Хальдена.

Основным элементом печи является чугунный стол-плита в форме круга. Этот стол вращается от привода и выступающими перпендикулярно плоскости стола рёбрами, погружёнными в песочный затвор,

отделяет камеру швелевания от нижней камеры обогрева. Обогрев производится снизу плиты топочными газами от сжигания какого-либо топлива. В центре печи расположен бункер, осуществляющий подачу сланца на горячую поверхность стола. Распределение сланца на столе слоем от 10 до 50 мм производится скребками, неподвижно укреплёнными в печи, за счёт вращательного движения самого стола. Выгрузка полукокса также обеспечивается неподвижно закреплённым ножом рядом с бункером, который укреплён на периферии стола.

При диаметре стола в 5 метров производительность печи на угле достигает 1200 кг/час или 29 тонн в сутки. Это составляет около 65 кг/час на каждый метр поверхности стола.

3. Печи с внутренним обогревом.

А. Печи с однократной циркуляцией теплоносителя

а) Печи, обогреваемые дымовыми газами. Представителем подобного рода печей может служить печь, построенная для перегонки эстонских сланцев на сланцеперегонном заводе в Кохтла-Ярве.

Из прилагаемой схемы (рис. 15) видно, что печь состояла из самостоятельной шахты швелевания. Обогрев её производился дымовыми газами от сгорания кускового топлива с некоторой примесью швельгазов, возвращаемых в цикл после смоло- и бензиноотделения. Опыт показал возможность получения из сланца 18 % смолы, вместо гарантированных 12%. Данные печи не имеют перспективы, вследствие больших потерь бензина и обесценения газа, происходящего в результате его смешения с дымовыми газами.

б) Печи генераторного типа. Дальнейшим усовершенствованием при конструировании печей внутреннего обогрева была постройка генератора смолы.

Основное устройство генератора состоит из двух шахт, где верхняя шахта выполняет функции швелевой; полукокс опускается в нижнюю шахту, в которой происходит генераторный процесс с дожигом углерода полукокса. Золоудаление производится внизу генератора, а горячие генераторные газы подымаются в верхнюю швельшахту, пронизывают загрузку по высоте слоя, отдают тепло швелюемому материалу и уходят на конденсацию вместе с летучими продуктами швелевания.

Этот принцип швелевания замечателен не только интенсивностью процесса, являющегося следствием применения внутреннего обогрева,

но ещё и тем, что для процесса перегонки полностью используется тепло, остающееся в полукоксе, — как химическое, так и физическое. Последнее очень важно, так как охлаждённый полукокс трудно заго-

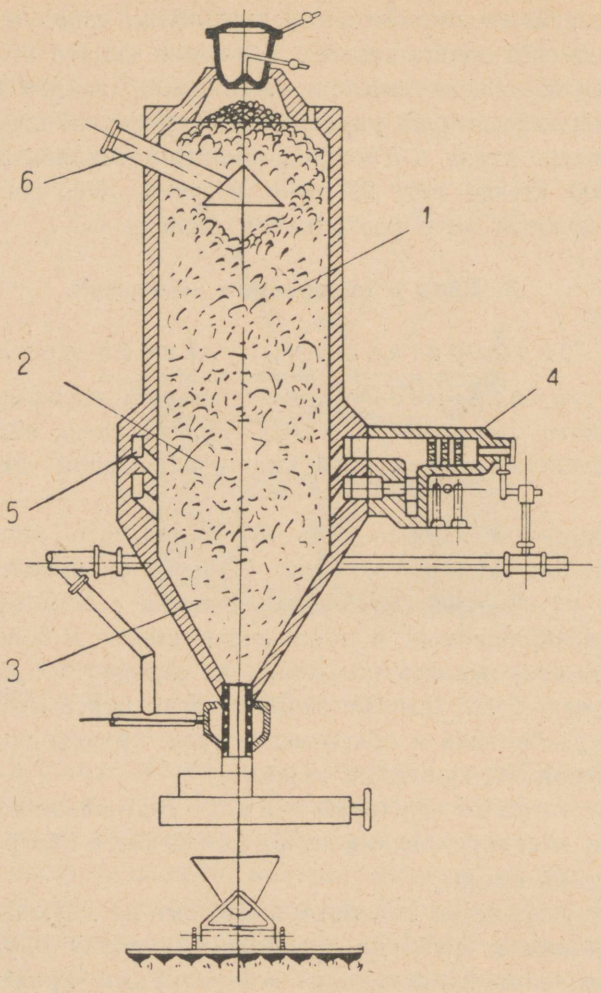


Рис. 15. Печь внутреннего обогрева дымовыми газами. 1 — зона подсушки; 2 — зона швелевания; 3 — зона охлаждения; 4 — топка; 5 — ввод топочных газов в печь; 6 — отвод продуктов швелевания.

рается вследствие бедности органической частью, при газификаци же полукокса в горячем состоянии прямо по выходе из швельшахты, тепло используется наиболее эффективно. В хорошо сконструированном гене-

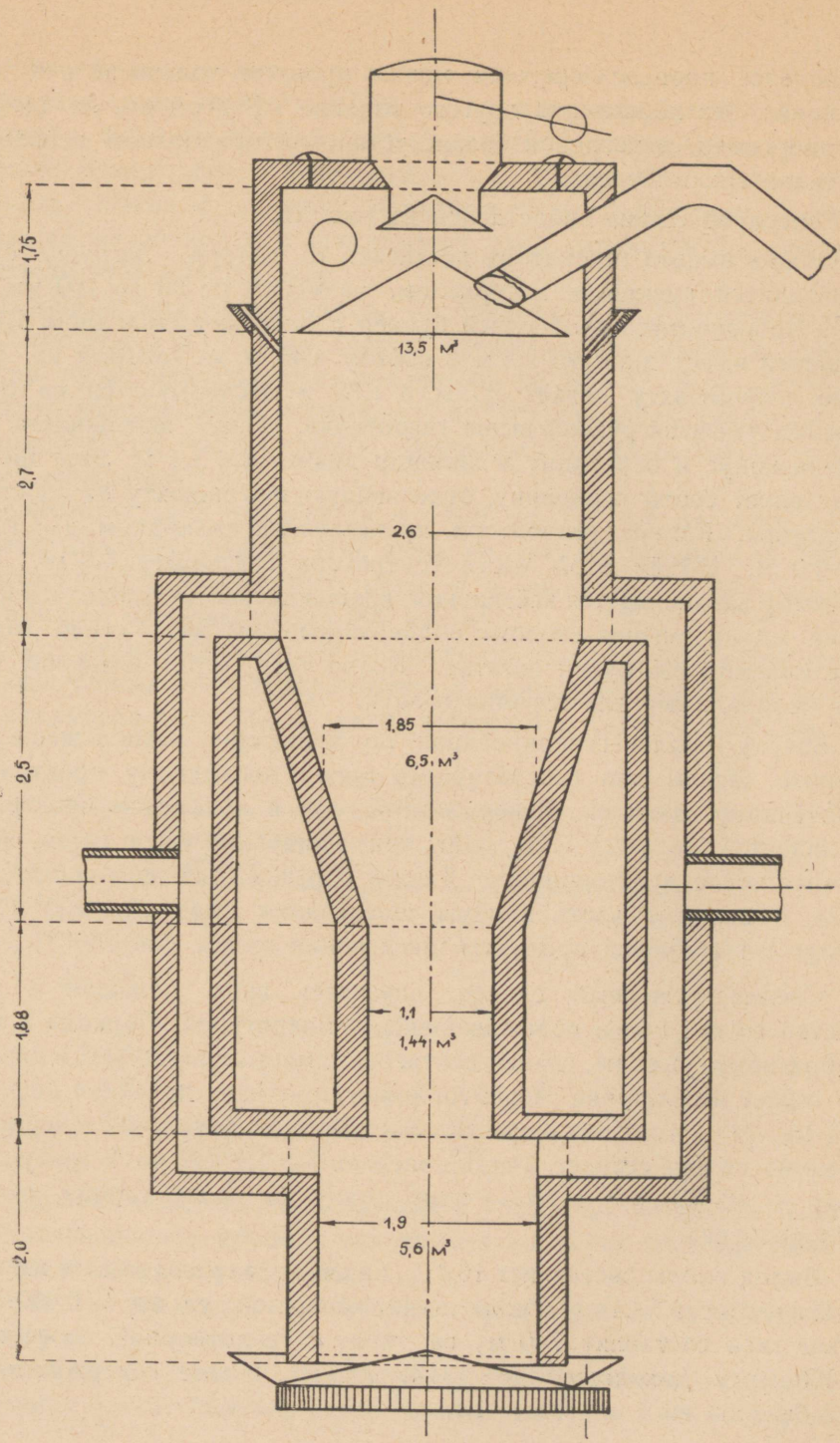


Рис. 16. Генератор смолы.

раторе весь процесс перегонки можно провести только за счёт тепла полукокса, без добавления другого топлива. В этом случае наиболее выгодно сводится тепловой баланс установки при полном использовании тепловых рессурсов.

Генератор смолы представлен на рис. 16.

Общая высота генератора достигает 13 метров. Загрузка сланца производится кусковым материалом, размером от 30 до 100 мм. Засыпка производится в обычный бункер с опускающимся дном. Швелевая шахта имеет диаметр 2,6 м и высоту 4,45 м, из которых на собственно швельшахту падает 2,7 м, а 1,75 м засчитывается на объём, не занимаемый загрузкой выше газоотвода. Ниже швельшахта сужается на конус и переходит в цилиндр диаметром 1,1 м. Этот цилиндр представляет собой горловину, отделяющую швельшахту от собственно генератора. Камера генератора представлена цилиндром $д = 1{,}9$ м и $Н = 2{,}0$ м. Объём этой части генератора составляет 5,6 м³. Внизу генератор заканчивается звёздочкой, вращающейся от привода и являющейся одновременно столом, поддерживающим весь столб топлива, и механизмом разгрузки остатка. Кроме того, через звёздочку поступает необходимый для горения воздух.

Вверху шахты генерирования по периферии расположены перепускные каналы для генераторного газа к кольцевому пространству, снабжённому дюзами. Генераторный газ в кольцевом пространстве охлаждается до 700° С за счёт примешивания части газов, возвращаемых после холодильника. Таким образом, газ-теплоноситель при входе в нижнюю часть камеры швелевания имеет $t^0 = 700^0$ С, а на выходе в газопровод продукты швелевания имеют $t^0 = 180^0$ С.

Свежезагруженный сланец, опускаясь вниз, попадает в пространство со всё более повышающейся температурой. Подходя к воронкообразному сужению, сланец достигает температуры 500° С и практически теряет все летучие. Через горловину проходит полукокс, ещё имеющий 15—17% горючих веществ. Этот материал частично генерируется, частично сполна сгорает. Расход энергии — 0,5 квт на 1 тонну сланца; воды — 40—50 м³; пара — одну тонну на тонну сланца, считая и маслоподогрев.

Выход смолы составляет 16,4%, при выходе смолы из того же сланца по Фишеру в 24,1%. Смола имеет большой уд. вес = 0,990—1,066. Выход газа составлят 740 м³ на тонну с теплотворной способностью по Юнкерсу доходящей до = 1242 кал/м³. В газе содержится около 20 г бензина на 1 м³ газа.

Приведённые данные о выходе смолы и газа, да и о производительности самих генераторов очень не точны, так как эти аппараты в довольно широком пределе варьируют свой режим. Зачастую этот режим не может легко регулироваться по желанию обслуживающего персонала. Наконец, качество подаваемого на генераторы горючего сланца так же меняется и накладывает свой отпечаток на основные показатели этой конструкции.

Например, при выходе смолы, по Фишеру, в 21,3%, производство смолы составило 13,7% на сланец. Одновременно имеются данные, что при производительности, доходящей до 35—37 тонн в сутки на генератор, выходы смолы достигали 17,1;17,3% на сланец, или 41—41,5% на органическую часть сланца. Вероятно, подобные цифры следует считать парадными.

Количество газа колеблется от 600 до 750 м³ на одну тонну перерабатываемого сланца. При этом, по тем же данным за 1946 г. его калорийность значительно ниже, т. е. не 1242 кал/м³, как указано выше, а приблизительно 600 кал/м³.

Ниже приводится типичный состав газов, взятый из цеха оборудованного вышеописанными генераторами и цилиндрическими (2-й цех), и цеха, оборудованного только цилиндрическими генераторами (3-й цех).

Таблица 15.

Состав газов в объёмн. %	2-й цех	3-й цех
$CO_2 + H_2S$	18,6	18,2
C_nH_m	1,2	1,5
O_2	1,6	3,3
CO	4,9	5,7
H_2	5,7	5,1
C_2H_6	0,8	0,6
CH_4	0,9	0,6
N_2	66,7	64,9
Q в кол. на 1 м³	606	618

Интересно отметить, что начиная с 1925 года, на заводе Кохтла-Ярве производилось крупное экспериментирование по модернизации конструкции генераторов смолы.

Созданные на заводе изменённые конструкции, в масштабе, показаны на рис. 17.

Как видно из рис. 17, следующей конструкцией за типичным генератором смолы был генератор цилиндрического вида, совершенно

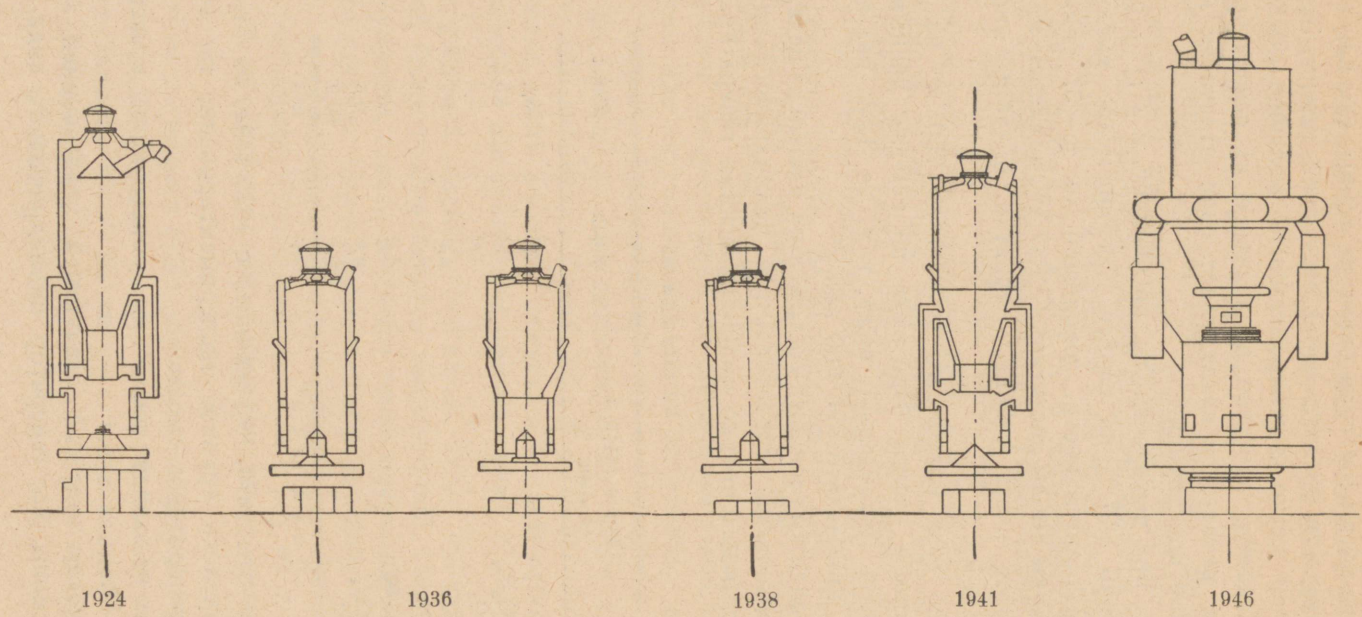


Рис. 17. Различные конструкции генераторов смолы.

лишённый „талии“, разделяющей генераторную зону от швелевой, и лишённый сложных перепускных и смесительных устройств для подачи газа теплоносителя в швельзону. Также значительно упрощено газосборное устройство, позволяющее увеличить использование полезного объёма зоны швелевания.

На следующем рисунке зона швелевания сохраняется, как у предыдущей, но участок генерирования сужается; затем следует почти повторение первого цилиндрического генератора.

Далее следует несколько более компактный генератор сходный с первоначальным и, наконец, на последнем рисунке изображена схема генератора производительностью 100 т в сутки.

Конструкция цилиндрических генераторов значительно изменяет первоначальный вариант. Эти генераторы значительно проще по форме. Проще по выполнению и применяемому для их изготовления материалу. Полезные объёмы и производительность (35 т в сутки) остаются почти такими же, как у первоначального генератора, тогда как высота конструкции сокращается на 40%. В результате упрощения газоотборного устройства, увеличивается полезный объём камеры швелевания.

К сожалению, до настоящего времени, нет достаточно обстоятельного сравнительного анализа этих конструкций. Однако, следует отметить, что столь смелое упрощение конструкции генератора не привело к заметным ухудшениям работы генератора, при одновременном выигрыше в габаритах и простоте выполнения. К тому же, простота является одним из главных достоинств аппаратов швелевания подобного типа.

При испытаниях 100-тонного генератора была достигнута, и даже несколько превышена, проектная производительность. Однако, остаётся впечатление, что увеличение производительности достигнуто, прежде всего, механическим наращением габаритов.

Генератор представляет собой тяжёлую и довольно сложную конструкцию. Здание, в которое он заключен, должно быть соответственно увеличено в размерах. Имеется ряд деталей массивного и сложного литья. Значительно увеличиваются расходы энергии на вращение пода. Сам под, редуктор и электромоторы, приводящие его в движение, представляют сложный механический узел, ненадёжный в эксплоатации. Многочисленное количество фасонов кирпича, требующееся для кладки генераторов, в данном случае, в несколько раз возростает. Наконец, число обслуживающих людей и тяжёлые условия ручной регулировки и шуровки так же возростают не пропорционально производительности.

К общему недостатку всех генераторов следует отнести плохое прошвелёвывание сланца по вертикальной оси зоны швелевания. Имели место опыты, когда по центру генератора снизу устанавливали, или сверху подвешивали столб, заполняющий собой участок объёма, где сланец трудно прошвелёвывается. Крепление столбов представляется сложной задачей. При шуровках, с периферии к центру, постепенно столбы подвергаются разрушению. Однако, большинство мнений сводится к тому, что введение подобного столба в генератор улучшает режим его работы. Смысл установки этого дополнительного элемента сводится к увеличению напряжения единицы швелевого объёма, достигаемого в результате более равномерного распределения потока теплоносителя по сечению генератора. Интенсивность и равномерность прошвелёвывания повышается, компенсируя некоторую абсолютную потерю объёма швелевой зоны.

Схематическое изображение кашпирского генератора смолы дано на рис. 18.

Технологический процесс в данном аппарате протекает так же, как и в только что описанных генераторах. Сланец проходит сверху вниз в зоны всё повышающейся температуры. За время прохождения до нижней части камеры швелевания происходит полное разложение сланца при температуре, не превышающей 500° С. С этой температурой полукокс поступает через узкую горловину в камеру газификации, которую тоже проходит сверху вниз. Если вверху камеры газификации генераторный газ имеет температуру порядка 700° С, то в зоне горения температура доходит до 1000° С. Более высокая температура недопустима в случае газификации кашпирских сланцев, так как это приводит к плавлению золы и засорению нижней части генератора. Для предотвращения явления плавления золы надлежит снижать температуру до указанного предела путём вдувания водяного пара.

Образующийся в камере газификации генераторный газ с температурой около 700° С поступает в кольцевое пространство, являющееся камерой смешения. Сюда же по газопроводу подводится часть газа, уже прошедшего охлаждение в конденсационном отделении и вновь нагретого в калорифере до температуры около 500° С. Смесь двух газов с температурой 550° С через дюзы входит в камеру швелевания для передачи тепла швелюемому материалу.

Воздух в генератор подводится снизу, через воздуховод, введённый снизу к звёздочке.

Разгрузка генератора производится автоматически сталкиванием

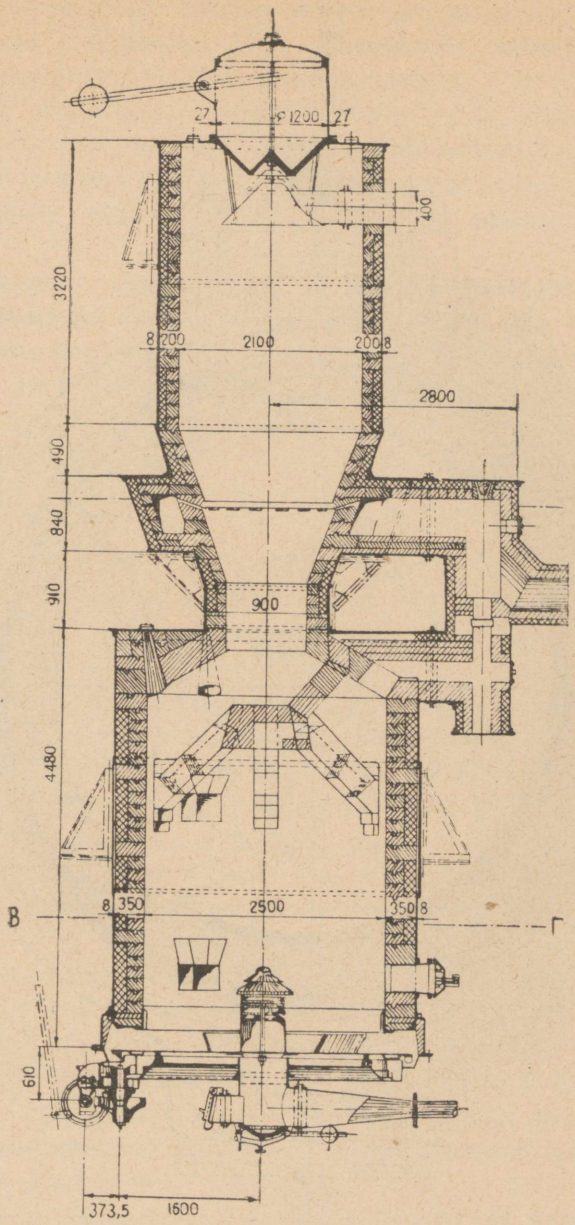


Рис. 18. Кашпирский генератор смолы.

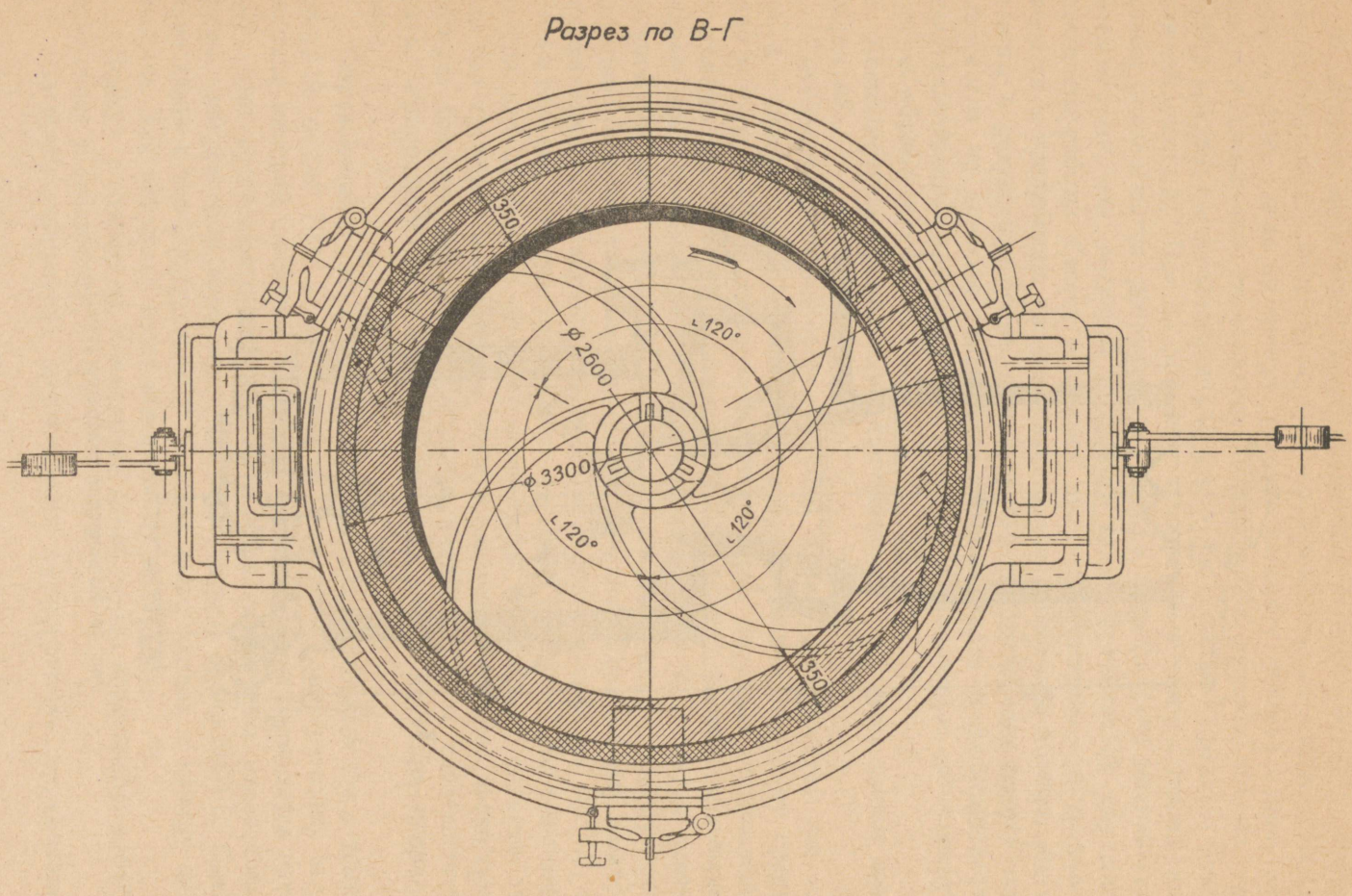


Рис. 19. „Паук“ кашпирского генератора.

золы в два разгрузочных бункера специальными фрезами, прилитыми к вращающемуся столу. Бункер имеет две заслонки, чем он и разделяется на два отделения. При открывании нижней крышки производится высыпание золы, из нижней камеры, и после закрытия нижней крышки открывается верхняя, через образовавшееся отверстие содержимое верхней зольной камеры проваливается в нижнюю. Это устройство позволяет разгружать генератор в любое время, без опасения нарушить режим путём соединения камеры газификации с атмосферой.

Особенностью кашпирского генератора является устройство в камере газификации так называемого „паука" или спиралеобразных направляюших, показанных на рис. 19, Назначение этого устройства заключается в том, чтобы при движении загрузки сверху вниз поток кусков полукокса несколько завихрялся и равномерно перемешивался. В противном случае плоские куски полукокса, получаемые из кашпирского сланца, имеют тенденцию становиться на ребро по периферии печи.

Генератор загружается кусками сланца около 50 мм. Производительность генератора рассчитана на 25 тонн в сутки. Время пребывания сланца в зоне швелевания = 7,3 часа.

Подобные же генераторы уже несколько лет в большем количестве работают в Манчжурии на фушунских угольносланцевых разработках и известны под названием фушунских генераторов. Подробное описание устройства и режима этих генераторов в первичном их виде производительностью по 50 тн в сутки дано В. Гиттисом [12]). Позднее, в 1934—1935 гг., в Фушуне были созданы генераторы производительностью 100 тонн в сутки швелюемого сланца. В 1937—1939 гг. были пущены в эксплоатацию генераторы мощностью по 150 тонн в сутки.

На рис. 20 представлена схема последних генераторов мощностью в 180 тонн в сутки, установленных на так называемом „восточном заводе" в Фушуне. Эти генераторы установлены в 1940—1941 гг. и работают на дробленом сланце с величиной куска в 25—100 мм.

Очевидно, что фушунские генераторы должны представлять собой достаточно совершенные аппараты, чтобы успешно швелевать сланец, дающий всего до 4,5—6% смолы.

Все три печи этого типа в первоначальном их выполнении удачно сравнены по их показателям в работе Жунко и др. [13]), что можно видеть из следующих данных. В таблице 16 даны средние технические анализы перерабатываемого сырья.

Exlibris Universitatis

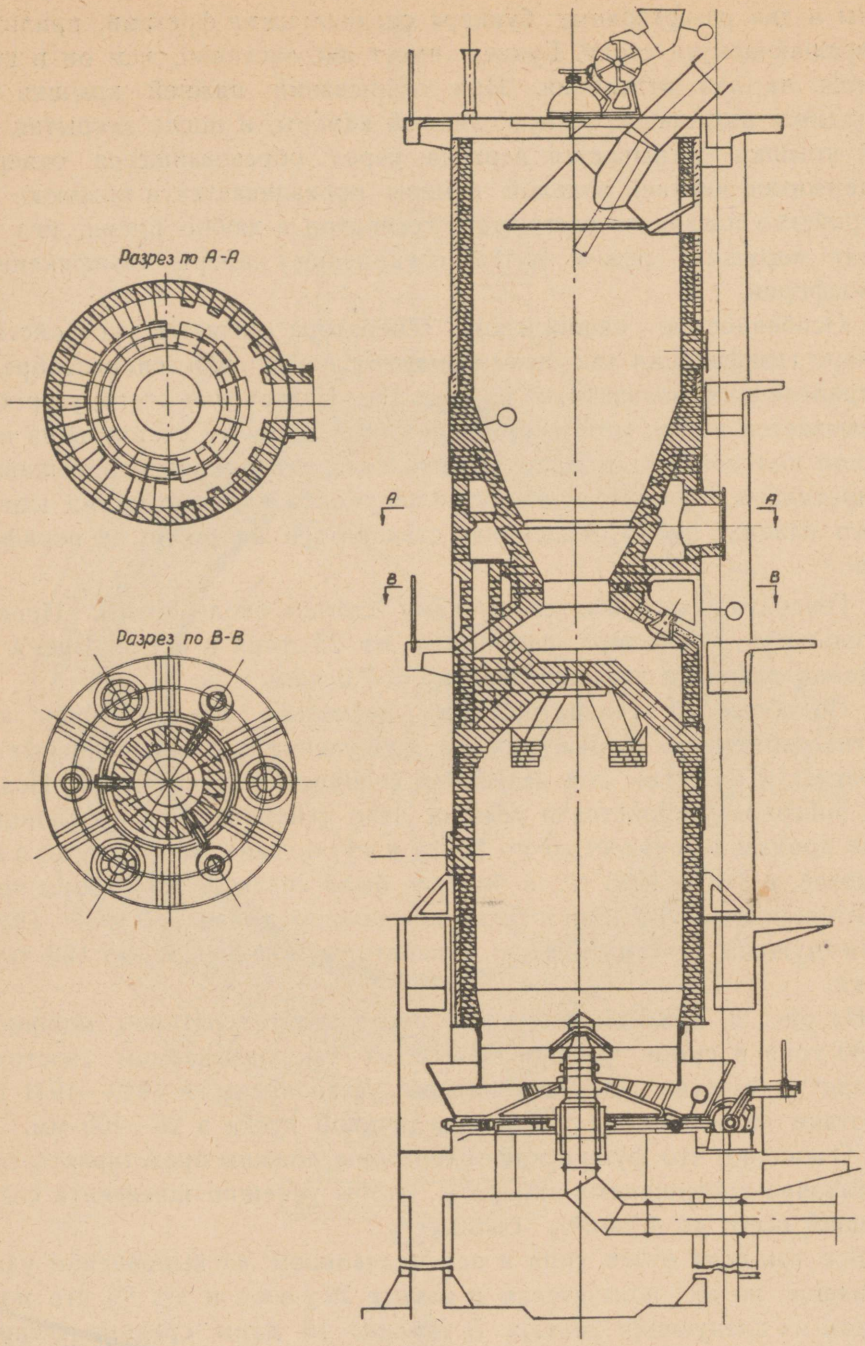


Рис. 20. Фушунский генератор смолы.

Таблица 16.

	Эстонские сланцы	Кашпирские сланцы	Фушунские сланцы
Летучие	40 %	20 %	11 %
Полукокс	45 %	65 %	81 %
Влага	15 %	15 %	8 %
Калорийность	3200 кал/кг	2100 кал/кг	1500 кал/кг

Наиболее богатыми сланцами являются эстонские, наиболее бедными — фушунские.

На рис. 21 и в таблице 17 представлены соотношения основных величин рассматриваемых печей.

Таблица 17.

Шахта		Генератор Кохтла-Ярве	Генератор Кашпирского завода	Фушунский генератор
Шлелевая шахта	Общая производительность	35 т/сут.	25 т/сут.	50 т/сут.
	Высота шахты	2,0 м	2,9 м	3,8 м
	Диаметр шахты	2,6 м	2,1 м	2,6 м
	Площадь сечения	5,03 м^2	3,45 м^2	5,03 м^2
	Объём шахты	13,50 м^3	10,0 м^3	19,0 м^3
	Производительность:			
	с 1 м^3 (объёма)	0,108 т/час	0,104 т/час	0,108 т/час
	с 1 м^2 (площаць сечения)	0,290 „	0,300 „	0,413 „
	Отношение Н:Д	0,77	1,4	1,65
	Время пребывания сланца в шахте	7,3 час.	7,3 час.	7,3 час.
Шахта газификации	Высота шахты	2,9 м	2,4 м	3,5
	Диаметр шахты	1,9 м	2,6 м	3,06 м
	Площадь сечения	2,8 м^2	5,03 м^2	7,35 м^2
	Объём шахты	5,6 м^3	12,0 м^3	23,5 м^3
	Производительность			
	с 1 м^3 (объёма)	0,52 т/час.	0,21 т/час.	0,28 т/час.
	Отношение Н:Д	1,05	0,89	1,14
	Время пребывания сланца в шахте	6,5 час.	11,0 час.	12,5 час.

Интересно отметить, что расход тепла на перегонку фушунских сланцев составляет всего 200 ккал; для кашпирского сланца, перегоняе-

мого в генераторе на Котла-Ярве, эта цифра составляет 216 кал. на один килограмм сланца.

В заключение следует отметить, что, хотя в рассматриваемых печах часть газов возвращается в производственный цикл после прохождения холодильников в качестве добавочного теплоносителя, несколько снижающего температуру генераторных газов, тем не менее эта система не может представлять собою многократную циркуляцию. Дози-

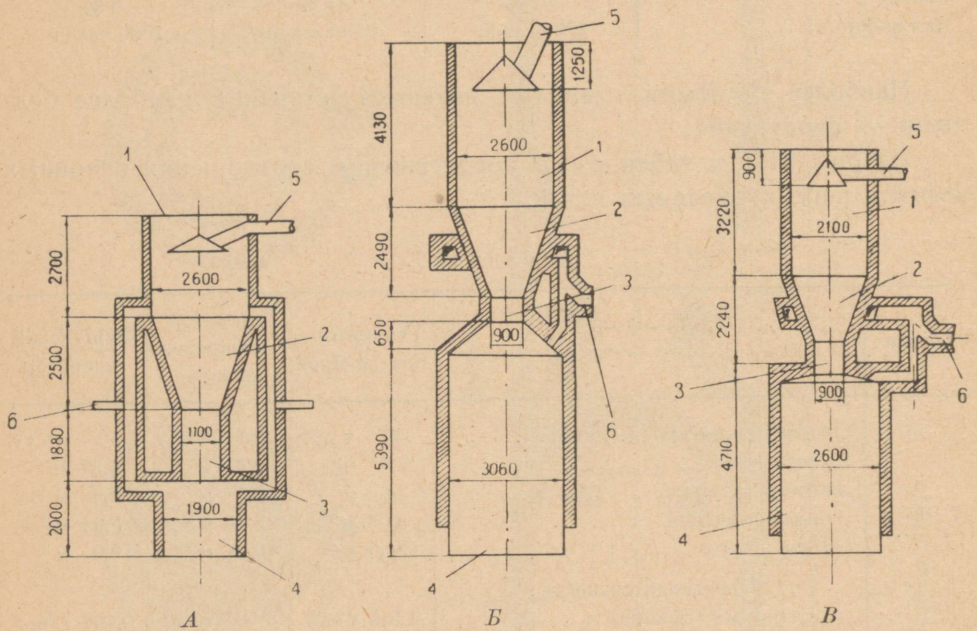


Рис. 21. Генераторы смолы: *А* — эстонский, *Б* — фушунский, *В* — кашпирский. 1 — шахта швелевания; 2 — зона ввода теплоносителя; 3 — горловина; 4 шахта газификации; 5 — отвод продуктов швелевания; 6 — ввод теплоносителя.

рование добавочного количества газов в некоторых случаях может рассматриваться просто, как добавка разбавителя, по существу даже играющего роль хладагента для генераторного газа, являющегося теплоносителем. Примером этого может быть перегонка в генераторах эстонского сланца, когда шахта газификации работает в значительной мере как топка, а тепла полукокса вполне достаточно для перегонки, и совершенно не требуется нагревания в особом калорифере добавочного газа, что имеет место при перегонке более бедных горючих сланцев.

Наиболее типичной схемой многократной циркуляции теплоносителя была бы такая система, где теплоноситель циркулирует только

между камерой швелевания и калорифером. Рассмотрению печей такого типа посвящён следующий раздел.

Б. Печи с многократной циркуляцией теплоносителя.

а) Печи с теплоносителем в виде твёрдых тел. Эти печи не нашли ещё широкого распространения в промышленной практике. Имеется несколько опытных конструкций, одна из которых приводится нами на рис. 22.

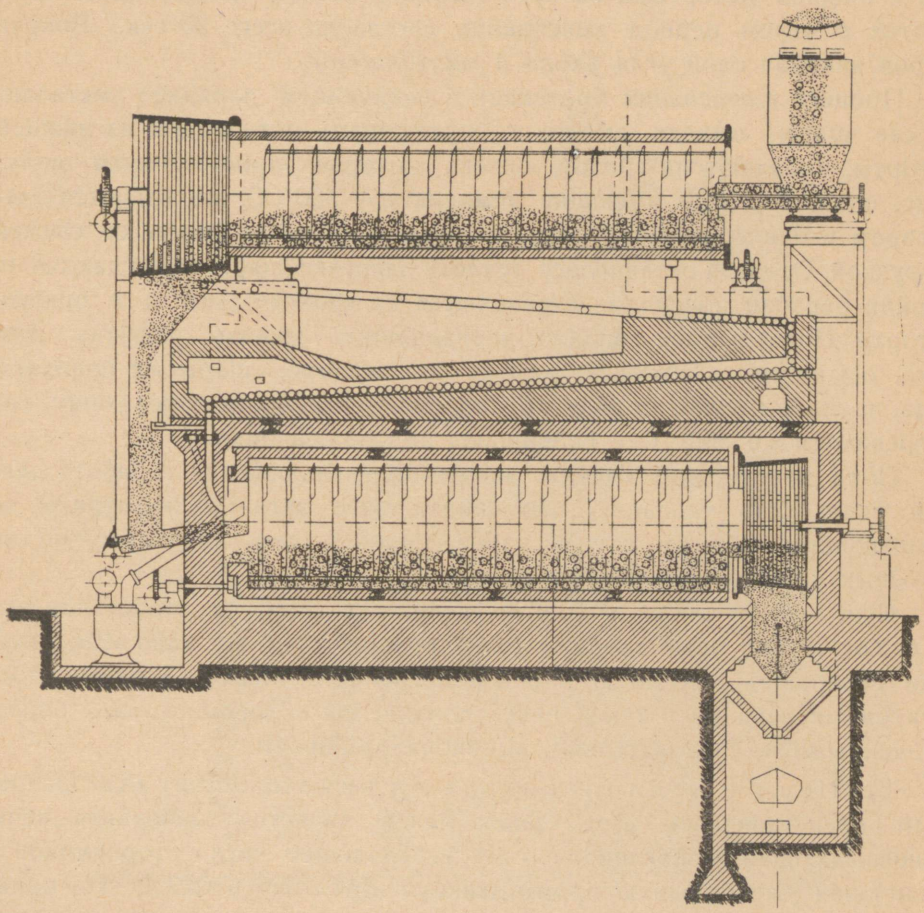


Рис. 22.

Эта конструкция предложена фирмой „Копперс“ и состоит из двух барабанов, расположенных один над другим. Барабаны приводятся во вращение посредством специального привода. Верхний барабан выполняет функции сушила и подогревателя, а нижний является швеле-

вым барабаном. Особенностью печи является система обогрева. Последний осуществляется через перемешивание швелюемого материала с нагретыми металлическими шарами в ретортах во время прохождения. Никакого другого ни внешнего, ни внутреннего нагрева реторты не осуществляется, кроме передачи тепла через шары. Шары изготовляются из железа и имеют диаметр 116 мм. Вес шаров = 6 кгр. Нагревание шаров производится в топке, расположенной между верхней и нижней ретортами на пути шаров в камеру швелевания. При опытах с углем период коксования составлял всего 30 сек. Вокруг шаров налипал слой угля около 4 мм толщины.

Процесс швелевания протекает в следующем порядке: металлические шары, выходя вместе с швелюемым материалом из нижней реторты, попадают на грохот, сквозь который проваливается полукокс, шары же, ещё имеющие температуру 500° С, подымаются элеватором в бункер верхней реторты, куда и проходят вместе со свежей загрузкой. Отдавая оставшуюся теплоту загрузке, шары охлаждаются и, пройдя барабан подсушки, отсеиваются на грохоте, как и в нижней реторте. Подсушенное топливо, провалившись сквозь решётку грохота, осыпается в нижнюю камеру швелевания, шары же попадают туда, предварительно пройдя по наклонной плоскости через топку, где нагреваются до 800° С и совершают повторный цикл.

Пока невозможно сделать какие-либо заключения о работе данной печи. Есть указания, что капитальные затраты и затраты на производство в этом случае вдвое меньше, чем для большинства сложных конструкций полукоксования.

Существуют также и другие печи, где роль теплоносителя выполняют те или иные твёрдые тела, но они столь же мало испытаны, или совершенно не имеют производственного опыта. Качество продуктов швелевания в таких печах должно быть хорошим, газы неразбавленными и, следовательно, высококалорийными.

б) Печи с теплоносителем в виде швельгаза. Основным представителем этого рода печей является тоннельная печь, завоёвывающая за последние годы всё большее число сторонников и нашедшая уже большую промышленную практику в СССР. По принципу тоннельной печи, как аппарата с многократной циркуляцией теплоносителя — швельгаза, оформлены конструкции для пылевидного швелевания сланца.

1) Печи пылевидного швелевания. Швелевание сланца в пылевидном состоянии является проблемой первостепенной важности, вследствие возможности во много десятков раз увеличить производи-

тельность агрегатов швелевания. Это достигается большой скоростью швелевания пылинок сланца. При обычных температурных условиях — около 500—550° С — сланцевая пыль отшвелёвывается в течение 2—3 сек. в то время как для кускового сланца, в тех же температурных условиях, требуется по несколько часов. При работе с пылевидными сланцами весь процесс может быть хорошо механизирован и труд по обслуживанию процесса значительно облегчается. Все эти

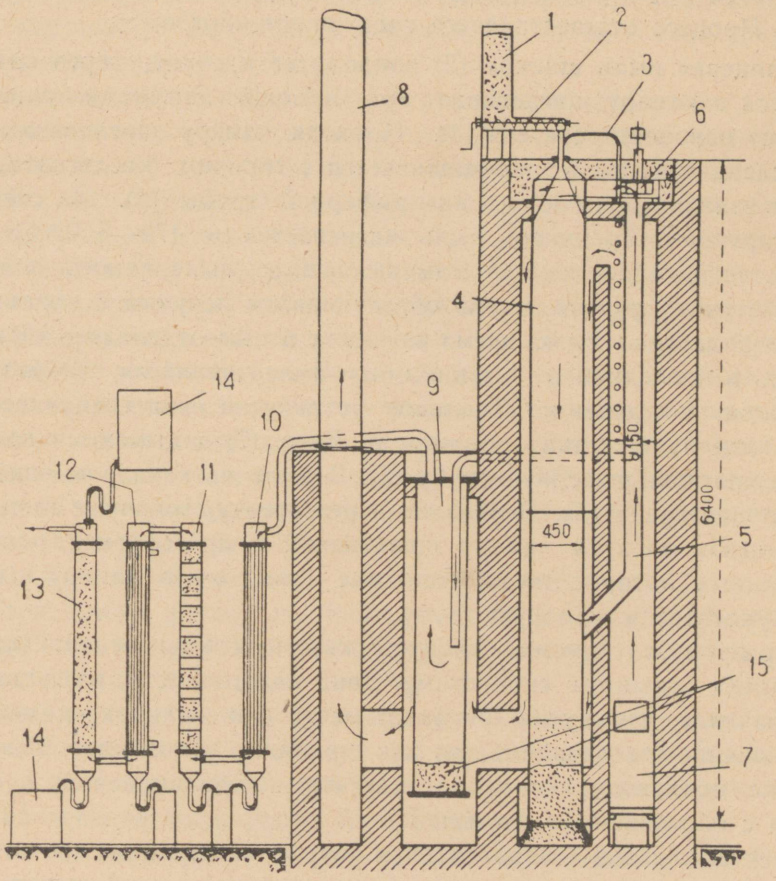


Рис. 23. Реторта для пылевидного швелевания.
1 — сборник для сланцевой пыли; 2 — питатель; 3 — паропровод; 4 — реторта; 5 — труба для циркуляции; 6 — вентилятор; 7 — топка; 8 — дымовая труба; 9 — пылеотделитель; 10 — воздушный холодильник; 11 — промыватель; 12 — водяной промыватель; 13 — бензиновый промыватель; 14 — напорный бак и сборник промывного масла; 15 — коксовая пыль.

преимущества делают проблему швелевания сланцевой пыли особенно интересной.

В 1930 г. Р. Цейдлер построил в Эстонии укрупнённую лабораторную печь по швелеванию сланцевой пыли с многократной циркуляцией теплоносителя. В качестве последнего был применён швелевой газ и др. летучие продукты процесса. На рис. 23 дано схематическое изображение этой печи для пылевидного швелевания.

Печь состоит из камеры швелевания (4), калориферной трубы (5), вентилятора (6), пароперегревателя (3), и других обслуживающих устройств. Процесс осуществляется следующим образом:

Сланцевая пыль шнеком (2) подводится к соплу, через которое и вдувается в камеру швелевания при помощи инжекции перегретым паром из пароперегревателя (3). Проходя камеру швелевания сверху вниз, сланцевая пыль перемешивается с горячим швельгазом, нагнетаемым вентилятором (6) из калориферной трубы (5). За счёт тепла циркулирующих продуктов пыль нагревается до 470—500° С, отшвелёвывается и падает на дно камеры в виде пылевидного полукокса. Часть летучих, равная вновь образующимся летучим в единицу времени, отводится за то же время из цикла в пылеотделитель (9) и, отделившись в последнем от пылинок, из пылеотделителя, уходит в конденсационное отделение. Тепловое устройство печи следующее: дымовые газы от сжигания топлива в топке (7) подымаются по каналу и нагревают калориферную трубу (5). В этом же канале помещён змеевик пароперегревателя. Перевалив через стенку, топочные газы уходят вниз, омывая по пути камеру швелевания и предохраняя последнюю от тепловых потерь. Затем, топочные газы, омыв камеру пылеотделения, уносятся в дымовую трубу.

Характеризуя процесс, следует сказать, что швелевание проходит с необычно большими скоростями. Зона пластичности, имеющая большое значение для куска, не имеет места для пылинок, находящихся во взвешенном состоянии, так как проходит мгновенно. Вследствие этого не происходит слипания пылинок и прилипания их к станкам камеры с образованием настылей.

Вместе с газом-теплоносителем через калорифер протягивается вентилятором значительное количество коксовой пыли, однако, это не мешает процессу, — больше того, присутствие твердых частиц даже несколько увеличивает теплосодержание теплоносителя. Часть пыли уносится из аппарата швелевания вместе со смолой и газами, загрязняя смолу при её конденсации. Это обстоятельство помешало дальнейшей работе Цейдлера. На установке не было создано достаточно удачного

способа отделения паров и газов от пыли. При условии положительного разрешения пылеотделения Цейдлер [14]) предлагает проект печи для швелевания сланцевой пыли на 720 тонн в сутки.

Агрегатом наибольшей мощности и наивысших показателей для получения смолы, перерабатываемой на моторное топливо, является тоннельная печь.

2) Тоннельные печи. Принцип конструкции тоннельно-канальных печей горизонтального типа давно известен в промышленной практике. Печи этого типа развиты в силикатной промышленности для обжига кирпичей и для обжига цемента; известны также тоннельные печи для консервации дерева и т. п.

Применение тоннельных печей с внутренним обогревом для сухой перегонки, при которой роль теплоносителя выполняют летучие части, выделяющиеся из перегоняемого вещества, впервые принадлежит Г. Гренделю, который применил этот принцип для перегонки древесины. Им же была сконструирована первая тоннельная печь для перегонки эстонских горючих сланцев. Эта печь была небольших размеров. С обеих сторон технологического канала находились калориферы, нагревавшие швельгаз, циркулирующий посредством работы вентиляторов, вделанных в дно печи. По технологическому каналу пропускались вагонетки, нагружённые сковородами из листового железа. Эти сковороды находились на некотором расстоянии друг от друга, по высоте, т. е. образовывали несколько слоёв. Толщина слоя сланца была 180 мм, площадь нагрева сковород 17 м², площадь нагрева калориферов 34 м². Загрузка печи равнялась приблизительно 2,4 тонны.

Уже в этой первой печи выход смолы из сланца составил 21 %, при лабораторном выходе по Фишеру — 25 %. Фракции, выкипающие ниже 200° С, составляли около 26 % от смолы, т. е. выход сырого бензина на сланец был равен 6—7 %

Основным недостатком этой конструкции являлось несоответствие между количеством теплоносителя и теплопередающей поверхностью сковород. Последняя была незначительна и задерживала швелевание. Время швелевания было равно 19—24 часам.

Но, в основном, опыт удался, и дальнейшее усовершенствование подобных печей в Эстонии привело к их значительному развитию и успешному применению.

Первые конструкции промышленных тоннельных печей принадлежат Гренделю, Цейдлеру и Карлсону, затем Кульжинскому и, наконец, проф. Шелоумову. От агрегатов производительностью в 50—80 тонн перегоняемого сланца в сутки, скоро перешли на печи

производительностью в 250 тонн и несколько лет работали на них В последние годы в Эстонскй ССР созданы и работают печи производительностью в 350—390 тонн сланца в сутки.

Основные достоинства тоннельной печи. К достоинствам тоннельной печи следует отнести, прежде всего, широкую возможность промышленного развёртывания конструкции. Имеется полная возможность увеличивать габариты печи до производительности 1000 тонн сланца в сутки. Ни одна из рассматриваемых нами ранее конструкций не обладает таким высоким коэфициентом развёртывания, и производительность этих печей, в лучшем случае, достигает 150 тонн в сутки, в то время как уже сейчас работают тоннельные печи производительностью в 390 тонн в сутки.

Следующим достоинством является возможность проводить процесс швелевания при больших скоростях с большой интенсивностью. Эта особенность является одной из основных причин высокой производительности*). Такая интенсивность процесса обусловлена, прежде всего, применением внутреннего обогрева. Теплоноситель, когда он не вводится в цикл извне и не уводится из производственного цикла после отдачи тепла, может без ущерба для тепловых затрат и без боязни разбавления швельпродуктов балластом, многократно циркулировать между загрузкой и калорифером. При многократной циркуляции передача тепла может решаться не за счёт больших разностей температур теплоносителя и сланца, а за счёт как раз многократности нагревания или, говоря иначе, за счёт большого количества теплоносителя при малом перепаде температур между теплоносителем и сланцем. Такая система теплопередачи облегчается ещё тем обстоятельством, что тепло передаётся через очень развитую поверхность нагрева, образуемую плоскостями сланцевых кусков. Для сланца с величиной зерна в 30 мм развивается поверхность равная 300 м² на тонну сланца.

Все перечисленные обстоятельства позволяют держать перепад температур, доходящий до 25—26° С, как показала практика эстонских заводов.

Такой незначительный перепад, при необходимости максимальной температуры в сланце = 500° С, создаёт полную возможность нагрева теплоносителя путём применения калориферов из пучков стальных труб, что является наиболее простым и одновременно наиболее эффективным способом нагрева.

---

*) Объёмные скорости перегонки в существующих тоннельных печах приблизительно такие же, как в генераторах в Кохтла-Ярве (Прим. ред.)

Одновременно, наличие небольшого перепада температур по печи создаёт равномерность нагрева сланца, особенно в конечные моменты швелевания без местных перегревов или недогревов, что способствует равномерному отшвелёвыванию сланцевой загрузки.

То обстоятельство, что в качестве теплоносителя используются только швелевые газы, пары смолы и воды, приводит к незначительному объёму продуктов, выводимых в конденсацию, что, в свою очередь, приводит к малому объёму конденсационной аппаратуры и, следовательно, к незначительным затратам на её устройство.

Сухой сланец всегда содержит некоторое количество пыли, которая при циркуляции теплоносителя может уноситься с поверхности кусков и эвакуироваться вместе с летучими продуктами, загрязняя смолу. В тоннельных печах, где теплоноситель перед эвакуацией иногда более 60 раз повторно проходит известный цикл через загрузку и калорифер, повидимому, не происходит большого уноса пыли. Пыль в процессе циркуляции несомненно прошвелёвывается до пылинок кокса и, вероятно, оседает на липких кусках разлагающегося сланца. Незначительное содержание пыли и свободного углерода в смоле также является достоинством тоннельных печей.

Наконец, если сравнивать выхода смолы в тоннельных печах при хорошо налаженном процессе, с выходами смолы, получаемыми в лабораторной реторте Фишера, то сравнение оказывается в пользу тоннельной печи, так как выходы смолы, для эстонского и гдовского сланца, достигают 22—25%, т. е. те же, что и по Фишеру, но смола тоннельной печи одновременно содержит до 27% бензиновых фракций, чего не бывает у смол любой другой конструкции печей.

В настоящее время, когда основным стремлением промышленности является желание удовлетворить спрос на моторное топливо и особенно на бензин, свойство тоннельных печей давать смолы с большим бензиносодержанием должно оцениваться очень высоко.

Резюмируя, можно сказать, что тоннельная печь в настоящее время является наиболее приемлемым агрегатом для швелевания горючих сланцев, как печь высокой производительности, дающая наилучшее сырьё для производства моторного топлива и особенно бензина.*)

Эстонские тоннельные печи. Печь завода Силламяэ выстроена в 1928 г. Схематическое изображение печи даётся на рис. 24.

*) Из практики швелевания в Эстонской ССР выяснилось, что экономические показатели расхода генераторов в Кохтла-Ярве ниже таковых для тоннельных печей, т. е. генераторы работают более экономично, чем тоннельные печи (Прим. ред.)

Эта печь представляет собой тоннель прямоугольного сечения, длиной около 50 м. По длине тоннель разделён на три части. Концевые части канала 1-я и 3-я, каждая длиной в 11 м, представляют собой — камеру предварительного нагрева (1-я) и камеру последующего охлаждения полукокса (3-я). Средняя камера (2-я) длиною в 28 м, является камерой швелевания. По концам печи и в местах раздела

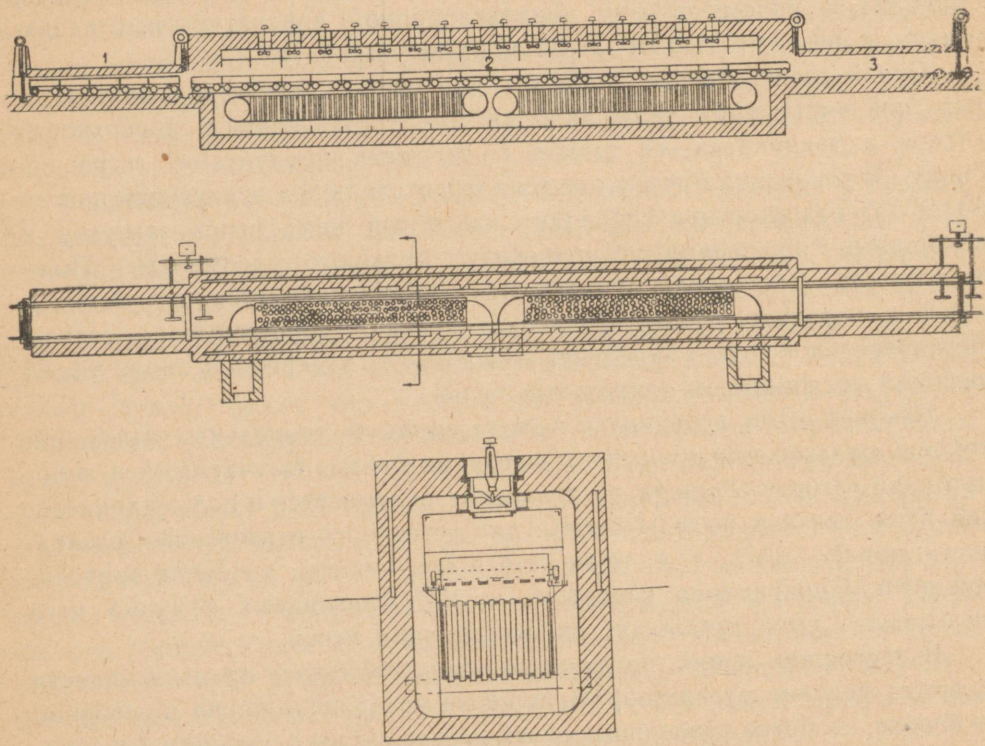


Рис. 24.

одной камеры от другой имеются шибера, плотно закрывающие данную камеру. По всему технологическому каналу проложен рельсовый путь, по которому электрической тягой двигаются закреплённые на колёсах или роликах металлические решётки с дырчатым дном. В направлении, параллельном оси печи, решётки имеют вертикальные боковины из листового железа, имеющие высоту, соответствующую высоте слоя сланца на решётке. Вниз боковины спускаются несколько ниже рельсов в песочный затвор, не позволяющий газу-теплоносителю проходить мимо решётки. Глубина засыпки затвора = 300 мм.

В нижней части камеры швелевания, под решётками, расположены калориферы с общей площадью нагрева около 160,0 м². Нагреваются калориферы дымовыми газами, подводимыми от специальных топок по каналам, расположенным в боковых стенках кладки, к калориферам.

Над решётками, в верхней части кладки печи, укреплены вентиляторы в количестве 16 шт., производительностью 33 м³/ сек горячего газа. Вентиляторы, отсасывающие получающиеся швельгазы, направляют их на циркуляцию через каналы, расположенные по бокам технологического канала, в нижнюю часть печи. Затем швельгазы проходят сквозь горячие трубы калориферов с диаметром в 95 мм и в нагретом состоянии вновь отдают тепло сланцу, проходя сквозь решётку и слой сланца, расположенный над решёткой.

На 1 м² приходится 1 м³ в секунду циркулирующего газа.

Ширина колеи в печи = 2700 мм. На каждую подвижную решётку можно погружать до 1,5 т сланца. В швелевой камере одновременно находится 20 шт. решеток, т. е. одновременно швелюется до 30 тонн сланца. При продолжительности швелевания в 2,5 часа производительность печи в сутки составит:

$$\frac{24 \cdot 30}{2{,}5} = 288 \text{ тонн в сутки.}$$

Обогрев калориферов производится двумя топками, расположенными по концам швелевого канала, причём для охлаждения дымовых газов до нужной температуры применяется рециркуляция дымовых газов.

Главная топка, расположенная со стороны ввода сланца в печь, выдаёт газы в калориферный канал с температурой 800—900° С, вторая топка выдаёт газы с температурой 600—700° С. Отвод дымовых газов производится на середине длины печи с температурой 450—500° С.

Температура сланца в печи выдерживается около 450° С.

Средний выход масел на сланец составляет 20% с содержанием бензиновых фракций до 20 и более % на смолу.

Печь завода „Кивиыли“, на 8 вагонеток в швелькамере, отстроена немногим позже, чем на заводе Силламяэ.

Эта печь, принципиально тождественная первой, отличалась от неё главным образом следующим: передвижение сланца в печи производилось не на решётках, а в вагонетках специальной конструкции, оборудованных штуцерами для приёма газа-теплоносителя. Передвижение вагонеток по каналу печи производилось не электрической, а гидравлической тягой. Технологический канал разделён на 3 основные камеры

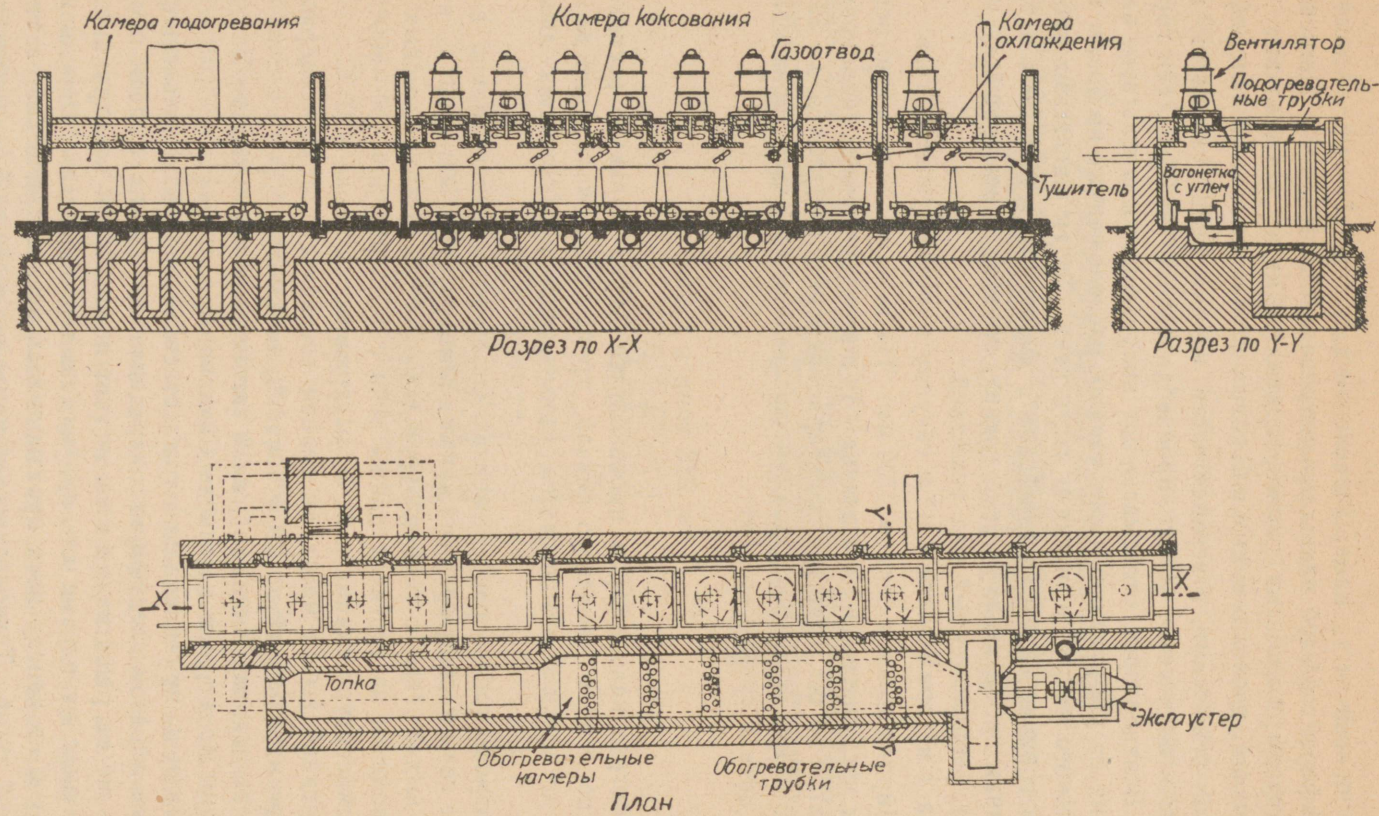


Рис. 25. Тоннельная печь системы „Кивиыли"

не одинарными, а двойными шиберами с образованием шлюзовых камер, обеспечивающих бóльшую герметичность печи и, следовательно, бóльшую безопасность печи от взрыва.

Планировка печи несколько иная, и, как видно из прилагаемого рис. 25, калориферный или отопительный канал вынесен в самостоятельный конец, идущий не внизу, как у печи в Силламяэ, а параллельно технологическому каналу.

Сушильная камера печи оборудована циркуляцией дымовых газов для подсушки сланца, поступающего в камеру швелевания.

Как показано на рис. 25, печь состоит из технологического канала размерами 1,5×1,5 м по сечению и длиной в 24 м, а также из отопительного канала, более короткого и идущего параллельно первому. В технологический канал помещается 16 вагонеток, из них 8 — в швелькамере, 2 — в шлюзовых камерах, 4 — в сушильной камере и 2 — в камере охлаждения. На верхнем перекрытии печи установлено 8 циркуляционных вентиляторов, соответственно числу вагонеток и калориферов. Кроме того, один вентилятор установлен на сушильной камере для циркуляции дымовых газов.

Вагонетка имеет площадь основания 1 м^2 и высоту, достаточную для создания слоя сланца в 700 мм. Особенностью устройства вагонетки является дно, которое устраивается двойным, состоящим из верхнего дырчатого дна и нижнего сплошного дна, имеющего патрубок с фланцем (см. рис. 26).

От калорифера циркулирующие газы нагнетаются под низ печи по специальному каналу, оканчивающемуся внизу технологического канала точно таким же патрубком, как и на дне вагонетки. Количество патрубков соответствует количеству помещающихся в канале вагонеток. Вагонетки стоят на строго определённых местах так, чтобы патрубок вагонетки находился точно против патрубка на дне канала. Для этого в соответствующих местах на рельсах делаются углубления; когда вагонетка попадает всеми четырьмя колесами в углубления, тогда патрубки находятся точно друг над другом. Для свободного движения вагонеток по длине канала между патрубками сохраняется зазор, но глубина выемок на рельсах соответствует величине этого зазора с тем, чтобы уничтожить его, как только вагонетка встанет на свое место в углублении. Этим остроумным способом решается перепуск газа-теплоносителя из калориферов в вагонетку.

Компоновка элементов печи по газовому потоку как для данной, так и для ранее рассмотренной печи, составлялась так, что вентилятор отсасывал швельгазы из вагонетки и нагнетал их в калорифер. Таким

образом, циркуляционный вентилятор работает, так сказать, на „холодном“ газе — на газе перед нагревом, с температурой от 350—450° С. Так как газ-теплоноситель содержит смоляные пары, то тяжёлые компоненты могут осаждаться на частях вентилятора и крекироваться до кокса, загрязняя вентилятор. Это обстоятельство неоднократно имело место в практике. Оказалось более удобным ставить вентиляторы на горячем газе, т. е. после прохождения ими калориферов.

Процедура продвижения вагонеток производится гидравлическими толкачами, управление которыми сосредоточено на мосту управления, и имеет следующую очерёдность операций: производится открывание шибера, и вагонетки камеры тушения передвигаются на длину одной вагонетки, — в результате из печи выводится одна вагонетка, а в

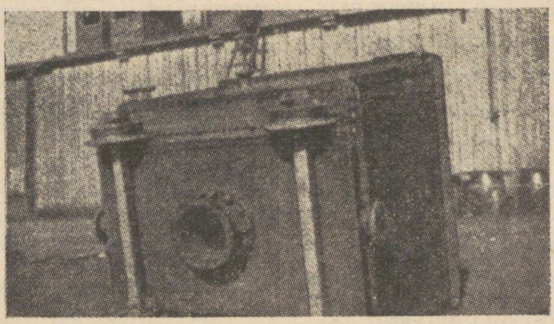


Рис. 26. Вагонетка тоннельной печи.

камере тушения освобождается одно место, соседнее с шлюзовой камерой; затем шибер закрывается, открывается другой, и вагонетка из шлюза перегоняется на освободившееся место в камеру тушения; после закрывания одного шибера, открывается другой и происходит передвижение вагонеток швелькамеры на длину одной вагонетки; то же происходит с шиберами и вагонетками шлюза и камеры сушки. Когда в камере сушки освобождается одно место для вагонетки, подымают шибер и загоняют в технологический канал одну вагонетку со свежим сланцем. Таким образом, для выдачи одной вагонетки и для ввода одной новой вагонетки требуется произвести двенадцать операций по открыванию и закрыванию шести шиберов и десять ходов толкачей (туда и обратно = 1 операция = 2 хода).

Расход электроэнергии на циркуляцию составляет *18* квт на 1 тонну сланца.

Температура в швелевой камере поддерживается 450° С, а в калориферах — около 500—550° С.

Печь даёт выходы сланцевой смолы около 25%, считая на сухой сланец. Смола содержит бензиновые фракции в количествах, типичных для тоннельных печей, т. е. порядка $^1/_5$ или $^1/_6$ от смолы. Газ получается в количестве 30—35 м³ на одну тонну сланца с калорийностью 7500 кал. В качестве сырья употребляют сланец крупностью 10 мм.

После опыта на вышеуказанной печи производительностью 50—80 тонн в сутки завод приступил к постройке печей № 1 и 2 производительностью по 250 тонн в сутки каждая. Эти печи были пущены в эксплоатацию в 1931 г. и работали до 1941 г., пока в силу военных действий не были выведены из строя.

При строительстве этих печей были внесены некоторые изменения в конструкцию. Сечение технологического канала было сделано круглым в целях создания большего сопротивления короблению железных листов. Циркуляционные вентиляторы были смонтированы на горячем газе, т. е. после прохождения ими калориферов, для предотвращения закоксовывания вентиляторов.

В 1936 г. были построены и пущены в эксплоатацию ещё две тоннельные печи № 3 и 4 производительностью по 350 тонн в сутки каждая. Эти печи работают и в настоящее время. При их постройке были внесены изменения в способе подачи горячего циркуляционного газа из калориферов, через вентиляторы под вагонетки с сланцем. Это изменение заключалось в устройстве двух патрубков по длине днища вагонетки, для более равномерного распределения газового потока по сечению швелюемого слоя сланца.

Принципиальная схема печей № 3 и 4 представлена на рис. 27. Всего в технологическом канале помещается 20 вагонеток. Из них: 12 — в камере швелевания, 3 — в шлюзах, 3 — в сушильной камере и 2 — в камере тушения. На рис. 27 отмечены перепады температур на входе и выходе циркуляционного газа из вагонеток.

На рис. 28 дана схема обогревательного канала, размещение топки, калориферов и пароперегревателя. Отмечены температуры, свойственные калориферам. Следует отметить, что уже после постройки печи и ввода её в эксплоатацию, для целей улучшения регулирования тепловых процессов печи пришлось изготовить отдельную топочку для дополнительного обогревания сушильной камеры.

На рис. 29 представлена принципиальная схема компоновки главных элементов печи. Разрез по поперечному сечению технологического

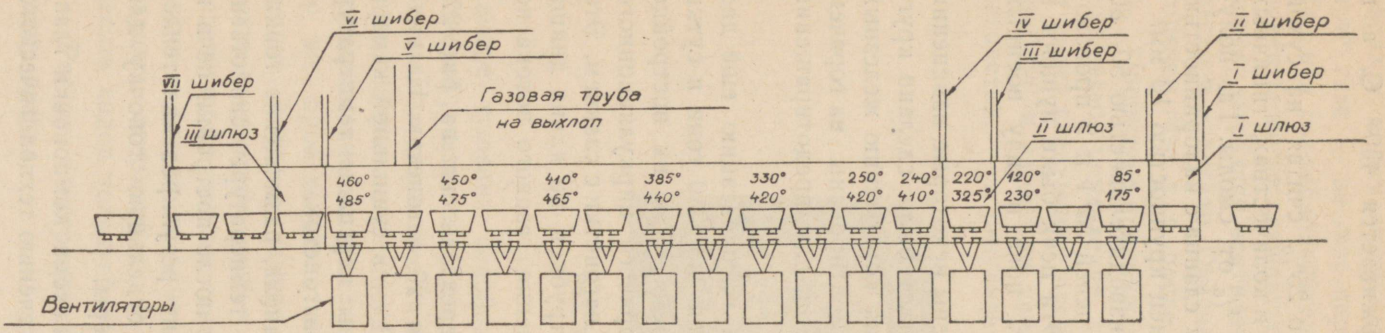

VI шибер
V шибер
VII шибер
III шлюз
Газовая труба
на выхлоп
IV шибер
III шибер
II шлюз
II шибер
I шибер
I шлюз
460°
485°
450°
475°
410°
465°
385°
440°
330°
420°
250°
420°
240°
410°
220°
325°
120°
230°
85°
175°
Вентиляторы

Рис. 27.

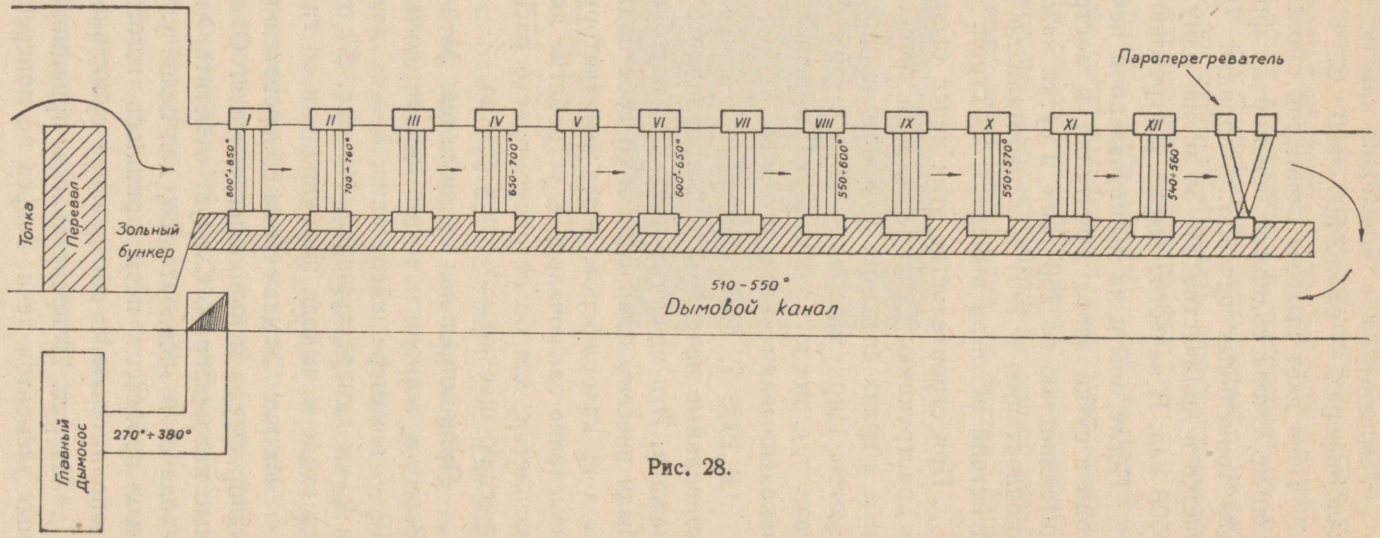

Пароперегреватель
I
II
III
IV
V
VI
VII
VIII
IX
X
XI
XII
800°÷850°
700÷760°
650÷700°
600÷650°
550÷600°
550÷570°
540÷560°
Топка
Перевал
Зольный бункер
510÷550°
Дымовой канал
Главный дымосос
270°÷380°

Рис. 28.

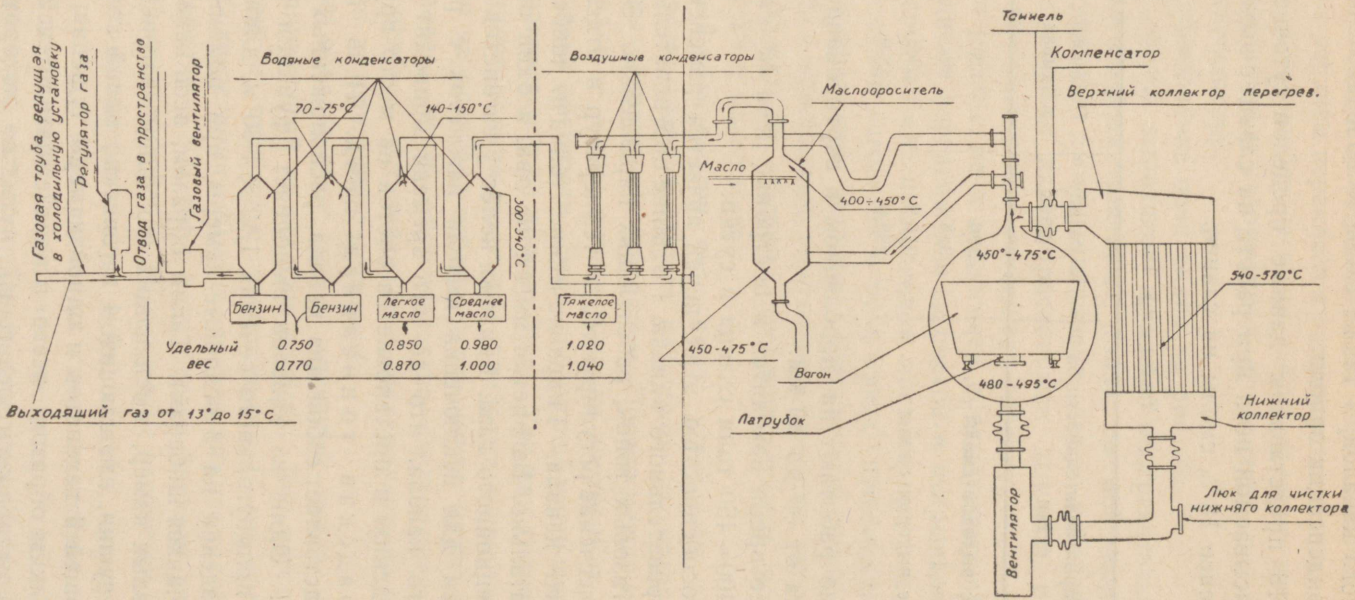

Газовая труба ведущая в холодильную установку
Регулятор газа
Отвод газа в пространство
Газовый вентилятор
Водяные конденсаторы
70-75°C
140-150°C
100-340°C
Воздушные конденсаторы
Маслоотделитель
Масло
400÷450°C
Туннель
Компенсатор
Верхний коллектор перегрев.
450°-475°C
540-570°C
Бензин
Бензин
Легкое масло
Среднее масло
Тяжелое масло
Удельный вес
0.750
0.770
0.850
0.870
0.980
1.000
1.020
1.040
450-475°C
Вагон
480-495°C
Патрубок
Нижний коллектор
Люк для чистки нижнего коллектора
Вентилятор
Выходящий газ от 13° до 15°C

Рис. 29.

и обогревательного каналов, а также схема включения печи в систему фракционной конденсации завода.

В таблице 18 представлены данные пределов суточной производительности описываемой печи при работе на сланце с выходом смолы более 18% и менее 18% смолы на сланец.

Таблица 18.

№ пп	Пределы производительности за сутки	По сланцу в тоннах	По смоле в тоннах	Передвижка в минутах
1	На сланце с выходом смолы	396	72	8,5
	более 18%	343	60	9,0
2	На сланце с выходом смолы . . .	316,8	55,2	10,0
	менее 18%	288,0	48,0	11,0

Печи обычно работают на дроблённом и сортированном сланце с величиной куска от 30 до 80 мм.

В настоящее время находятся в постройке печи № 5 и 6 производительностью 400—450 тонн сланца в сутки.

Основной особенностью этих печей является изменение системы отопления обогревательного канала. По длине обогревательного канала установлено 5 газовых топок, работающих параллельно. Этим должно достигаться облегчение регулируемости температур в отдельных зонах технологического канала. Гидравлические толкачи шиберов смонтированы горизонтально. Вагонетки имеют не два, а один патрубок для приёма циркуляционного газа. Бандажи колёс у вагонеток изготовлены более широкими для исключения выхода вагонеток с рельс внутри технологического канала, что до сего времени приводит к остановке печи, её охлаждению и постановке вагонеток на место вручную.

Ленинградская тоннельная печь. Печь построена в 1933 г. Она представляет собой два канала, расположенных параллельно один другому. Один из каналов выполняет функции технологического тоннеля прямоугольного сечения 1,42 × 1,30 м, длиной в 25,5 м. Этот канал разделён на 3 основные камеры при помощи шлюзовых камер, запирающихся шиберами. Таким образом, весь канал состоит из четырёх шлюзовых камер, вмещающих по одной вагонетке каждая; одной камеры сушки, вмещающей 4 вагонетки; одной камеры швелевания, вмещающей 8 вагонеток и одной камеры тушения, вмещающей 4 вагонетки. Таким образом, всего в канале находится 20 вагонеток. По дну канала расположен рельсовый путь, по которому двигаются

вагонетки со сланцем, передвигаемые при помощи гидравлических толкачей. На верхнем перекрытии канала установлены циркуляционные вентиляторы с взрывобезопасными электрическими моторами. На каждую пару вагонеток и калориферов приходится по одному циркуляционному вентилятору.

Общая компоновка печи видна на рис. 30.

Второй канал выполняет функции обогревательного. В кладке этого канала спереди помещена топка, за ней камера смешения с рециркулирующими дымовыми газами, затем калориферы, пароперегреватель, и у конца канала расположен дымосос, осуществляющий тягу в канале и эвакуацию продуктов горения.

Порядок работы печи аналогичен предыдущему примеру. Управление операциями передвижения вагонеток и открывания и закрывания шиберов сосредоточено на крановом мостике, при помощи штурвалов. Для передвижения вагонеток в печи нужно произвести 34 отдельные операции на крановом мостике. Проводимый опыт передвижения, выполняемый с наибольшим уплотнением времени, показал, что на это требуется 12 мин. В обычных производственных условиях на это затрачивают 16 и более минут.

Рельсовый путь внутри печи имеет углубления для расстановки вагонеток против газоподводящих патрубков из калориферов. Вагонетки сделаны непрактично широкими. Прозор между краем вагонетки и стеной канала — 5 мм; кроме того, на внутренних стенках канала имеются косынки жёсткости. Этот прозор ещё уменьшается вследствие нагревания вагонетки и её расширения. Так как гидравлическая тяга вагонеток односторонним толкачом приводит к некоторому перекосу вагонеток, то на практике неоднократно имели место застревания вагонеток в канале. Этого обстоятельства следует всячески избегать, так как оно ведёт к остановке печи, охлаждению её и выкатыванию вагонеток для исправления застрявшей.

Вагонетки представляют собой железный кузов прямоугольного сечения, установленный на четырёх колёсах. Дно вагонетки тройное: верхнее состоит из решётки с отверстиями в 15 мм, среднее также из решётки, но с отверстиями в 30 мм и, наконец, нижнее сплошное, имеющее в центре отверстие в 300 мм с патрубком и фланцем для приёма газа-теплоносителя из калориферов. Изображение вагонетки дано на рис. 26.

Транспорт вагонеток внутри печи, подъём, опускание, а также прижимание шиберов обеспечивается гидравлическим давлением до 6 атмосфер, Водяной насос имеет электромотор в 4,5 квт мощностью. Следует заметить, что достаточно герметически шибера всё же не закры-

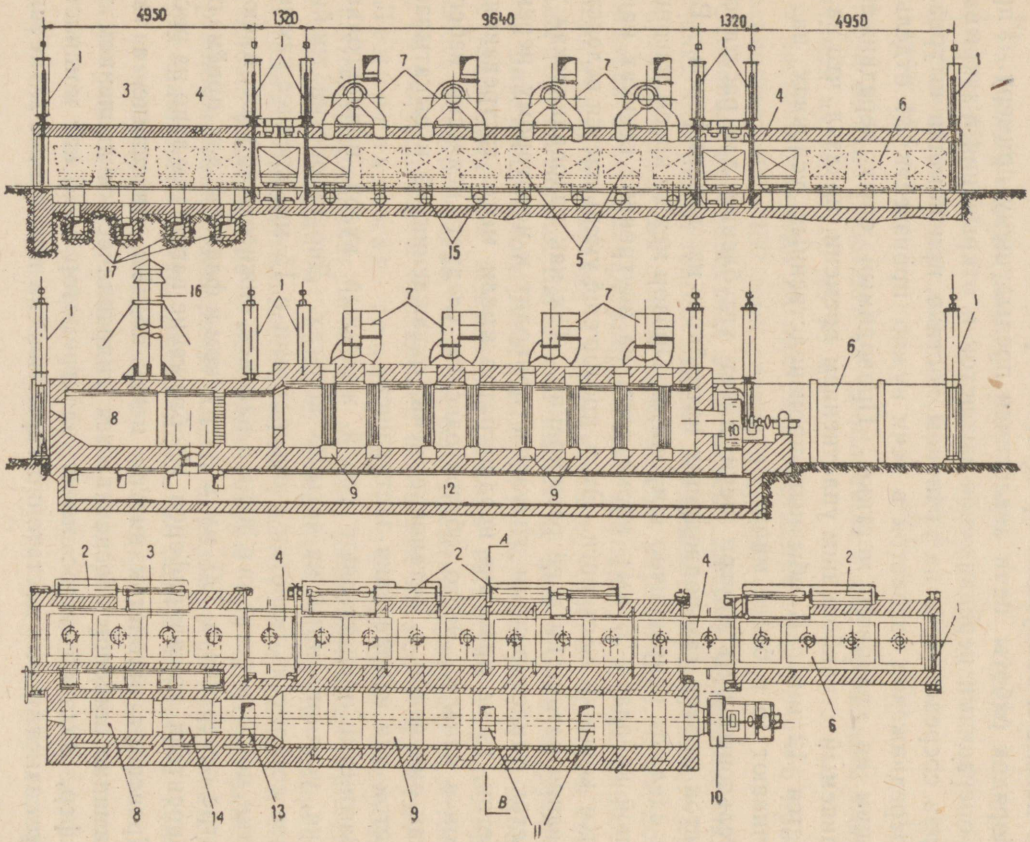


Рис. 30. Ленинградская тоннельная печь.

1 — шибера; 2 — поршни для передвижения вагонеток; 3 — сушильная камера; 4 — шлюз; 5 — камера швелевания; 6 — камера сушения; 7 — вентиляторы; 8 — топка; 9 — калориферы; 10 — дымосос; 11 — окна горячих дымовых газов; 12 — боров; 13 — камера отвода дымовых газов; 14 — камера смешения дымовых газов; 15 — патрубки из калорифера; 16 — дымовая труба; 17 — боровки в сушилку.

вались. Правда, это обусловлено не только недостаточностью давления, но и несколько неудачной конструкцией самих шиберов и их прижимов.

Тоннельная печь, работающая по принципу обогрева, при многократной циркуляции теплоносителя обеспечивает последнюю целой системой различных вентиляторов. Для наглядности представим вентиляторы тоннельной печи схемой на рис. 31.

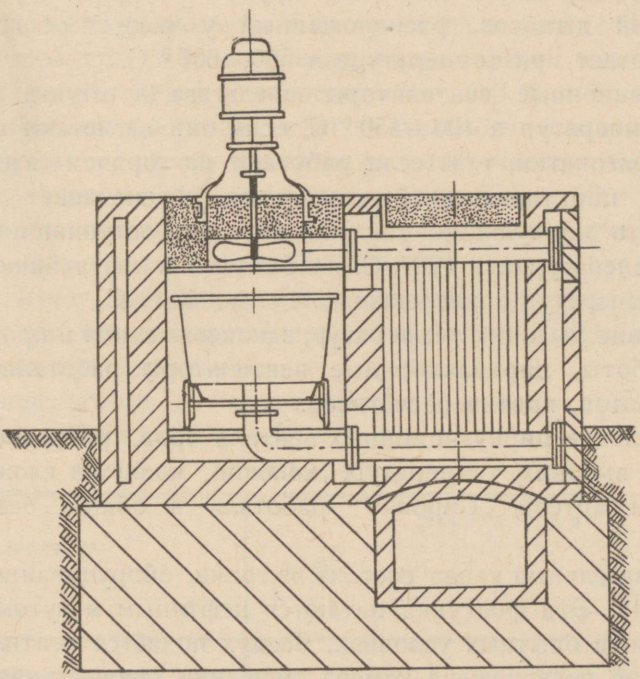


Рис. 31.

Таким образом, вентиляторы тоннельной печи должны отвечать пяти различным условиям работы.

Подача воздуха в топку, особенно тогда, когда этот воздух не подвергался предварительному подогреванию, может легко обеспечиваться любой воздуходувкой, соответствующей производительности.

Циркуляционные вентиляторы сушильной камеры работают в более тяжёлых условиях, но таких, когда условия работы не могут вызывать опасений. Сушка сланца производится дымовыми газами, получаемыми от смешения отработанных дымовых газов с температурой в 500 °С с газами, уже прошедшими через сушильную камеру и

имеющими температуру около 150—170° С. Рабочая смесь газов имеет температуру около 200°С. Эти газы, проходят через вагонетку и, омывая сланец, нагревают его. При этом удаляется влага (около 10% от веса сланца) и сланец нагревается до температуры в 100—120° С.

Наиболее тяжёлые условия работы имеют дымососы, балластные вентиляторы и циркуляционные вентиляторы, главным образом из-за высокой температуры, при которой металлы значительно теряют прочность и не выдерживают больших окружных скоростей роторов.

Основной дымосос, расположенный у конца обогревательного канала, работает при температуре в 500—600° С.

Циркуляционные вентиляторы швельгаза (4 штуки) работают в пределах температур в 400—450° С, если они нагнетают газ из калориферов в вагонетки, т. е. если работают на горячем газе.

Первый циркуляционный вентилятор обеспечивает наибольшую интенсивность циркуляции, так как сланец, поступивший из камеры сушки с температурой в 120° С, необходимо в кратчайшее время прогреть до температуры швелевания, т. е. до 400° С.

Вследствие высоких температур, закоксовывания и прочих тяжёлых условий работы, циркуляционные вентиляторы работали с меньшим числов оборотов, против расчётного.

Изготовление циркуляционных вентиляторов, работающих в условиях столь высоких температур, конечно, является сложным делом. Вентиляторы артели „Сирокко“ работали в общем без серьёзных аварий.

Обогревательный канал состоит из топки, оборудованной 4 форсунками Шухова. Эти форсунки питаются нефтяным мазутом, что допустимо только в опытных условиях. Воздух подаётся вентилятором.

За топкой расположена камера смешения газов сгорания с рециркулирующими дымовыми газами. Вследствие смешения достигается понижение температуры дымовых газов до 700—800° С.

Далее газы поступают в ту часть топочного канала, которая по длине равна и расположена смежно с камерой швелевания. Здесь газы омываются и отдают тепло последевательно первому, второму и т. д. калориферам. Калориферы в количестве 8 штук подвешены в верхней части камеры и не закреплены в нижней её части, т. е. свободно висят в камере обогрева. В местах крепления калориферы снабжены сальниковыми уплотнениями и линзовыми компенсаторами температурных изменений калориферов.

Все калориферы изготовлены из одинаковых труб, ввальцованных в соответствующие коробки, имеющие трубные решётки. Трубы диа-

метром 78/87 мм, длина обрезков = 2,4 м. Количество труб разное. У I и II калориферов, долженствующих нагреть наиболее холодный газ и в наибольшем количестве, бóльшее количество труб и бóльшая поверхность нагрева; у остальных — меньшее количество труб и меньшая поверхность. У I и II калориферов по 68 труб; поверхность нагрева = 42 м^2 на каждый калорифер. Для остальных калориферов поверхность = 24 м^2 на каждый калорифер. Общая поверхность нагрева равна 228 м^2.

Для обеспечения равномерного прогревания сланца и соответственно высокой температуры в конце канала, часть горячих газов по обводному каналу направляется непосредственно к 3, 5 и 7 калориферам.

За калориферами, в конце обогревательного канала, установлен пароперегреватель с целью утилизации остаточного тепла дымовых газов для перегрева пара. Температура перегрева до 500° С.

Подача перегретого пара производится через две шлюзовые камеры, отделяющие швелевую от остальных. Это обстоятельство создаёт как бы паровую завесу, разграничивающую и изолирующую газовую среду каждой из технологических камер от смешения. Обогревательный канал заканчивается дымососом.

Нагрев швельгазов в калориферах происходит при следующих перепадах температур (таблица 19):

Таблица 19.

Калориферы	Температура в °С			
	I—II	III—IV	V—VI	VII—VIII
1	2	3	4	5
Средн. т-ра дымовых газов на участке данного калорифера	696	610	568	526
Средн. т-ра швельгаза в калориферах	465	444	472	455
Средн. перепад т-р. . .	231	166	96	71

Перепад температур между дымовыми газами и швельгазами на выходе из калориферов:

1	2	3	4	5
Средн. т-ра дымовых газов на участке данного калорифера:	696	610	568	526
Средн. т-ра швельгазов на выходе из калориферов	532	497	500	482
Средн. перепад т-р. . .	163	113	68	44

Среднетемпературные разности как между дымовыми газами и температурой в калориферах, так и в случае замера результирующей температуры на выходе из калориферов показывают, что нагрев идёт вполне нормально с участием всех калориферов и с равномерным падением температурного перепада к концу канала.

Проследим перепады температур при нагреве сланца внутренней циркуляцией теплоносителя (таблица 20):

Таблица 20.

В сушильной камере Вагонетки	Температура в °С	
	II	III
Средн. т-ра дымовых газов на входе в вагонетку	183	186
Средн. т-ра дымов. газов на выходе из вагонетки	143	162
Средн. перепад т-р. . .	40	24

По швелевой камере Вентиляторы	Температура в °С			
	I	II	III	IV
Средн. т-ра швельгазов на выходе из калориферов	532	497	500	482
Тоже — но на выходе из вентиляторов к калориферам	398	390	444	427
Средн. перепад т-р . . .	134	107	56	55

Средневзвешенный перепад температур по всем вентиляторам, с учётом их производительности равен 97 ° С.

Этот температурный перепад не является показателем падения температуры по высоте слоя, что является чрезвычайно важным. Незначительный перепад температур по высоте слоя в вагонетке, приводит к равномерному швелеванию всей загрузки.

Выведенный температурный перепад $\Delta t = 97$ ° С является показателем температурного перепада почти на всём цикле теплоносителя в печи от конца нагрева до его повторного начала. Следовательно, 97 ° С есть перепад температур по высоте слоя сланца плюс тепловые потери каналов, подводящих теплоноситель, стенок печи, вентиляторов.

Это можно видеть по перепаду температур на выходе швельгаза из вентиляторов:

Вентиляторы	I	II	III	IV
Средн. т-ра на входе в вентиляторы .	429	481	440	462
Средн. т-ра на выходе из вентиляторов	409	377	419	433
Перепады т-р в вентиляторах . $\Delta t_{ср} = 43^0$ С	20	104	21	29

Если из общего перепада температур вычесть потери в вентиляторах, то температурный перепад по высоте слоя (не считая потерь по каналам от калориферов к печи и в самой печи, так как они незначительны) будет $97 - 43 = 54^0$ С.

Такой перепад следует признать вполне допустимым, хотя и требующим снижения. Потери же в вентиляторах должны быть безусловно уменьшены за счёт лучшей изоляции и ликвидации потерь на испарение воды, попадающей через неплотности сальников.

Таблица 21.

Средние температуры по обогревательному каналу в ^{0} С.

№ пп	Основная топка	Дымов. газы дополн. топки у 3 вертикала	Дымовая труба	Обогревательный канал							
				Перед I калорифером	Перед II калорифером	Перед III калорифером	Перед VI калорифером	Перед пароперегревателем	Перед дымососом	Газ на верхнем входе в камеру смешения	Балластный вентилятор
1	—	703	217	789	713	620	516	474	452	427	343
2	—	664	296	667	—	610	526	510	439	391	343
3	—	715	286	760	691	611	520	433	431	387	291
4	—	663	275	785	684	522	507	452	435	377	271
5	873	670	334	734	661	545	313	481	427	401	350
6	923	746	197	—	—	637	604	495	450	415	293
7	930	720	243	—	—	630	611	512	438	414	295
8	897	657	283	—	—	601	558	454	356	376	278
Среднее	906	692	266	747	687	597	519	476	428	398	308

Распределение температур по обогревательному и технологическому каналам видим из таблиц 19, 20 и 21.

Цифры таблиц не являются измеренными в отдельный момент, а средними.

В таблице 22 помещены средние температуры, выведенные по сушильной камере в °С.

Таблица 22.

№ пп	Перед дымососом	Верхний ввод в камеру смешения	На выходе в сушильный вентилятор		На выходе из вагонеток	
			1-й	2-й	2-й	3-й
1	452	427	191	192	153	171
2	435	377	167	135	145	133
3	427	401	181	152	155	126
4	450	415	177	185	136	167
5	438	414	196	212	155	187
6	356	376	169	191	140	153
Среднее	426	402	180	178	147	156

В таблице 23 помещены средние температуры, выведенные за отдельные пуски на печи по швелевой камере в °С.

Приведённые данные отражают распределение температур и температурных перепадов в тоннельной печи для швелевания сланцев.

Гидравлический режим печи виден из следующих данных по измерениям давлений:

Обогревательный канал:

Камера смешения — отрицательное давление 1,6 мм вод. столба.
Перед дымососом — „ „ 19,0 „ „ „
После дымососа — положительное 4,7 „ „ „

Технологический канал:

Камера сушки — положительное давление 8,0 „ „ „
Шлюз № 2 „ „ 5,0 „ „ „
Камера швелевания „ „ 3,5 „ „ „
Шлюз № 3 „ „ 4,2 „ „ „
Камера тушения „ „ 1,0 „ „ „

Таблица 23.

Распределение температур в тоннельной печи.

№ пп	На выходе из циркуляционных вентилятор.				На входе в циркуляционные вентиляторы.				На выходе из калориферов					Газопровод	Перегретый пар перед вентиляторами
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	1	2	3	5	7		
1	397	447	457	424	—	—	—	—	528	508	487	484	481	440	426
2	393	362	408	393	—	—	449	—	525	496	472	495	434	354	416
3	405	401	413	402	—	—	445	—	538	511	488	481	459	410	465
4	346	304	411	403	—	—	436	461	554	520	483	472	455	414	417
5	335	348	427	424	375	460	436	450	522	495	489	484	467	406	421
6	446	403	468	458	470	490	—	477	599	544	527	530	515	464	455
7	448	309	472	455	458	487	—	474	583	536	516	522	508	452	452
8	440	458	447	410	465	484	—	446	537	521	497	494	464	399	409
Среднее	401	379	438	421	442	480	441	462	548	516	495	495	473	417	433

Циркуляционные вентиляторы:

До 1-го	циркул.	вентилятора	положит.	давленне	8,6	„	„	„
После	„	„	„	„	105,0	„	„	„
До 2-го	„	„	„	„	7,5	„	„	„
После 2-го	„	„	„	„	70,0	„	„	„
До 3-го	„	„	„	„	5,7	„	„	„
После	„	„	„	„	65,0	„	„	„
До 4-го	„	„	„	„	9,0	„	„	„
После	„	„	„	„	63,0	„	„	„

Калориферы:

После	I-го	калориф.	положит.	давление	86,8	„	„	„
„	II-го	„	„	„	74,0	„	„	„
„	III-го	„	„	„	62,8	„	„	„
„	V-го	„	„	„	57,7	„	„	„
„	VII-го	„	„	„	59,3	„	„	„

Конденсация:

После водяного холодильника отрицат. давление 166,0 мм вод. ст.
„ эксгаустера „ положит. „ 113,0 „ „ „

Необходимо безусловно строго выдерживать положительное давление в камере швелевания. В противном случае возможен подсос воздуха, что нежелательно не столько вследствие разбавления воздухом швельгаза, сколько вследствие опасности взрыва газа в печи.

Расходные коэфициенты топлива, энергии, пара и воды не могут иметь типичного значения для других тоннельных печей. Расходные коэфициенты данной печи относятся только к ней. Переносить эти коэфициенты при суждениях о других печах нельзя, т. к. описываемая печь является маленьким агрегатом с соответственно завышенными расходными показателями.

Удельно большие поверхности приводят к большим теплопотерям и к значительному расходу топлива. Вентиляторы, насосы и т. п обслуживаются моторами с завышенной мощностью, что приводит к потерям электроэнергии. Вода уходит в канализацию, тогда как её можно было бы многократно возвращать к цикл, если бы имелось соответствующее водохранилище и т. п.

Период работы старых эстонских тоннельных печей ограничивался 12—15 днями, после чего было необходимо останавливать печь для чистки. На чистку печи от кокса тратится 2—4 дня.

В современных тоннельных печах, работающих с таким циклом, когда циркуляционные вентиляторы работают на горячем газе — после калориферов, закоксовывание вентиляторов и калориферов сократилось. Отсюда удлинился период работы печей до 2 месяцев. Чистка от кокса занимает те же 2—4 дня. Следует помнить, что чистить печь от кокса следует, не целиком охлаждая её, а лишь до той температуры, при которой можно допустить к работе обслуживающий персонал. Чистка вгорячую облегчает выбивание кокса.

Наиболее пригодной фракцией сланца для переработки считают куски величиной от 12 до 90 мм.

Величина выходов продуктов колеблется в пределах до 20% и зависит от качества сланца. Выходы смолы колеблются от 10 до 20% на сланец.

Для примера приводим в таблице 24 примерный материальный баланс швелевания сланца.

Таблица 24.

Наименование статей	%
Расход	
1. Сланец	100
Итого	100
Приход	
1. Смола	13,41
2. Газовый бензин	0,59
3. Первичный газ	3,96
4. Полукокс	74,20
5. Пирогенная вода	1,93
6. Гигроскопическая влага	3,67
Итого	97,76
7. Невязка	2,24
Всего приход	100,00

В диаграмме на рис. 32 показан баланс потенциального тепла, составленный по цифрам таблицы 24.

Если считать средний выход смолы за всё время работы печи, то он будет равен 12,06% от сланца. Недоданная печью смола, вычисленная путём разности с анализом того же сланца по Фишеру равна 3,34%.

Выход газа равен примерно 40 м³ на тонну. Выход полукокса составляет 74,0 % на рабочий сланец.

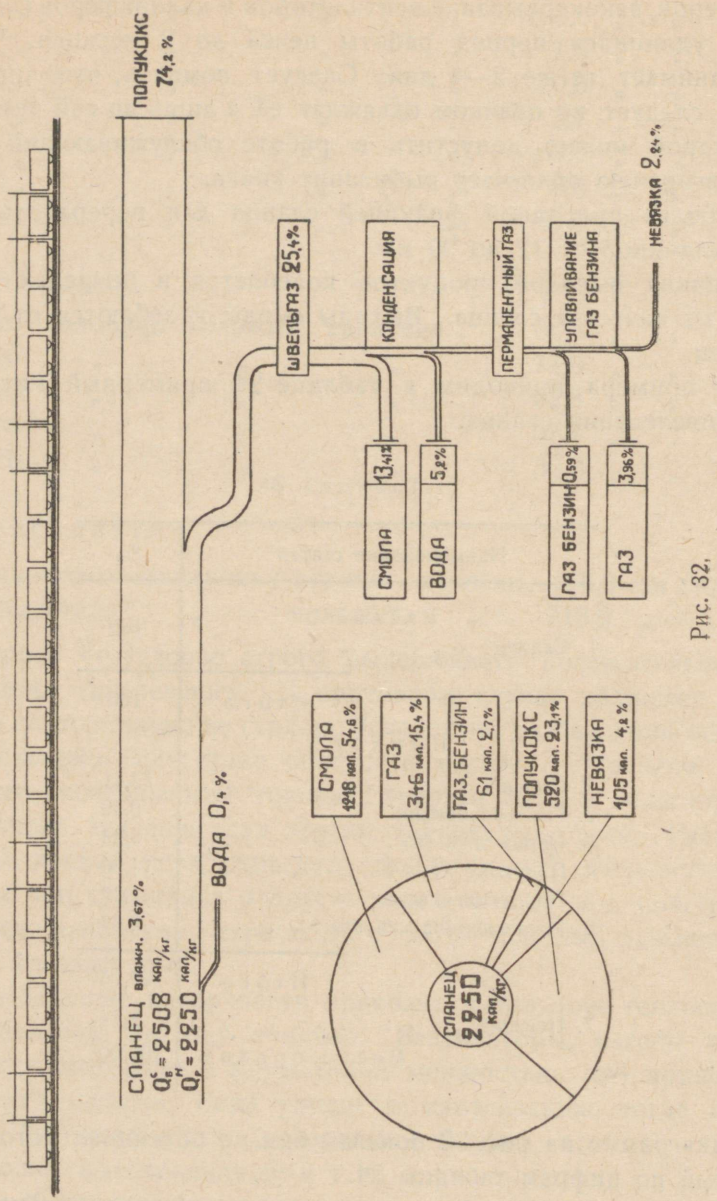


Рис. 32.

Уд. вес смолы 0,94—0,96. Содержание в ней влаги 1—1,5 %; содержание золы 0,062; фенолов и кислых соединений 20,1 %; серы 0,79 %.

Недостатки тоннельных печей и пути их реконструкции. Тоннельные печи являются недавно применяемыми конструкциями в швелевой промышленности и несомненно имеют много недостатков, которые уже теперь быстро устраняются на основе практических опытов.

К наиболее крупным недостаткам тоннельных печей следует отнести исключительную взаимозависимость работы всех механизмов печи. Печи, существующие в настоящее время, имеют одну основную топку, один основной дымосос и т. д., так что временный выход из строя форсунок или дымососа выводит на простой всю печь. К такому же результату приводит выход из строя того или иного шибера, в результате заедания штоков или остановки какого-либо циркуляционного вентилятора.

Тоннельная печь является аппаратом, более других насыщенным механизмами, и эти механизмы должны работать бесперебойно и чётко, чтобы обеспечить соответствующую бесперебойность в работе самой печи. Установка запасного оборудования при данном состоянии самих механизмов и компоновки тоннельных печей затруднительна, да и чрезвычайно увеличила бы капитальные затраты при строительстве.

При дальнейшем усовершенствовании тоннельных печей следует добиваться меньшей взаимосвязанности механизмов печи и возможности отключения отдельных механизмов на текущий ремонт без остановки всей печи.

Наиболее напряжённой частью тоннельных печей является обогревательная система. В современных печах она строится на принципе прямотока по отношению к движению сланца. По существующему мнению, это обстоятельство вызывается необходимостью быстрого прогрева вагонеток, поступающих в швелькамеру, чтобы не допустить асфальтизации и затекания битума в отверстия дна вагонетки. Такое быстрое прогревание достигается наиболее горячими газами первых калориферов и наиболее интенсивной циркуляцией этой части теплоносителя. Но введение при этом системы прямотока снижает конечный эффект теплопередачи. Кроме того, из обогревательного канала должны уходить газы, значительно превышающие температуру в конце печи. Последнее обстоятельство затрудняет работу дымососов, вынужденных прокачивать дымовые газы с температурой до 600° С. Такая система обогрева, будучи чрезвычайно централизованной, лимитирует дальнейшее увеличение производительности печи, так как соответственно росту производительности, будут расти требования и к дымососам как

по необходимости увеличивать их габариты, так ещё в большей степени, вследствие необходимости увеличивать статический напор.

Задачей дальнейшего совершенствования тоннельных печей является рассредоточение обогрева элементов печи так, чтобы обогрев отдельных элементов производился не последовательно в одном потоке, а параллельно в каждом отдельном элементе или группе элементов, как у печей № 5 и 6 завода Кивиыли; такая параллельная система отопления позволит повышать габариты печи и выключать отдельные элементы без больших колебаний общего режима печи.

Дальнейшее совершенствование тоннельных печей большой производительности должно итти также путём выделения в технологическом канале самостоятельной камеры подогрева, расположенной между камерами сушки и швелевания. Роль этого участка печи заключается в нагревании сланца от 100 до 300° С с наибольшей интенсивностью. Если эту задачу решить с одновременным применением самостоятельного обогрева (параллельная система), то можно отказаться от прямотока топочных газов и применить противоток. Одновременно удачно решается вопрос с дымососами большой мощности, так как температура дымовых газов в конце обогревательного канала, т. е. после камеры нагрева, может быть снижена до 400° С, вместо прежних условий, когда дымосос работал при 600° С.

К недостаткам тоннельных печей относится также быстрое закоксовывание циркуляционных вентиляторов. Борьба с этим явлением должна производиться путём впуска перегретого водяного пара, уменьшающего парциальное давление смоляных паров и этим предотвращающее конденсацию тяжёлых частей смолы. Избежав конденсации, можно избежать коксообразования. С этой же целью следует устанавливать вентиляторы не иначе, как на горячем газе, т. е. между калорифером и вагонеткой по направлению газа из первого к последней.

Наконец, следует отметить, что равномерность обогрева сланца по высоте слоя сохраняется только до известных пределов и при дальнейшем увеличении габаритов печи, а следовательно, и высоты слоя, одновременно наблюдается всё увеличивающийся разрыв температур по высоте, и, исходя из старых форм конструктивного оформления, температура внизу вагонетки будет всегда выше, чем на выходе теплоносителя, т. е. вверху вагонетки. Достижение равномерности обогрева при большой высоте слоя, повидимому, следует разрешить путём теплоносителя, изменяя его направление поочередно — то снизу вверх, то сверху вниз.

Недостатком тоннельных печей, кроме прочего, являются высокие расходы энергии, пара и воды.

В деле совершенствования тоннельных печей как аппаратов швелевания, при применении которых получаются не только высокие выходы смолы со значительным содержанием лёгких погонов, но, главным образом, бензиновые фракции; возможно ещё разработать и внедрить процесс крекинга получающихся при швелевании тяжёлых погонов смолы в самой же тоннельной печи.

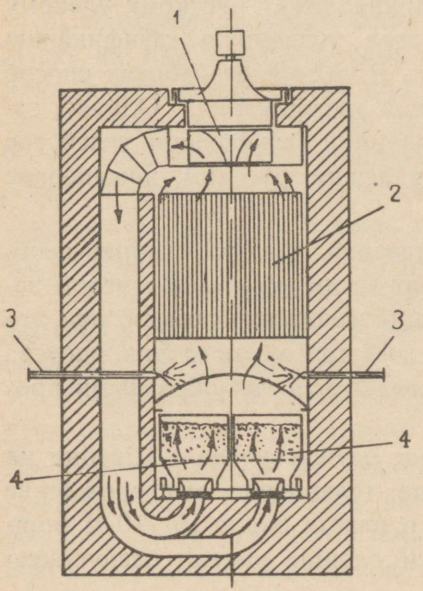


Рис. 33. Разрез тоннельной печи для швелевания сланца с одновременным крекингом тяжёлой части смолы.
1 — вентилятор; 2 — калорифер; 3 — форсунки для тяжёлой фракции смолы; 4 — вагонетка.

В Эстонской ССР предлагалась тоннельная печь, изображённая в поперечном разрезе на рис. 33, из которой швельгаз поступает на фракционную конденсацию; в первом конденсаторе садятся погоны, выкипающие выше 200° С, собираются в напорном резервуаре и, предварительно подогретые до 380° С, эти фракции через особые форсунки впрыскиваются в печь, попадают на горячую загрузку сланца и, на поверхности сланца или кусков полукокса, крекируются.

Цейдлер[14]) даёт следующий состав продуктов швелевания с одновременным крекингом тяжёлых частей смолы, считая на 100 кг исходного сланца:

Затрачено	Кг	Получено	Кг
Органические вещества	43,0	Бензин	11,0
Зола	57,0	Газ и газойль	10,0
Жидкое рециркулирующее масло	30,0	Коксовая зола	57,0
Парообразное рециркулирующее масло	50,0	Коксовый углерод	14,0
Влага	15,0	Швелевая и крекинг. вода . . .	8,0
Добавочный пар	15,0	Водяной пар	30,0
		Циркул. масло	80,0
Итого	210,0	Итого	210,0

Предлагаемый способ представляет интерес с точки зрения получения моторного топлива из горючих сланцев.

3) Подземное швелевание. Несколько особняком стоит способ швелевания горючих сланцев непосредственно в пласте, под землей.

Первые высказывания этой идеи принадлежат русскому учёному Д. И. Менделееву, который предлагал подземную газификацию углей ещё в 1888 г. Позднее, в 1912 г., Рамсай разработал способ промышленного осуществления подземной газификации. Однако, заслуга промышленного осуществления подземной газификации углей так называемым поточным методом принадлежит русским инженерам: Матвееву, Скафе и Филиппову.

Для осуществления подземного швелевания горючих сланцев необходимо было переменить процесс частичного горения угля в огневом забое за счёт нагнетаемого воздуха или парокислородной смеси, как это делается в газификационном процессе, на другой источник нагрева сланца, не разбавляющий продуктов швелевания газообразными продуктами горения.

В 1943 г. эта идея была практически осуществлена в Швеции на кварнторпском сланцеперегонном заводе (сланцевое месторождение района Нерке), на сланце, залегающем в пласте около 15—19 м мощностью, на незначительной глубине. Эти сланцы имееют следующую характеристику:

Углерода	18,7%
Водорода	2,2%
Серы	6,7%
Золы	70,0%
Воды	2,4%
Теплотворная способность	2160 кал/кг
Выход смолы по лабораторному анализу равен	6,3%

В. И. Жихарев и Я. М. Тимко, посетившие кварнторпский завод, следующим образом описывают подземное швелевание горючих сланцев, названное шведами льюнгстремским методом:

„После разведки буровыми скважинами выделяются участки (поля), шириной по фронту до 200 м, которые разбуриваются. Производительность одного станка = 6 метрам за смену. Скважина пробуривается на всю толщину сланцев и на несколько десятков см в подстилающие породы. На участке покрывающих пород скважина закрепляется обсадной трубой и, затем, на всю длину скважины вставляется металличе-

ская труба с днищем. После бурения скважина имеет диаметр 56 мм. Диаметр трубы, вставляемой на всю длину скважины = 40 мм. В эту трубу вставляются 2 электрода из обычной волнистой жести толщиной 0,7 мм и шириной 20—25 мм. Во избежание замыкания, в трубу, между электродами, засыпается непроводящий материал (кварц и пр.). Выведенные на поверхность электроды соединены с питающей электросетью.

Скважины располагаются кустами (шестигранниками по 7 штук; шесть из них с электродами располагаются на вершинах шестигранника, а седьмая в центре для выхода газа. Эта скважина закрепляется трубой только в верхней части, в непродуктивной толще сланцев). Расстояние между центральной скважиной и любой другой на периферии = 1,3 м. Такие кусты скважин, следуя один за другим по ширине участка, создают ряд длиной около 200 м, представляя собой ширину фронта работ. Глубина скважин колеблется от 20 до 25 м.

По электродам непрерывно проходит электрический ток (переменный) с напряжением в 150 вольт. Максимальная температура, развиваемая электродами = 400° С.

Таких линий в одновременной работе находится 10, которые следуют параллельно одна другой вглубь отведённого на разработку поля. По мере движения от границы отработанного участка вглубь поля, температура в отдельных линиях постепенно снижается, доходя до обычной. Подогрев в отдельных линиях, постепенно повышаясь, доводится в течение 5 месяцев до 300—325° С (когда начинается перегонка сланца).

Собственно же эксплоатация скважин производится в течение одного месяца. Таким образом, в скважине поддерживается температура в течение 6 месяцев.

После окончания эксплоатации одной линии и прекращения выделения газов, включается вторая, уже подготовленная к этому времени линия, и в то же время начинает разогреваться разбуренная новая линия, и т. д.

Возогнанные пары и газы отдельных кустов-шестигранников, через их центральные скважины, отводятся в общий газопровод и поступают на завод для дальнейшей переработки. Из отработанных скважин трубы не вынимаются, а сами скважины законопачиваются.

Всего в Кварнторпе добывается в месяц около 8000 тонн сырой смолы, из них по методу Льюнгстрема получают около 30%. При этом методе завод получает с 1 м² площади участка — 1 м³ смолы.

Расход энергии на одну тонну сырой смолы составляет около 7000 квт-ч. Шведы считают собственно 5000 квт-ч, так как эквивалент-

ное 2000 квт-ч количество швельгазов отправляют в котлы электроцентрали."

То, что авторы называют электродами, вероятно, представляет собой элемент сопротивления, который, вероятно, изготовляется не из жести, а из специальных металлов или сплавов.

Процесс подземного швелевания должен в значительной мере зависеть от конкретных условий залегания горючих сланцев: наличие притока грунтовых вод, газонепроницаемости и газоёмкости окружающих пород, плотности и прочности кровли и т. п. Кроме того, для ведения подобного процесса необходимо наличие достаточного количества дешёвой электроэнергии.

Аналогично процессу подземной газификации можно представить и процесс подземного швелевания, без электрообогрева, отработав соответствующие условия кислородного дутья, поддержания нужных температур, их регулирования и т. п.

При выборе типа печей для строительства промышленности невозможно остановиться только на одном типе печей. Выбор зависит от конкретных условий: желаемого ассортимента продукции, характера сырья, наличия энергии и др. более мелких условий. Но, очевидно, из всех рассмотренных типов апробированных печей наибольший интерес представляют:

1. Тоннельные печи, как аппараты большой производительности, дающие смолу с высоким выходом бензиновых фракций.

2. Швелевые генераторы типа Кашпир — Кохтлаярве — Фушуны, как аппараты, несложные в устройстве, не имеющие сложных механизмов, и швелюющие сланцы без добавочного топлива, за счёт тепла полукокса, но дающие смолу тяжёлую, практически лишённую лёгких фракций.

Что же касается вращающихся реторт с наружным обогревом, то они дают смолу высокого качества, используют 100% рядового сланца, поступающего с рудника, имеют технологические показатели более выгодные, чем тоннельные печи, но практически не испытаны ещё крупные их агрегаты, что вызывает сомнение некоторых технологов в их пригодности для крупной промышленности.

IV. Переработка смолы.

1. Предварительные замечания.

Переработка сланцевой смолы швелевания по физической и частично химической сущности, в известной мере, аналогична нефти. Целью переработки сланцевой смолы ставится, главным образом, получение из неё моторных топлив. Таким образом, целевое назначение сланцевой смолы также аналогично нефти*. Поэтому, в некоторой степени, идентичны и методы переработки, а также, их аппаратурное оформление.

Не следует думать, что простым, механическим перенесением методов и аппаратов нефтепереработки можно создать хорошо работающие смолоперегонные заводы. Сланцевая смола, по своему составу, менее однородна, чем нефть; она содержит фракции от простейших представителей жидких углеводородов до высокомолекулярных асфальтенов и карбенов, а также твёрдых карбоидов и свободного углерода, находящегося во взвешенном состоянии. Сланцевая смола менее однородна, чем нефть и по химическому составу. Так, содержание кислородных, сернистых и азотистых соединений в сланцевой смоле зачастую доходит до 30, а то и 70%. Углеводородная же часть, в большой мере, представлена нестойкими непредельными соединениями.

Отсюда следует вывод: если сланцевая смола представляет собой менее однородную, более сложную смесь, нежели нефть, то и методы переработки первой будут более затруднительны и сложны, чем для нефти.

Смола гдовских сланцев из тоннельной печи характеризуется следующими данными:

---

*) В настоящее время руководящие технические работники Эстонской ССР рассматривают сланцевую смолу не только как заменитель нефти, а также как сырьё для химической промышленности. (Примеч. ред.)

Удельный вес при 15° С	0,9569
Вязкость по Энглеру при + 20° С . . .	3,7
„ „ „ „ 0° С . . .	17,3
„ „ „ „ — 10° С . . .	не течёт
Воды по Дину и Старку в %	0,9%
Органических кислот в %	2,4
Фенолов в %	19,55

Фракционный состав по Энглеру:

Начало кипения в °С 74

До 80°	выкипает	1,5%	До 210°	выкипает	23,5%
„ 90°	„	3,0 „	„ 220°	„	25,0 „
„ 100°	„	4,5 „	„ 230°	„	26,5 „
„ 110°	„	6,0 „	„ 240°	„	28,0 „
„ 120°	„	7,0 „	„ 250°	„	29,5 „
„ 130°	„	8,5 „	„ 260°	„	30,5 „
„ 140°	„	10,5 „	„ 270°	„	32,5 „
„ 150°	„	13,0 „	„ 280°	„	34,0 „
„ 160°	„	15,0 „	„ 290°	„	38,0 „
„ 170°	„	16,5 „	„ 300°	„	40,5 „
„ 180°	„	18,0 „	„ 310°	„	42,0 „
„ 190°	„	19,0 „	„ 320°	„	44,5 „
„ 200°	„	22,0 „	„ 340°	„	47,5 „
			„ 350°	„	50,0 „
			„ 360°	„	60,0 „
			„ 365°	„	67,0 „

Значительное увеличение перегоняющихся выше 350° С, вероятно, объясняется начавшимся частичным разложением остатка тяжёлых фракций, в колбе Энглера.

Переработка сланцевой смолы на моторное топливо сводится к операциям, которые можно разделить на две группы, резко отличные между собой.

К первой группе относятся методы физической переработки, сводящиеся к отстаиванию воды и разделению смолы на нужные фракции, т. е. части смолы, обладающие нужными свойствами, например: испаряемостью, удельным весом и т. п. Такое физическое разделение смолы обычно происходит путём расслаивания, отстаивания и отделения слоёв, например, в случае отделения воды, содержащейся в смоле, или путём испарения отдельных частей смолы и отвода в отдельные

хранилища испарённых частей; наконец, разделение смолы можно производить путём дробной конденсации, если смола одновременно всем своим объёмом находится в парообразном состоянии.

Таким образом, типичными физическими методами переработки смолы являются: фракционная перегонка, конденсация и расслаивание.

Обработка этими методами ещё не приводит к получению товарных моторных топлив, потому что ряд органических соединений, нежелательных, например, в бензине, присутствуют в нём, имеют физические константы (упругость паров, удельный вес, температура замерзания и т. п), соответствующие компонентам бензина, и поэтому не могут быть выделены из него описанными выше физическими методами разделения.

Второй группой методов переработки смолы на моторные топлива являются методы химической обработки для выделения нежелательных компонентов, имеющих идентичные физические свойства и не поддающихся отделению физическими методами.

Химическая обработка смолы основывается на химическом связывании нежелательных компонентов смолы, обычно, в более сложные соединения, отделяемые в дальнейшем путём отстаивания, растворения, вымывания водой и другими методами.

Рецептура химической обработки очень разнообразна как по перечню применяемых реагентов, так и по тому, какие сернистые, кислородные, азотистые, или другие соединения смолы желают выделить.

С точки зрения заводских операций химическая обработка топлив сводится к небольшому числу основных операций: контактирование топлива с реагентами путём перемешивания или каким-либо другим способом, отстаивание продуктов, разделение слоёв, отмывание остатков реагента и продуктов реакции или перегонка для окончательного отделения от реагентов и продуктов реакции, если эти продукты не летучи.

При разработке технологии смолы и для выбора аппаратуры следует чётко представлять желаемую схему переработки смолы. В зависимости от конкретных условий сырья и конечных продуктов, которые желательно получить, следует решить, каким путём перерабатывать смолу и в какой аппаратуре.

Так как основной задачей переработки сланцевой смолы является получение моторных топлив, то необходимо, прежде всего, разделить смолу на соответствующие фракции.

Для производства всей гаммы моторных топлив можно использовать фракции смолы, выкипающие ниже 320—350° С, что составляет

около 50% смолы. Остальная её часть может перерабатываться на мазут, дорожный битум, или использоваться для других целей.

Таким образом, перечень сырых фракций можно представить следующим списком:

1. Бензин сырой, фракция . . . . 45—220° С.
2. Дизельное топливо . . . . . 220—320° С.
3. Мазут и смола для битума . . . > 320° С.

В случае необходимости получить из сланцевой смолы большее количество светлых топлив, производится крекирование фракции, выкипающей в пределах 200—300° С, т. е. ранее предназначенной для получения дизельного топлива.

Нужен или нет крекинг дизельной фракции и следует ли его проводить для всего количества получаемой дизельной фракции, или только для некоторой части её, — эти вопросы решаются в конкретных условиях, определяемых спросом на те или другие топлива.

В случае крекинга дизельной фракции, количество сырых продуктов, перерабатываемых на заводе, значительно увеличивается, что видно из следующего перечня:

1	Бензин сырой, фракция	45—220° С	Продукты прямой гонки
2	Крекинг- сырьё „	200—320° С	
3	Мазут и смола для битума, фракция	> 320° С	
4	а) Крекинг- бензин, фракция . . .	50—180° С	Продукты крекинга
	в) „ лигроин „	150—250° С	
	с) Сырьё для битума или для лаковарения	250— и выше	

Таким образом видно, что количество перерабатываемых фракций возрастает почти вдвое. Смешивать сырьё фракции крекинг-продуктов с соответствующими фракциями прямой гонки, повидимому, не придётся, вследствие значительной разницы в их свойствах и, следовательно, в способах очистки.

Не следует думать, что разделение сланцевой смолы на сырые фракции мыслится во всех случаях только в вышеуказанных пределах. Аппаратура смолоразгонного завода должна быть настолько гибкой, чтобы была возможность менять в некоторых пределах режим работы, например, с получением лёгких авиабензинов, лигроинов и керосинов, что значительно изменяет пределы выкипания сырых фракций. Такая точность сортимента нас сейчас не должна интересовать, так как смолоперегонная аппаратура должна обслуживать эти варианты.

В основе разделения смолы или растворов жидкостей находятся испарение и конденсация жидкости.

Для всякой температуры существует равновесие между самой жидкостью и её парами над жидкостью. С увеличением температуры происходит изменение условий равновесия в сторону увеличения паровой фазы над жидкостью, соответственно парциальному давлению при данной температуре. При температуре, когда давление паров испаряющейся жидкости становится равным атмосферному давлению, испарение жидкости происходит уже не с поверхности, а по всему объёму. Пары, собирающиеся над жидкостью, могут отводиться и конденсироваться в холодильных устройствах.

В случае нагревания неоднородной жидкости, например состоящей из двух компонентов, состав паровой фазы может отличаться от состава первоначальной жидкости, — следовательно, при конденсации будет получаться жидкость нового состава, отличная от взятой для испарения. Так как паровая фаза будет обогащена легкокипящим компонентом, то и жидкость в конденсаторе будет обогащена легкокипящим компонентом.

Этот фракционирующий принцип перегонки вытекает из условий равновесия фаз при разных температурах. Рассмотрим примерную кривую испарения и конденсации для любой двухкомпонентной смеси жидкостей.

Ниже некоторой определённой температуры кипения не наблюдается и существует только жидкость, практически, постоянного состава; если эту жидкость нагреть выше температуры кипения тяжёлого компонента, то жидкость исчезнет и превратится в пар того же состава, что и исходная жидкость, разделения же компонентов не произойдёт.

На рис. 34 изображена диаграмма точек кипения. Как видно на этом рисунке, для чистых компонентов существуют температурные точки, при которых, как например при E компонент A целиком переходит в пар; при C компонентов B тоже целиком переходит в пар.

Промежуточным же температурам соответствуют две точки диаграммы, показывающие на нижней кривой состав жидкости при данной температуре, а на верхней кривой — состав паров при этой же температуре. Например, t_2 соответствует пар состава x_4 и жидкость состава x_3; при повышении температуры до t_3 состав пара будет x_1, а состав жидкости x_5. Таким образом, область штриховки на рис. 34 является областью совместного сосуществования жидкости и паров при одной и той же температуре, причём повышение температуры приводит к обогащению паров тяжёлом компонентом и обеднению им жидкости.

Кривая равновесия для бинарной смеси, изображённая на рис. 35 показывает, что каждой температуре соответствует определённое соотношение компонентов в жидкости и в парах, находящихся в равновесном состоянии.

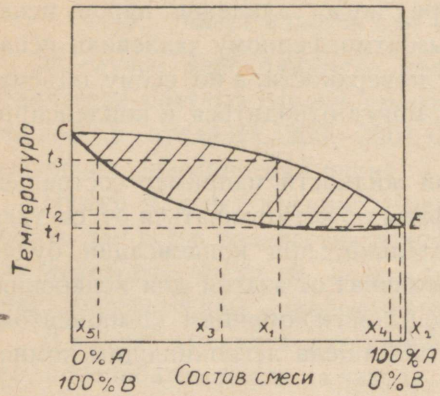


Рис. 34.

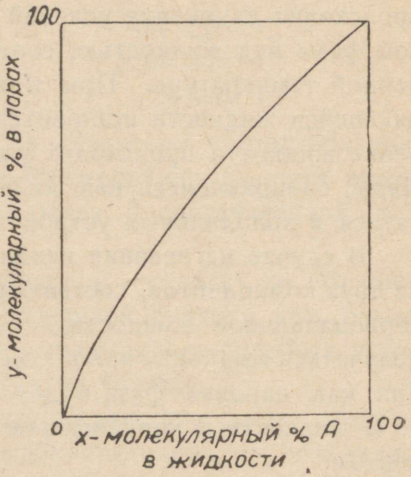


Рис. 35. Кривая равновесия для бинарной смеси.

Равновесное состояние для данных условий может быть подсчитано на основе закона Рауля, по которому парциальное давление компонента A над раствором равно произведению упругости паров A на его молекулярную концентрацию в растворе $A+B$, выраженную в долях единицы. Тогда для компонента A будет:

$$P_A = V_A \cdot x,$$

где $x <$ единицы.

Для компонента B парциальное давление паров будет:

$$P_B = V_B \cdot (1 - x),$$

где $V =$ упругость паров чистого компонента при данной температуре,
$x =$ молекулярная концентрация компонента A в долях единицы, когда за единицу принята суммарная концентрация $A+B$ в молях.

Для сложных смесей, какими являются сланцевые смолы, нефти, каменноугольные дёгти и т. п., закон Рауля не точен и даёт отклонения в пределах 5—15%.

Из сказанного очевидно, что перегонкой достигается обогащение жидкости лёгкими компонентами в дестиллате и тяжёлыми компонентами в остаточной жидкости, но не полное их разделение.

Для достижения такой степени обогащения, которая считается достаточной для практического применения перегоняемых фракций топлива, применяют аппараты, называемые ректификационными колоннами, в которых процесс перегонки повторяется много раз и число последовательных операций испарения и конденсации тем больше, чем более летучим является отбираемый компонент.

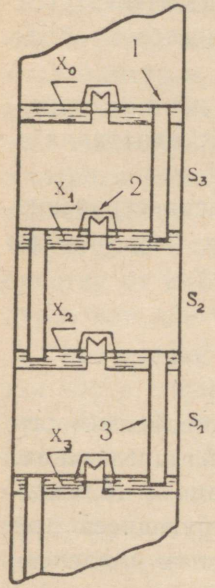


Рис. 36. Схема ректификационной колонны.
1 — уровень жидкости; 2 — отверстие с колпачком для прохода паров; 3 — сливная трубка для избытка жидкости.

На рис. 36 изображён принцип устройства непрерывной ректификации. В сосуде S_1 жидкость x_3 испаряется, и пары, обогащённые легкокипящими компонентами, приходят в соприкосновение с жидкостью состава x_2 в сосуде S_2. Эта жидкость является флегмой, стекающей сверху колонны, и имеет состав, приближающийся к составу паров, входящих в сосуд S_2 из сосуда S_3. В процессе соприкосновения между паром и жидкостью в сосуде S_2 происходит обмен компонентами, т. е. часть тяжелокипящих паров конденсируется в жидкость, а легкокипящие части жидкости x_2 испаряются за счёт тепла конденсации, и эти пары проходят в сосуд S_3, где входят в соприкосновение с жидкостью x_1. Здесь повторяется такой же обмен компонентами, и ещё более легкокипящие части флегмы, испаряясь, уходят из аппарата в конденсацию. Таким образом, происходит многократная и непрерывная ректификация жидкости.

Каждому отдельному сосуду или элементу колонны соответствует определённый состав жидкости, определённый состав паров и определённая температура. Чем выше расположен элемент колонны, тем ниже температура, а флегма и пары более легко летучи.

Для питания колонны флегмой в неё возвращают часть дестиллата, иногда называемого рефлюксом. Чем большее количество рефлюкса подается в колонну, тем чище фракционировка. Отношение количества рефлюкса к количеству отбираемого дестиллата называется относительным количеством рефлюкса. Фракционная колонна должна быть хорошо теплоизолирована, чтобы предотвратить конденсацию паров за счёт теплоотдачи в окружающую среду.

Путём применения многократного испарения в непрерывно действую-

щих фракционных колоннах достигается необходимая чистота разделения фракций.

На ином принципе построена перегонка жидкостей при однократном испарении, т. е. тогда, когда испарение сложной жидкости, состоящей из нескольких компонентов различной летучести, производится одновременно, по некоторой части, или по всему объёму жидкости. Это достигается путём перегревания жидкости под некоторым давлением. Таким образом, при однократном испарении поддерживается строго определённое состояние равновесия между количеством образующихся паров и остающейся жидкости.

Количество испаряющейся жидкости при той или иной температуре определяется на эмпирически построенных кривых испарения в лабораторной трубчатке.

Принцип однократного испарения имеет широкое распространение в современном нефтеперегонном деле в виде трубчатых нагревательных печей.

2. Конденсация.

Первой операцией переработки смолы является необходимость охлаждения смеси паров и газов, выводимых из печей швелевания. Охлаждение имеет целью привести продукты швелевания к нормальной температуре и разделить эти продукты на конденсирующиеся при охлаждении пары смолы и воды и, с другой стороны, на не конденсирующиеся при охлаждении швелевые газы.

Примерный состав смеси паров и газов, поступающий на охлаждение, следующий, в расчёте на одну тонну перерабатываемого сланца, при условии, что продукты находятся при 350° С.

Таблица 25.

№ пп	Наименование	В кг	В вес. % на сланец	В м³	В объёмн. % на смесь
1	Перманентный газ			114,0	10,4
2	Пары смолы	200,0	20,0	51,0	4,6
3	Пары воды (пирогенетической) . .	30,0	3,0	85,0	7,8
4	Пары воды (влажность сланца) . .	100,0	10,0	284,0	25,7
5	Пары воды (технологический пар) .	200,0	20,0	568,0	51,5
					100,0

Следует заметить, что в таблице указан только примерный состав паров. Он может колебаться в значительных пределах. Например, в тоннельных печах в камеру швелевания, из которой отходят пары в конденсацию, вводится подсушенный сланец из сушильной камеры. Вследствие этого, в смеси паров не будет той доли, которая в таблице падает на влагу, содержащуюся в сланце, но одновременно может быть увеличена подача технологического пара в печь и т. п.

В результате охлаждения смеси паров и газов происходит конденсация паров смолы и воды. В виде жидкостей последние собираются в отстойниках, и, после возможного разделения слоёв воды и смолы, смолу перепускают в приёмники. Перманентный газ и некоторое количество лёгких смоляных погонов, не конденсирующихся в холодильниках, прокачиваются эксгаустерами через скруббера для сорбции неконденсирующихся лёгких погонов смолы или так называемого газового бензина. Полностью освобождённый от смолы перманентный газ проходит очистку от H_2S и частично CO_2, после чего перекачивается в газгольдеры, или для непосредственного использования.

Разделение смолы и воды в отстойниках происходит не до конца, так что в смоле в эмульгированном состоянии находится вода, которую удаётся отделить только в результате специальных операций обезвоживания, описываемых ниже. Когда из отстойников спускается слой воды, то вместе с водой уходит некоторое количество смолы. Для предотвращения потерь смолы с водой, последнюю не следует спускать в канализацию, а собирать в специальные бассейны, где смола ещё раз отстаивается и может быть собрана, а вода повторно использована в производстве.

Аппаратура, применяемая для охлаждения, представляет собой или холодильники, или холодильники-теплообменники. В первом случае, аппарат предназначен только для охлаждения горячих продуктов, поступающих в холодильник, во втором же случае происходит не только охлаждение горячих продуктов, но и полезное использование отдаваемого ими тепла для нагрева хладоагента. Таким образом, один и тот же аппарат служит холодильником для одних веществ и одновременно подогревателем для других.

Все холодильники можно разделить на две большие группы: воздушных и водяных.

Воздушные холодильники обычно представляют собой систему труб, по которым проходит охлаждаемая смесь паров и газов, отдавая тепло окружающему воздуху. У этих холодильников недостаточно интенсивно используется поверхность охлаждения, и теплоотдача на

единицу поверхности значительно меньше, чем у водяных холодильников. Поэтому воздушные холодильники имеют значительно большие габариты, нежели водяные. Применение их в настоящее время ограничено, и то в качестве предварительного охлаждения перед водяными холодильниками.

Водяные холодильники, в свою очередь, могут быть разнообразной конструкции и принципа действия. К ним относятся: холодильники смешения, змеевиковые холодильники погружённого типа, трубчатые холодильники и теплообменники и некоторые другие.

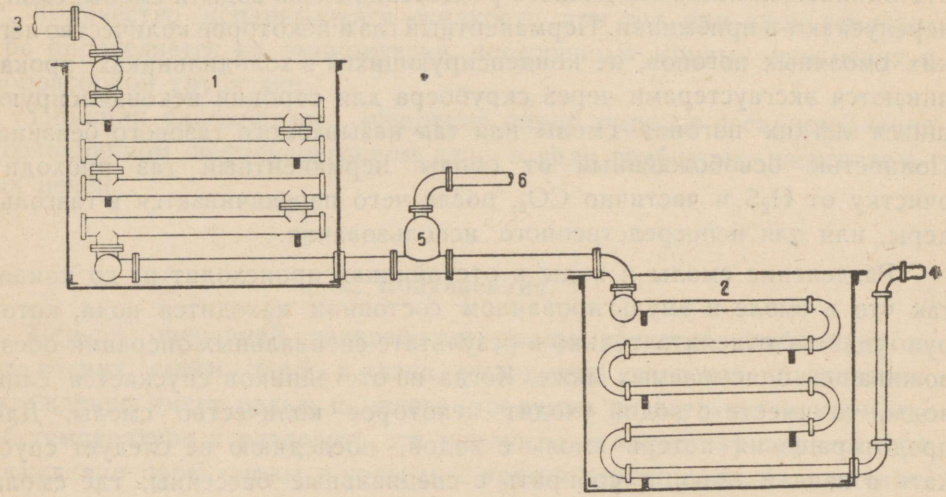


Рис. 37. 1 — конденсатор; 2 — холодильник; 3 — ввод паров; 4 — выход охлаждённого конденсата; 5 — тройник; 6 — выход неконденсирующихся газов.

Наиболее эффектным аппаратом для охлаждения является холодильник непосредственного смешения. Этот аппарат представляет собой скруббер, т. е. колонну, наполненную насадкой, или без неё. Сверху вниз в тонко-распылённом состоянии разбрызгивается вода, в противотоке к ней, снизу вверх направляются продукты, идущие на охлаждение. Происходит непосредственное смешение горячих продуктов с хладоагентом и оседание обоих в сконденсированном состоянии в нижней части скруббера, откуда они отводятся в отстойник для отделения смолы от воды. Следует помнить, что в случае, если конденсирующаяся смола, по своему удельному весу близка и воде, то при непосредственном смешении часть воды эмульгирует со смолой и впоследствии трудно отделяется.

Достоинством этой системы является простота устройства и сильно развитые поверхности охлаждения, вследствие осуществления контакта с хладоагентом по всему объёму скруббера.

Змеевиковые холодильники представляют собой простое устройство, состоящее из труб, согнутых в виде змеевика и опущенных в бак с проточной водой или просто в бассейн. Такого же устройства холодильники погружённого типа изготовляются из труб, не свёрнутых в виде змеевика, а соединённнных на „баранках“ или составленных из отдельных отрезков труб с патрубками, соединяемыми на фланцах, как показано на рис. 37.

Такие холодильники просты в устройстве и удобны с точки зрения очистки внутренних поверхностей.

Наибольшим распространением пользуются трубчатые холодильники, изображение которых показано на рис. 38.

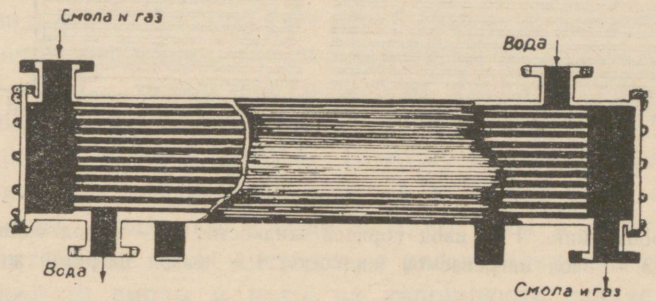


Рис. 38.

Устройство этих аппаратов заключается в том, что пучок параллельно идущих труб ввальцовывается или заваривается по концам в так называемые трубные доски. Последнее устройство заключается в общий цилиндрический корпус. Имеется по патрубку с обоих концов как трубного, так и межтрубного пространства. Обычно по трубам проходят горячие продукты, а в межтрубном пространстве проходит охлаждающая вода.

На том же принципе основано устройство теплобменников (рис. 39), с той лишь разницей, что крышки аппарата стараются изготовить съёмными для удобства прочистки в случае засорения или пригорания к стенкам твёрдых частиц. Кроме того, имеется сальниковое устройство, одновременно компенсирующее тепловое расширение материала. Считается за правило, что жидкость, подлежащая нагреву, пропускается по внутренней части теплообменника, а жидкость, отдающая тепло, по межтрубному пространству. Это диктуется, глав-

ным образом, соображениями дополнительного охлаждения горячей жидкости через внешние стенки теплообменника и предотвращения охлаждения нагреваемой жидкости через внешние стенки, а также наиболее интенсивным использованием поверхности нагрева при теплопередаче с внешней стенки во внутрь трубы.

Выбор аппаратуры для охлаждения продуктов швелевания сланцевой смолы не определяется специфическими особенностями этих продуктов и производится так же, как и в нефтеперегонном деле или при переработке смол коксования.

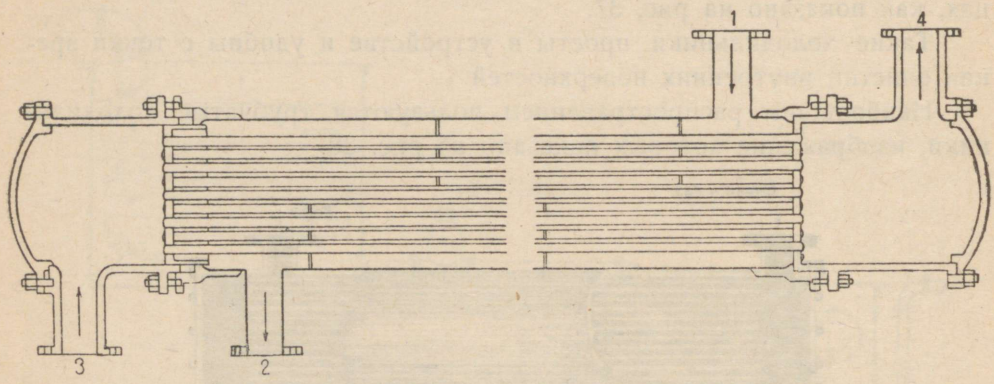


Рис. 39. Теплообменник. 1 — ввод горячей жидкости; 2 — выход охлаждаемой жидкости; 3 — ввод нагреваемой жидкости; 4 — выход нагретой жидкости.

Несколько особняком стоит система так называемой фракционной конденсации. Основным качеством этой системы является не интенсивность охлаждения, а разделение продуктов швелевания путём частичной конденсации продуктов, позволяющей конденсировать не все пары швелевых продуктов, а сначала высокомолекулярные с малой упругостью паров, а затем более легкокипящие фракции. Достоинством этой системы является сочетание собственно конденсации с фракционированием смолы на её сырые фракции, подвергающиеся затем очистке. Этот вопрос разбирается в разделе о фракционной перегонке смолы.

3. Обезвоживание.

В результате конденсации швелевых паров, содержащих воду, получаемая смола также содержит значительное количество воды. Для разных условий швелевания и для материала различной исходной

влажности смола получается с содержанием воды от 3 до 30%. Обычно эмульсия воды в смоле не является стойкой, так как углеводородный состав смолы не должен прочно удерживать воду. Но фактически могут наблюдаться очень стойкие эмульсии воды в смоле, обусловливаемые рядом физических и химических факторов. Так, близость удельных весов смолы и воды, а также повышенная вязкость смолы могут содействовать образованию более стойких эмульсий. К этому же приводит наличие в смеси смолы и воды кислородных соединений и твёрдой фазы в виде известковых мыл, частичек углерода и т. п.

В случае образования стойких эмульсий бывает недостаточно произвести только отстаивание смолы от воды и приходится прибегать к ряду специальных приёмов.

Наиболее распространённой и простой операцией обезвоживания смолы является горячий и холодный отстой. Часто применяется тот и другой вид отстоя последовательно. Смола из конденсации поступает в горячий отстойник, где подогревается глухим паром до температуры 60—80° С. Вследствие разогрева смола быстро теряет вязкость. Коэфициент расширения смолы колеблется в пределах 0,00072—0,00085, а воды 0,00018. Поэтому падение удельного веса у смолы происходит значительно быстрее и лёгкие части смолы, отделяясь от воды, всплывают в виде верхнего слоя и могут быть выпущены из отстойника. Для достижения расслаивания на лёгкую смолу и смесь тяжёлой смолы и воды на кашпирском заводе производят подогрев паром в течение 4—5 часов.

Смесь тяжёлой смолы и воды пропускают в отстойник для холодного отстоя, где, вследствие тех же причин (больший коэффициент расширения), происходит нарастание удельного веса, благодаря чему тяжёлая смола падает вниз, а вода остаётся в верхнем слое и может быть отделена от смолы. Разность удельных весов смолы и воды в этом случае достигает 5%, что является достаточным для расслаивания. Процесс холодного отстоя занимает 2—3 суток.

В случае описанного способа обезвоживания применяют отстойники в виде вертикальных цилиндров объёмом в 20 м³ и более. Внутри цилиндров по их высоте расположен змеевик глухого пара. На периферии цилиндра по его высоте расположен ряд патрубков с кранами для спуска жидкости на любой высоте.

В случае производства смолы в большом масштабе необходимо применение более интенсивных методов обезвоживания непрерывного действия, — например, в нефтеперегонной практике применяют непре-

рывные обезвоживатели, основанные на принципе теплообмена. Такой обезвоживатель представлен на рис. 40.

Объём загрузки, находящейся в обезвоживателе, обычно в 2—3 раза более потребляемого перегонными аппаратами. Как показано на рис. 41, продукт для обезвоживания поступает снизу и выводится сверху ци-

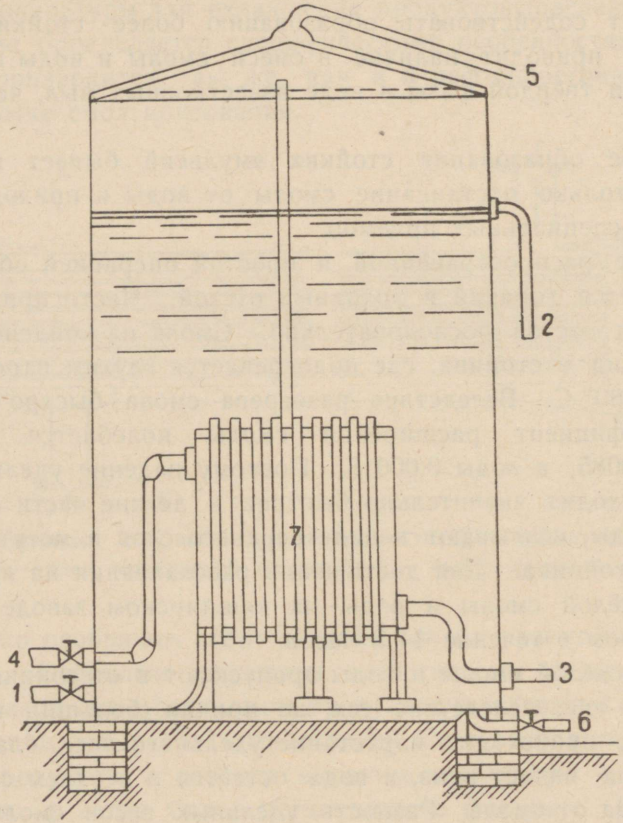


Рис. 40. Обезвоживатель. 1 — ввод смолы; 2 — выход смолы; 3 — ввод теплоносителя; 4 — выход теплоносителя; 5 — отводная труба для паров; 6 — спуск воды; 7 — подогреватель.

линдра. Вода и грязь спускаются в штуцер, расположенный на дне цилиндра. В качестве теплоносителя используется горячий мазут, выпускаемый из перегонных кубов и проходящий сквозь ряды труб, расположенных внутри обезвоживателя.

В верхней конической части расположена труба для отвода выделяющихся газов и лёгких паров.

Одним из старейших способов непрерывного обезвоживания смолы является медленное нагревание некоторого количества смолы в вертикальном кубе. Как только температура в кубе достигает 160—180° С и смола становится практически безводной, вследствие отгона воды и части лёгких погонов, — так сверху, с постоянной скоростью, непрерывно приливают свежие порции смолы. Последняя, попадая в горячую смолу, быстро обезвоживается. Соответственно притоку свежей смолы, обезвоженная смола отводится из куба непрерывным потоком через отвод и сифон, расположенные в нижней части куба.

Наиболее законченным видом обезвоживания при непрерывности процесса является нагрев смолы в специальной трубчатой печи, под некоторым давлением, до температуры 200—250° С. Схема такой установки изображена на рис. 41.

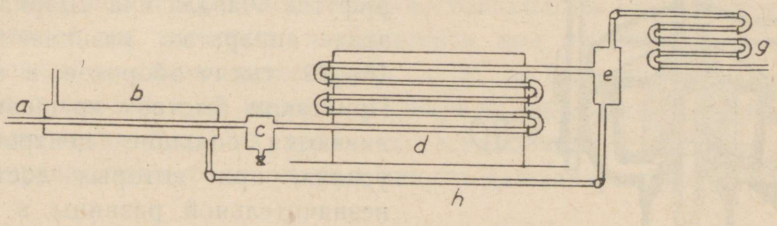


Рис. 41.

Сырая смола, идущая по трубопроводу *a*, предварительно подогревается в теплообменнике *в* за счёт тепла отходящей из сепаратора *е* обезвоженной смолы. Подогретая смола, проходя сепаратор *c*, уже теряет некоторое количество воды. Попадая в трубчатку *d*, смола нагревается до 200—250° С и выходит в сепаратор *e*, где происходит разделение: пары воды и бензина уходят в конденсатор *g* и затем разделяются в флорентийском сосуде обычного устройства, а остаточная обезвоженная смола уходит из нижней части сепаратора по трубе *h*.

Такая система обезвоживания достигает большой производительности при относительно малой затрате тепла. Исключена возможность перебросов, вследствие малого объёма трубчатки и высоких скоростей течения паро-жидкой смеси.

Следует отметить возможность применения химически активных веществ, разрушающих или ослабляющих прочный пограничный слой капелек эмульгированных жидкостей и тем разрушающих стойкие эмульсии. Например, бывает достаточно прибавить небольшое количество слабой кислоты для разрушения плёнок известковых мыл, соз-

дающих стойкие эмульсии. С этой же целью вводят некоторое количество разбавленного водой кислого гудрона. В других случаях оказывается необходимым применять щёлочные агенты. Существуют патентованные универсальные смеси, например, смесь под названием „Tret-o-lite", составленная из 83% натрового мыла олеиновой кислоты, 5,5% смолянокислого натрия, 5% жидкого стекла, 4% фенола, 1,5% парафина и 1% воды. Эти смеси изготовляются различных марок, и применение той или иной марки решается опытом. Концентраты смеси разбавляются водой и в таком виде вводятся в трубопроводы, подающие смолу в отстойник. Расход реагента обычно находится в пределах 0,01 до 0,03% от смолы.

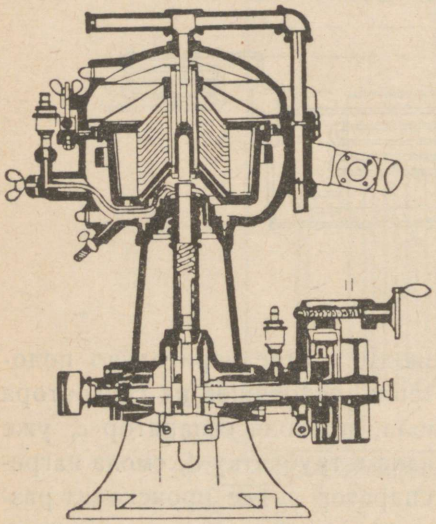


Рис. 42.

Несколько особняком стоят способы отделения смолы от воды при помощи центрифугирования в центрифугах Лаваля или Шарплеса. В этих аппаратах развиваются до 16—20 тысяч оборотов в минуту. При таком быстром вращении развиваются большие центробежные усилия, при которых достаточно незначительной разницы в удельных весах для отделения воды от смолы. На рис. 42 изображена центрифуга.

Кроме описанных методов дегидратации смолы, применяется также и способ электрического обезвоживания, впервые введённого в практику в 1911 году Коттрелем. Принцип устройства этих дегидрантов такой же, как и в известных газоочистителях Коттреля. Внутри герметического резервуара, где проходит смола, расположены два ряда пластин; одни из них соединены с землёй и имеют нулевой потенциал, другие соединены с высоковольтовой линией в 10—15 тысяч вольт. Смола поступает в дегидратор несколько подогретой глухим паром. При прохождении эмульсии в электрическом поле высокого напряжения частички воды заряжаются и отбрасываются на пластины с нулевым потенциалом, где происходит скопление крупных капелек воды, падающих на дно дегидратора. Расход электроэнергии приблизительно

равен 80 квт на тонну эмульсии. Расслаивание эмульсии происходит практически мгновенно, поэтому электрические дегидраторы завоёвывают всё большее распространение. Отрицательной стороной электрических обезвоживателей Коттреля является постоянная опасность короткого замыкания между электродами по так называемой водяной цепочке, т. е. по скоплению капелек воды. Кроме того, наблюдается разогревание обезвоживаемого продукта, и, вследствие повышения концентрации паров над слоем жидкости, увеличивается пожарная опасность и возможность взрыва.

В тридцатых годах Петренко значительно улучшил конструкции электрических обезвоживателей, сделав их менее опасными. С 1939 года сотрудниками электротехнической кафедры Московского нефтяного Института [15] разработана и совершенствуется в производственных условиях оригинальная конструкция электрического обезвоживателя, в котором смола может проходить, омывая только один заземлённый электрод, второй же электрод, находящийся под высоким напряжением, расположен за слоем диэлектрика, т. е. не соприкасается непосредственно с смолой и её парами. Пожарная опасность уменьшается, и при достижении больших производственных скоростей деэмульсации можно предполагать большую будущность для аппаратов этой конструкции.

4. Обесфеноливание.

В зависимости от состава исходного сланца и от метода швелевания, сланцевые смолы содержат то или иное количество кислых кислородных соединений. Для ленинградских и эстонских смол из тоннельных печей содержание кислых частей обычно находится в пределах 25—30%. Вещества, извлекаемые щёлочью, в заводской практике называются фенолами, а процедура их извлечения — обесфеноливанем, хотя кислые части, извлекаемые щёлочью, кроме фенолов, содержат предельные и непредельные карбоновые кислоты и сложные асфальтены. Исследованием и выделением индивидуальных кислых веществ, содержащихся в смолах ленинградских и эстонских сланцев, занимались многие исследователи. Из данных, опубликованных Когерманом, Андреевским и Чегисом, можно заключить, что кислые части сланцевых смол состоят, прежде всего, из высокомолекулярных асфальтенов, затем, из фенолов и карбоновых кислот жирного ряда. Из средних фракций сланцевой смолы выделены: о-крезол, м-крезол, п-крезол, п-этилфенол, 1, 2, 4-ксиленол, 1, 4, 2-клисенол, 1, 3, 4-ксиленол. Из

высших фенолов качественными реакциями были определены пирокатехин и резорцин. Предположено наличие производных нафтолов и антролов.

О количестве собственно фенолов, содержащихся в смоле, данных нет, но, повидимому, их содержание находится в пределах 6—10% от смолы.

Предложено много способов выделения фенолов на основе избирательного растворения. В качестве растворителей предлагаются спирт, уксусная кислота, горячая вода и проч. Эти методы по разным причинам не нашли распространения. Обычным методом дефеноляции является обработка смолы водным раствором едких щёлочей. При этом фенолы превращаются в феноляты, которые, будучи более тяжёлого удельного веса, выпадают из смеси в виде нижнего слоя, содержащего, кроме фенолятов свободную щёлочь. В отражённом свете слой фенолятов имеет тёмный, даже чёрный цвет, в то время как верхний слой масла имеет зеленоватый оттенок. Нижний слой фенолятов имеет большую вязкость и при выливании тянется в виде густой жидкости. Как только окончится сливание слоя фенолятов, масла обнаруживают себя значительно более жидкой консистенцией и блестящей, в отражённом свете, струёй.

Применяемая для обесфеноливания натровая щёлочь готовится в виде растворов различной концентрации, обычно в пределах 10—20%. Можно считать за правило, что чем крепче щёлочь, тем больше уход в нижний слой. Но следует помнить, что концентрированная щёлочь способствует реакциям конденсации, особенно при разогреве, который наблюдается во время обработки смолы щёлочью. Кроме того, концентрированные растворы щёлочи механически увлекают значительные количества нейтральных масел.

П. Когерман приводит данные уноса нейтральных масел раствором щёлочи различной концентрации:

Применявшийся раствор едкого натра	Масло %
9,0%	4,0%
11,0%	4,2%
13,0%	7,0%
15,0%	7,8%

Из приведённых данных видно, что потери в щёлочь быстро возрастают при повышении концентрации раствора от 11 до 13%.

Повидимому, применение растворов едкого натра с концентрацией 10—11 % позволит избежать излишних потерь и сократит время, необходимое для отстаивания и разделения слоёв.

Расход растворов щёлочи определяется в зависимости от содержания кислых частей в смоле, но для сланцевых смол составляет примерно 15 % от веса обрабатываемой смолы.

Приготовление растворов щёлочи производится растворением кускового едкого натра в специальных аппаратах, схема которых изображена на рис. 43.

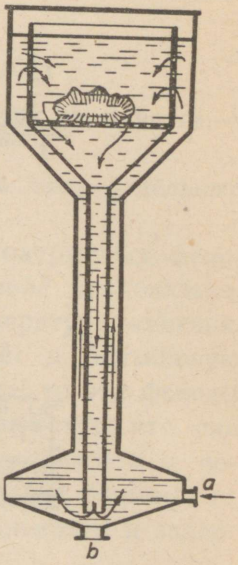


Рис. 43. Аппарат для растворения щёлочи.

Верхний внутренний бункер аппарата имеет дырчатые стенки и дно. В этот бункер загружается кусковая щёлочь, и через патрубок *а* аппарат наполняется водой. В верхнем бункере образуется раствор щёлочи, по удельному весу более тяжёлый, нежели вода. Поэтому свежеобразованный раствор щёлочи по внутренней трубе опускается в нижнюю часть аппарата, одновременно выжимая из нижней части аппарата более слабые и, следовательно, менее плотные растворы в верхнюю часть аппарата по внешней трубе. Этот круговорот автоматически продолжается до полного растворения щёлочи и уравновешивания концентраций по высоте аппарата или до тех пор, пока циркуляция искусственно не будет прервана на моменте, когда достигнута необходимая концентрация (10—11 %). Тогда содержимое аппарата выпускается через нижний штуцер *в* в напорный бак, обычно стоящий выше мешалки, где происходит смешение смолы со щёлочью. Раствор щёлочи поступает в мешалку самотёком или продавливанием воздухом из монжусов.

Щёлочная мешалка представляет собой железный цилиндрический, вертикально стоящий сосуд. Сверху мешалка оканчивается крышкой конической формы. Внизу находится коническое днище.

Подводящие трубопроводы, как показано на рис. 44, вводятся в мешалку в верхней цилиндрической части, причём трубопровод, подводящий смолу, опускается примерно до половины высоты мешалки для избежания падения смолы с большой высоты. Труба, подводящая щёлочь, обычно оканчивается вверху, около уровня наполнения мешалки. Перемешивание воздухом в данном случае не рекомендуется, так как в присутствии воздуха легче идут реакции конденсации и

полимеризации смолы. Поэтому лучше устроить механическое перемешивание пропеллерной мешалкой или перекачиванием насосом снизу мешалки наверх. Необходимо обеспечить подачу в мешалку воды для промывания смолы от остатков щёлочи. Обработанный продукт спускают по трубе, расположенной у начала конусной части аппарата. Фенoляты спускают в нижнюю трубу, отводящую их в специальные сборники.

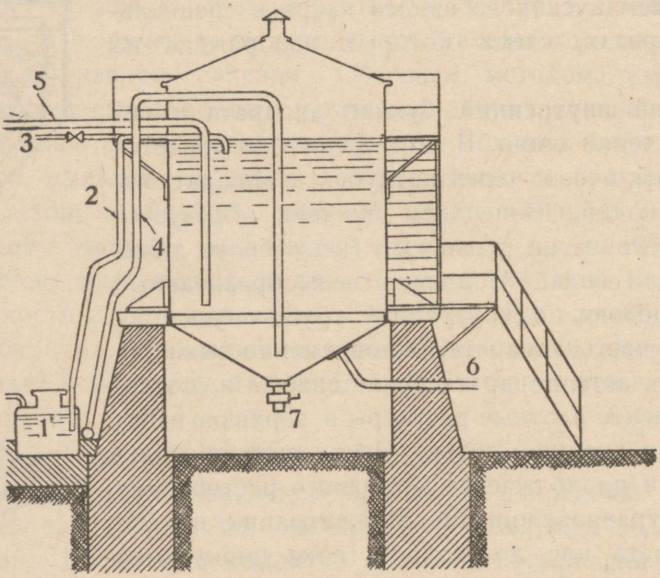


Рис. 44. Щёлочная мешалка. 1 — монжа с раствором щёлочи; 2 — ввод щёлочи; 3 — ввод воды; 4 — ввод воздуха; 5 — ввод дестиллята; 6 — вывод дестиллята; 7 — спуск щёлочи и промывных вод.

Фенoляты не представляют собой чистого продукта, а состоят из собственно фенолятов, солей органических кислот, увлечённых нейтральных масел и свободной, не вошедшей в реакцию, щёлочи. Примерный состав технических фенолятов следующий:

Содержание кислых веществ . . .	5,56%
Нейтрального масла	5,76%
Щёлочи (общей)	9,60%
Удельный вес (15° С)	1,009.

Обычно фенoляты не находят себе применения, тогда как фенолы сланцевых смол применяются в качестве сырья для некоторых изделий

промышленности, как например для пластмасс, консервации дерева и пр. Поэтому полученные фенолят необходимо разложить с обратным выделением фенолов. Наиболее экономично, в условиях сланцевого производства, это достигается путём разложения фенолятов кислыми компонентами сланцевого швельгаза (H_2S и CO_2), при освобождении швельгаза от этих компонентов. Процесс протекает по следующей схеме:

$$2\,NaOC_6H_5 + H_2S \rightarrow Na_2S + 2\,C_6H_5OH$$
$$2\,NaOC_6H_5 + CO_2 + H_2O \rightarrow Na_2CO_3 + 2\,C_6H_5OH$$

Оформление этого процесса подробно описывается во II части — о швельгазах.

Обычно подвергают дефеноляции не всю смолу, а лишь отдельные фракции.

В бензиновой фракции практически не должно содержаться фенолов, так как присутствие простейшего фенола в смоле не доказано, а крезолы располагаются несколько выше по температуре кипения. Если же незначительное количество фенолов попадёт в бензиновую фракцию вследствие недостаточной чёткости её отбора, то эти фенолы не требуют специальной очистки, во-первых, вследствие того, что они вымываются из бензина по мере обычной очистки последнего и, во-вторых, потому, что если бы фенолы случайно остались в бензине, то это только способствовало бы увеличению их стабильности и задерживало бы смолообразование.

Фракции смолы, выкипающее выше 350° С и идущие на приготовление топочного мазута, битумов, или пека, используются суммарно и не нуждаются в выделении фенолов и других кислых частей смолы. Поэтому дефеноляции подвергаются обычно только средние фракции сланцевой смолы, выкипающие в пределах 200—350° С и идущие на изготовление дизельных топлив. В этом случае обесфеноливание обязательно, так как присутствие фенолов в дизельных топливах ухудшает их качества, задерживая самовоспламенение. В случае использования средней фракции смолы не для производства дизельных топлив, а в качестве сырья для крекинга, обесфеноливание необязательно.

5. Получение сырых фракций.

Получение из сланцевой смолы сырых фракций, годных для дальнейшей переработки в товарные продукты, производится теми же методами, что и в коксобензольной или нефтяной промышленности, т. е.

путём дробной перегонки. Как уже рассматривалось выше, перегонка может производиться на основе многократного или однократного испарения. Типичным представителем аппарата, работающего на принципе многократного испарения, с периодической загрузкой разгоняемой смолы, является простой смоларазгонный куб. Представителем аппарата для непрерывной разгонки на основе однократного испарения является нефтеперегонная трубчатка.

Трубчатые печи, соединённые с совершенными фракционирующими колоннами, считаются наиболее пригодными аппаратами для разгонки больших количеств, при малой затрате топлива. Однако, кубовые установки периодического действия с огневым обогревом не утратили симпатий многих специалистов по смолоперегонному делу.

Интенсивность работы различных перегонных устройств хорошо иллюстрируется цифрами таблицы 26 — съёма пара с единицы поверхности испарения.

Таблица 26.

Наименование системы перегонки	Съём пара в кг с 1 м² зеркала испарения в 1 час
По данным Белла для нефтяных кубов . .	85—95
Периодич. смоларазгонные кубы	110—120
Батареи по системе Абдеральдена	190
Непрерывный куб Страдфорда	310
Трубчатки	1000—2000

Бросается в глаза несомненное превосходство трубчатых печей перед кубами с точки зрения их производительности на единицу испаряющей поверхности. В такой же мере достоинством трубчатых печей является сниженный расход топлива на испарение и минимальная пожарная опасность. С другой стороны, кубовая перегонка более гибка с точки зрения изменения режима, вариацией качества выпускаемых фракций, нуждается в менее строгом контроле за режимом и допускает его исправления на ходу.

Данных по непрерывной разгонке суммарной сланцевой смолы на заводской трубчатке нет, но одновременно нет и существенных возражений против осуществления разгонки в трубчатках. Разгонка же лёгкого сланцевого масла на бензинно-керосиновую и дизельную фракции осуществлена и успешно применяется в заводских условиях.

Для разделения смолы на все основные фракции, т. е. бензин, лигроин, дизельное топливо и остаточный пек, или мазут, необходимо

нагреть смолу так, чтобы на выходе из печи температура смолы была ~ 350° С. Эта температура недостаточна для крекинга сланцевой смолы, и опасность закоксовать трубчатку, повидимому, преувеличена. Следует обеспечить большие линейные скорости и турбулентность потока смолы в трубах, чтобы избежать возможного оседания взвешенного в смоле углерода.

А. Гутцайт и Чёрный[18]) исследовали перегонку гумусовых и сапропелевых смол на лабораторных трубчатках и при этом не наблюдали отложения углерода в трубчатке при нагревании смол до 300° С. Авторы высказываются за перегонку смол в трубчатках.

Устройство перегонных аппаратов следующее: перегонные кубы изготовляются из стали и бывают горизонтального и вертикального типа. Горизонтальные кубы, первоначально применявшиеся, повидимому, под влиянием парокотельных конструкций, уступили место вертикальным кубам. Но в последнее время опять применяют горизонтальные конструкции кубов. Это, главным образом, обусловлено тем, что вертикально поставленные кубы (см. рис. 45), имея большую высоту и соответственно большую высоту свободного пространства, создают большую гарантию от перебросов, но проигрывают в поверхности нагрева и испарения. Горизонтальные кубы (см. рис. 46) развивают относительно большую поверхность испарения и нагрева и, следовательно, более удобны с теплотехнической точки зрения.

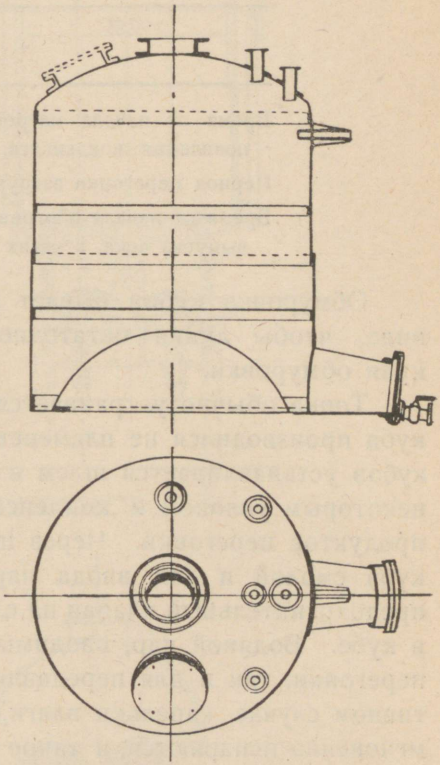


Рис. 45. Вертикальный смолоразгонный куб.

Обычно кубы имеют большую тепловую инерцию, вследствие аккумулирующей тепло массивной кладки, так что практикам приходится гасить топку несколько раньше конца перегонки, и последняя заканчивается за счёт тепла кладки.

Кубы применяются различной ёмкости. Известны кубы по 50 тонн

загрузки. И. И. Лоханский[19] сообщает, что наибольшая скорость разгонки, около 1,5 тонны в час, достигается в кубах с объёмом загрузки от 18 до 25 тонн. В случае же применения кубов большей ёмкости скорость разгонки падает и не превышает 1,3 тонн в час. Основные данные, характеризующие работу кубов различной ёмкости, также говорят в пользу кубов, не превышающих 25 тонн загрузки.

	Загрузка		
	32 т	25 т	18 т
Время от начала нагрева до начала появления конденсата, в часах . .	2	2	1
Период перегонки загрузки, в часах .	18	8	7
Время от начала обогрева до начала выпуска пека, в часах	24	16	12

Обмуровка кубов бывает различна, но следует соблюдать правило, чтобы линия остаточного пека в кубе была выше нижнего края обмуровки.

Топка обычно устраивается выносного типа с тем, чтобы обогрев куба производился не пламенем, а топочными газами. В верхней части кубов устанавливается шлем в виде сухопарника. Из сухопарника под некоторым уклоном к конденсатору идёт отводная труба для паров продуктов перегонки. Через шлем же вводятся трубы для загрузки куба смолой и для ввода пара. На шлеме устанавливается также предохранительный клапан на случай чрезмерного повышения давления в кубе. Водяной пар, вводимый в куб как для понижения температуры перегонки, так и для передавливания пека, должен быть сухим. В противном случае, капельки влаги, попадая в условия сильного перегрева, мгновенно испаряются, и такое мгновенное нарастание давления может привести к перебросу содержимого куба через шлемовую трубу. В нижней части куба должен быть штуцер большого диаметра для спуска из куба пека. В кубах периодического действия на стенках наблюдается постепенное отложение кокса. Кокс обладает малой теплопроводностью, что приводит к большему расходу топлива, жёсткому режиму топки и перегреву стенок куба. Через 4—5 перегонок внутреннюю поверхность куба следует очищать от кокса. Последнее обстоятельство снижает период работы кубов примерно до 300 дней в году.

Большее распространение в нефтеперегонной технике имеют трубчатые печи, работающие на принципе однократного испарения. Первоначально трубчатые печи применялись в качестве нагревателей для

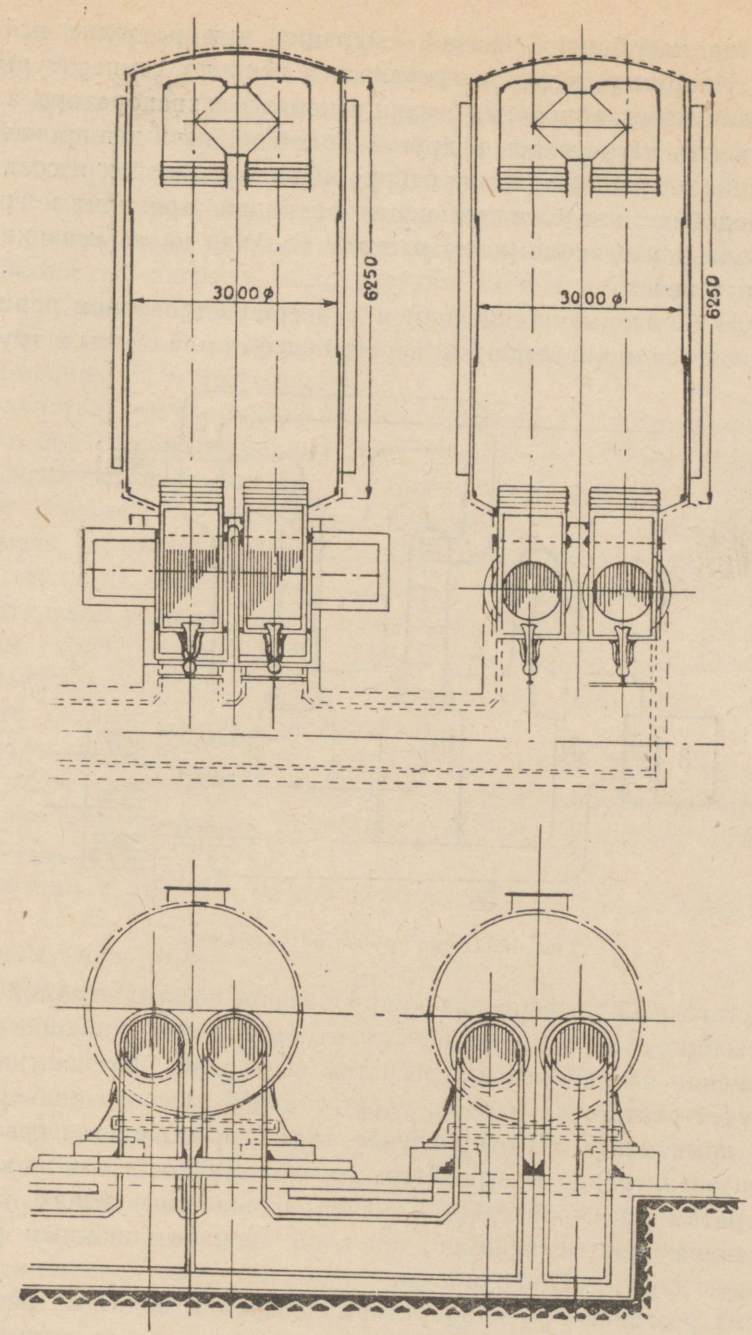


Рис. 46. Горизонтальные смолоразгонные кубы.

производства какой-либо частной операции при разделке нефти на фракции. Например, нефть нагревалась в печи до температуры, достаточной для отбензинивания, бензин испарялся в эвапораторе, а отбензиненная нефть нагревалась в другой подобной печи для производства последующих операций, т. е. для отбора керосина, газойля и солярового масла. Подобная последовательность операций приводит к громоздкости завода и к неэкономному расходу топлива на нагревание нефти в различных печах.

Гораздо большим упрощением и усовершенствованием перегонной техники является одновременный перегрев нефти или смолы в трубчатой

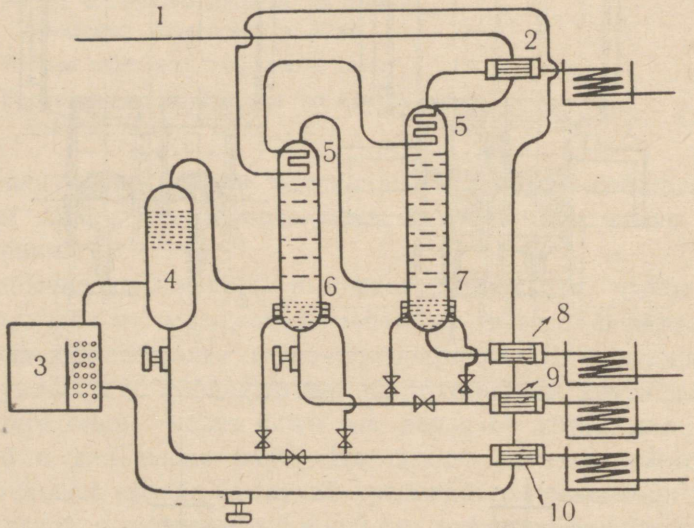


Рис. 47. Схема трубчатой установки.

печи, достаточный для перевода в парообразное состояние самой тяжёлой из подлежащих отбору фракций с тем, чтобы все ниже кипящие фракции одновременно находились в перегретом состоянии. Степень перегрева паров будет соответствовать их упругости для каждого подвергшегося нагреву компонента. В этом случае схема производства сразу упрощается и значительно повышается его экономичность как по капитальным затратам на строительство печей, фракционирующих устройств и перекачивающих механизмов, так и по эксплоатационным расходам на рабочую силу, топливо и т. п.

Схема разгонки при однократном испарении видна на рис. 47.

Поступающая на разгонку смола проходит через конденсатор (2), дефлегматоры (5), расположенные наверху бензиновой и керосиновой

колонн, теплообменники (8, 9 и 10), после чего поступает в трубчатую печь (3). Из печи нагретая смола попадает в сепаратор (4), в котором оседает жидкая фаза, состоящая из фракций, кипящих выше 320—350° С.

Ниже кипящие фракции проходят во фракционную колонну (6), где разделяются на дизельную фракцию от 220—350° С, оседающую в нижней части колонны и уходящую через теплообменник (9), и на пары, кипящие ниже 220° С. Эти пары проходят в колонну (7), где разделяются на лигроин, конденсирующийся и стекающий через низ оклонны и теплообменник (8), и на бензин, выкипающий в пределах от 45 до 180° С, проходящий в виде паров через верх колонны, теплообменник (2) и холодильник.

Трубчатые печи строятся самых различных конструкций. Как правило, они состоят из следующих элементов: камера прямоугольного сечения выкладывается из строительного кирпича и футеруется изнутри огнеупорным шамотным кирпичом. Все внутренние своды, перекрытия и стенки, как например перевальная стенка, выкладываются также из огнеупорного кирпича. Печи работают в жёстких температурных условиях и поэтому качество огнеупора должно быть хорошим, края кирпичей не обиты; при кладке кирпичи должны тщательно притираться один к другому при применении возможно меньшего количества связывающих глин.

Внутри печь разделяется перевальной стенкой на две неравные части: переднюю камеру сгорания и конвекционную камеру, заполненную трубами, находящуюся за перевальной стенкой по пути топочных газов к борову.

Типичной трубчатой печью является трубчатка, изображённая на рис. 48.

Перевальная стенка часто выкладывается полой, т. е. имеет внутри щелевидный канал, по которому подводится воздух к горелке. Этим достигается предохранение стенки от перекаливания и одновременный нагрев воздуха, поступающего на горение.

Важнейшим элементом трубчатой печи являются сами трубы, по которым проходит смола, подвергаемая нагреванию. Обычно применяются трубы цельнотянутые (бесшовные), стальные и зачастую из специальных жароупорных сталей. Трубы конвекционной камеры (2, 3, 4 и 5) обычно укладываются перпендикулярно к фронту печи и к потоку топочных газов. Верхние ряды так называемых экранных, радиантных, или потолочных труб (I), укладываются перпендикулярно к конвекционным трубам, параллельно направлению факела пламени. В частных случаях могут встречаться иные схемы расположения труб

в печи. Смола, последовательно проходя трубы, расположенные в печи, многократно меняет направление своего движения на обратное. В этих местах концы труб выходят из кладки печи и соединяются ретурбентами, изготовляемыми из того же материала, что и трубы. Конструкция ретурбентов должна обеспечивать безусловную герметичность в местах соединений труб и одновременно удобство открывания

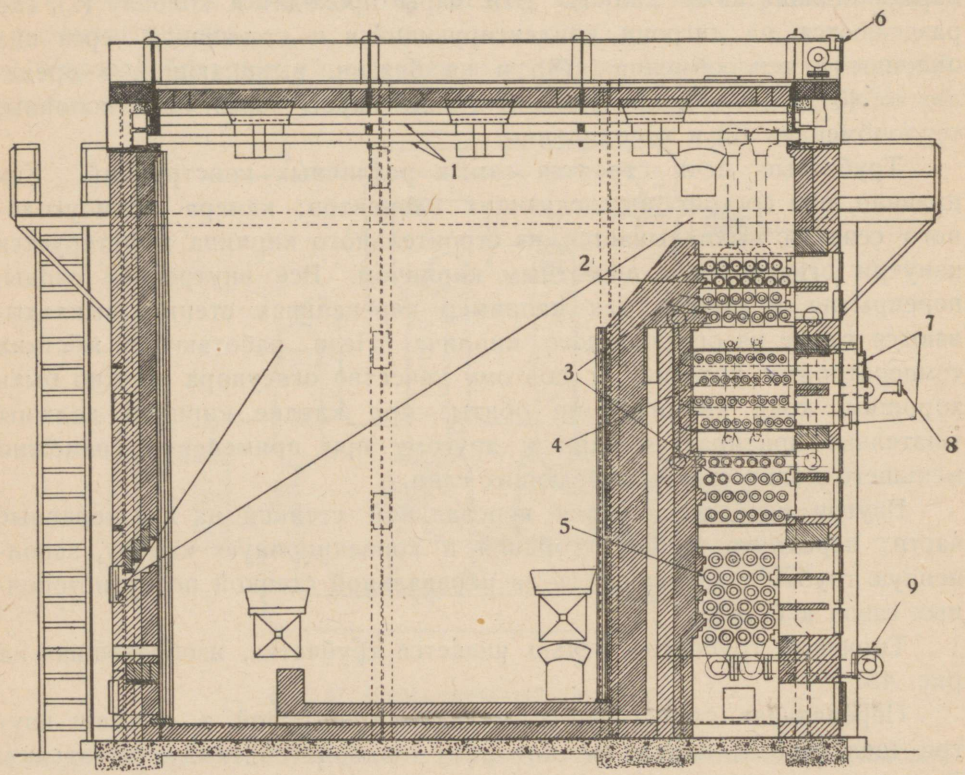


Рис. 48. Трубчатая печь. 1 — экранная секция труб; 2 — верхняя секция конвекционной камеры; 3 — средняя секция конвекционной камеры; 4 — пароперегреватель; 5 — нижняя секция конвекционной камеры; 6 — выход нефти; 7 — ввод пара; 8 — выход пара; 9 — ввод нефти.

торцов труб для прочистки. В случае негерметичности, пары смолы, находящиеся в трубчатке под давлением, прорываются наружу, в результате чего происходит воспламенение паров, которое трудно ликвидировать на ходу.

Трубчатые печи являются чрезвычайно совершенными аппаратами для нагревания. Большой объём камеры сгорания создаёт полную

возможность полного догорания топлива и безусловно равномерного смешения с рециркулирующими дымовыми газами для охлаждения температуры теплоносителя. Это исключает неравномерность нагрева отдельных частей труб. Значительная часть теплоты, воспринимаемой трубчаткой, передаётся посредством радиации, т. е. в наивыгоднейших условиях, так как передача тепла радиацией пропорциональна четвёртым степеням температурной разницы между теплоносителем и

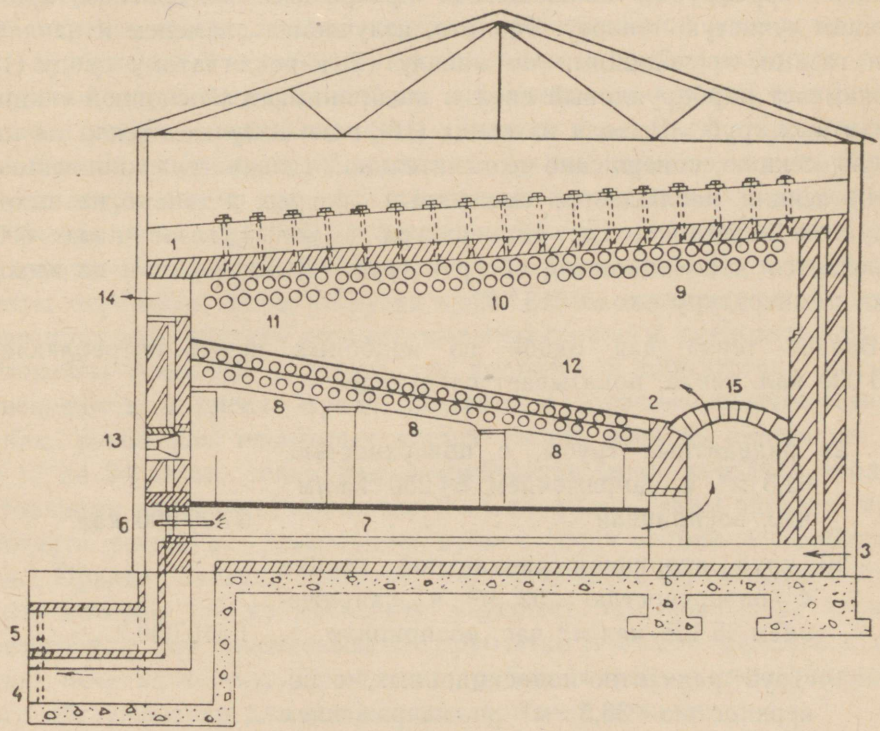


Рис. 49. Карборундовая трубчатая печь Алькорна. 1 — ввод нафтепродукта; 2 — вывод нефтепродукта; 3 — ввод холодного воздуха; 4 — выход воздуха в рекуператор; 5 — возврат подогретого воздуха из рекуператора; 6 — топка; 7 — карборундовый тоннель; 8 — основная радиантная секция труб; 9 — вторичная радиантная секция труб; 10 — радиантно-конвекционная секция труб; 11 — конвекционные трубы; 12 — перегородка между секциями; 13 — гляделка; 14 — выход дымовых газов с температурой 540° С в рекуператор; 15 — решётчатый свод.

поверхностью воспринимающих тепло труб. В хорошо экранированных трубчатках более 50% теплоты воспринимается за счёт радиации и только меньшая часть тепла передаётся конвекционным трубам потоком топочных газов.

На рис. 49 изображена одна из наиболее совершенных в теплотехническом отношении печей, — трубчатка Алькорна. Не менее 80% поверхности нагрева труб обогревается за счёт лучеиспускания; таковы (8) основная радиантная секция, вторичная радиантная секция (9) радиантноконвекционная секция (10) и (только) конвекционная секция труб (11). Основная радиантная секция имеет сверху газонепроницаемое перекрытие. Топочный канал (7) изготовлен из карбида кремния (карборунд), являющегося прозрачным материалом, пропускающим лучистую теплоту. Теплота, излучаемая пламенем и накалёнными газами, проходящими по каналу (7) к решётчатому своду (15), пронизывает карборундовый свод и воспринимается основной секцией радиантных труб. Выходя из свода (15), газы излучают тепло на вторичную секцию, совершенно незначительно отдавая тепло конвекцией. В (10) секции наблюдается смешанный обогрев, и только на выходе продуктов перегонки, где температура дымовых газов ниже 600°, наблюдается конвекционный обогрев труб. Дымовые газы на выходе имеют температуру около 513° С.

Баланс тепла для одной из подобных печей, потребляющей 7 560 000 кал. тепла, показывает следующее:

24 радиантные трубы, с поверхностью. 62,5 м² и напряжением 54 250 кал/м² час, восприняли	3 390 000	кал.
20 труб вторичной радиантной секции с поверхностью 52 м² и напряжением 35 125 кал/м² час, восприняли .	1 410 000	„
14 труб радиантно-конвекционных, с поверхностью 36,5 м² и напряжением 13 550 кал/м² час, восприняли . . .	495 000	„
20 конвекционных труб, с поверхностью 52 м² и напряжением 13 500 кал/м² час, восприняли	705 000	„
Всего:	6 000 000	кал.

В данном примере коэфициент полезного использования тепла = 79,5%. Значение этого коэфициента, равное 70,0%, является обычным для трубчатых печей, тогда как в лучших кубовых батареях он редко достигает 50,0%.

Наконец, турбулентность движения смолы в трубах, хотя и значительно повышает расход энергии на преодоление гидравлического сопротивления, но позволяет улучшить теплопередачу от стенки трубы ко всему объёму прокачиваемой жидкости. Турбулентный характер потока и большие линейные скорости движений, возрастающие во много десятков раз внутри самой трубчатки за счёт нагрева и испарения, приводят не только к исключению возможности местных перегревов, но и к положению, когда практически отсутствует температурный перепад между стенкой трубы и прокачиваемой жидкостью.

Турбулентный характер потока смолы в трубах позволяет в значительно меньшей мере ожидать отложения на стенках взвешенного в смоле углерода, или отложения углерода в результате крекинга.

Основным доводом возражений против применения трубчатых печей непрерывной разгонки сланцевой смолы является возможность закоксовывания труб. При рассмотрении же условий перегонки в кубах и трубчатках следует заметить, что в кубах, особенно в первые моменты перегонки, когда загрузка куба ещё не циркулирует, создаются благоприятные условия для местных перегревов и, следовательно, для отложения углерода в результате крекинга и присутствия углерода, взвешенного в смоле. Время контакта с горячими поверхностями в кубах, равно для некоторых частей смолы времени перегонки, т. е. от 12 до 24 часов, тогда как в трубчатках время контакта продукта с горячими поверхностями равно 2—4 минутам. Таким образом, время контакта также не рекомендует кубы с точки зрения коксообразования. Правда, следует помнить, что та степень закоксования стенок куба, которая только несколько ухудшает теплопередачу, является достаточной для закоксовывания трубчатки и может привести к остановке печи на чистку. Кроме того, трубчатка требует квалифицированного обслуживания для точного поддержания режима.

Автору пришлось наблюдать успешную работу трубчатой печи для разгонки буроугольной смолы полукоксования. Интересно отметить, что трубы трубчатки своими концами свободно лежали в манжетах, заделанных в кладку. На каждую печь имелось два комплекта труб, и во время работы одного комплекта второй, изъятый из печи, находился в специальной пристройке к цеху, на очистке от кокса шарошками с электрическим приводом и промывкой водой. Этим мероприятием обеспечивался минимальный простой печи на чистку от кокса.

Наиболее удачным решением вопроса разделения смолы на сырые фракции было бы применение принципа фракционной конденсации для продуктов швелевания сразу по выходе из печи. Этот принцип нашёл

себе практическое применение, например, на эстонских сланцеперегонных заводах, где продукты швелевания последовательно конденсируются в нескольких холодильниках с всё понижающейся температурой конденсации. К сожалению, таким простым решением задачи, конечно, не может быть достигнута желательная чистота отбора фракций.

Разгонка смолы методом однократного испарения в трубчатке разделяется на 2 рода операций: в трубчатке смола нагревается и в значительной степени испаряется в последующей аппаратуре, состоящей из фракционных колонн. Происходит разделение фракций как раз за счёт многократного испарения и конденсации горячих продуктов, повторяющихся на каждой тарелке колонны. Можно сказать, что в колонне происходит именно фракционирующая конденсация, так как, отбирая конденсат с той или иной тарелки по высоте или снизу колонн, если их несколько штук, можно отбирать нужные нам фракции. Если же нагретые до 400—450° С продукты швелевания сразу же из швелевой печи пропускать через фракционную колонну, то разделение фракций будет происходить за счёт тепла, уносимого продуктами швелевания из печи, т. е. той части тепла, которую обычно теряют при конденсации продуктов в холодильниках. При такой схеме производства отпадает необходимость строить нагревательные аппараты для разгонки смолы, т. е. кубы, или трубчатые печи. Правда, полной идентичности в процессах фракционировки на основе конденсации и на основе последующего нагрева смолы в трубчатых печах нет, так как в первом случае через фракционирующие устройства будут проходить не только пары смолы и влаги, но и большие количества газа и водяного пара. Это требует значительного усиления мощности фракционной аппаратуры и скрубберов для улавливания газового бензина.

6. Улавливание газового бензина.

Газовым бензином называют те лёгкие части, которые не конденсируются в холодильниках и летят вместе с газом. Это происходит вследствие высокой упругости паров лёгкого бензина при температуре охлаждения. Швелевые газы несут от 6 до 12 кг газового бензина на 1 тонну перерабатываемого сланца, т. е. содержание бензина в газе доходит до 200 г на 1 кубометр газа. Для удаления из газа паров бензина в промышленности применяют три основных метода:

1. Охлаждение газа под давлением.
2. Абсорбция жидкими поглотителями.
3. Адсорбция твёрдыми сорбентами.

При глубоком охлаждении газа теоретически можно достичь таких температур, когда упругость паров бензина практически будет равна нулю и бензин будет находиться в твёрдом состоянии. Достижение таких низких температур в промышленности практически невозможно. Если одновременно с охлаждением применять сдавливание газа, то для конденсации бензина достаточно менее низких температур. Всё же применение глубокого охлаждения под давлением не нашло пока широкого применения из-за сложности аппаратуры, обслуживания и высокой стоимости процесса.

Наиболее распространённым методом извлечения газового бензина из газов, а также бензола из газов коксовых печей является растворение паров бензина в жидких растворителях. Поглощение бензина производится всем объёмом жидкого поглотителя и потому явление подобного поглощения называется абсорбцией. По закону Генри концентрация паров бензина в растворителе и концентрация паров бензина в газе над жидкостью находятся в равновесии, соответствующем данной температуре и давлению. Таким образом, если привести в соприкосновение жидкий поглотитель с газом, содержащим бензин, то пары бензина будут растворяться в жидкости до тех пор, пока между паровой и жидкой фазой не установится равновесия; при пропускании свежих порций газа над растворителем будет увеличиваться концентрация бензина в газе, и, следовательно, будет происходить дальнейшее растворение бензина в жидкости до достижения нового равновесия. Такое же растворение будет происходить, если в контакт с газом, содержащим газовый бензин, перманентно будут вводиться свежие порции поглотительной жидкости.

В качестве поглотителей для бензина обычно употребляют различные масла, упругость лёгких компонентов которых находится ниже, чем таковая у наиболее высокомолекулярных частей поглощаемого бензина.

Впервые для улавливания лёгких частей смолы применил сланцевые масла Юнг в 1876 г. в организованной им шотландской сланцевой промышленности. Затем, по мере развития коксобензольной и нефтеперерабатывающей промышленности, метод поглощения лёгких компонентов бензина приобретал всё большее распространение. В настоящее время в качестве поглотительных масел применяются соляровые масла беспарафинистых нефтей, сланцевые масла, буроугольные и каменноугольные

масла. Несколько в стороне стоят так наз. крезоловые масла, запатентованные в Германии для применения в коксобензольной промышленности. Эти масла, в отличие от прочих, содержат значительное количество крезолов, т. е. веществ слабо-кислого характера, образующих с бензолом нестойкие соединения, легко диссоцирующиеся на исходные вещества при некотором повышении температуры. Хотя крезоловые масла и обладают высокой способностью к поглощению бензола, доходящей до 8% от веса масла, тем не менее широкого распространения масла не находят вследствие лёгкой осмоляемости, увеличения уд. веса, загустевания и связанных с этим затруднений в последующем применении.

Наиболее широкое применение нашли соляровые фракции нефтей, но следует заметить, что каждая отрасль промышленности старается применить продукты своего производства и обычно успевает в этом при условии внимательного подбора фракций. В коксобензольной промышленности применяют нафталиновые и антраценовые масла, выкипающие в пределах:

	Нафталиновое масло	Антраценовое масло
Выкипает до 200° С	1%	—
„ „ 220 „	19%	—
„ „ 240 „	43%	—
„ „ 260 „	59%	—
„ „ 280 „	71%	—
„ „ 300 „	85%	28%
„ „ 350 „	—	62%

Удельный вес в пределах 1,03 — 1,08. В случае меньшего удельного веса затрудняется отделение воды.

Масла не должны содержать нафталина более 7—10%, так как нафталин при отгонке бензола может возгоняться, засоряя трубопроводы и загрязняя бензол.

В таких же пределах выкипания берут и масла, изготовляемые из буроугольных смол. Продукты десорбции получаются более чистыми, если начало кипения поглотителя повысить с 200° до 250° С.

Нефтяные соляровые масла получаются обыкновенно из нафтеновых нефтей. Содержание парафинов ухудшает поглотительную способность масел и способствуют эмульгированию с водой. Удельный вес нефтяных масел обычно бывает в пределах 0,880 — 0,896 при 15° С. Пределы выкипания от 250 — 400° С. Содержание воды в нефтяных

маслах не следует допускать более 0,5%. Вода в каменноугольных маслах допускается в пределах 1—3%, но не выше.

Масла следует тщательно освобождать от кислых частей и фенолов.

Период работы соляровых масел достигает 6 месяцев и более, а для прочих масел значительно меньше.

Процесс абсорбции и десорбции производится следующим образом. Газ проходит снизу вверх через скруббера в противотоке к стекаю-

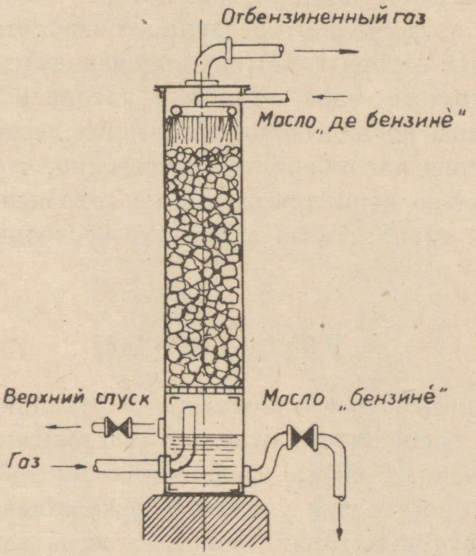


Рис. 50. Скруббер.

щему сверху поглотительному маслу. Температура обычно не бывает больше 25° С. В скрубберах происходит процесс абсорбции. Затем масло, содержащее бензин, проходит через теплообменники и поступает на ректификационную колонну, где перегретым острым паром отгоняют содержащийся в масле бензин. Регенерированное масло, через теплообменник и холодильник, возвращается в напорный бак для повторного цикла; пары бензина и воды конденсируются в холодильнике, разделяются во флорентийском сосуде, и бензин собирается в сборнике.

Устройство скруббера для поглощения видно из рис. 50. Не следует забывать, что в случае попадания в скруббер воды, в нижней части скруббера можно произвести разделение слоёв, причём в случае применения тяжёлых каменноугольных масел, их следует спускать че-

рез нижний сифон, а при применении нефтяных и других масел, удельно более лёгких, чем вода, масла следует выпускать через верхний штуцер.

Расход масел обычно бывает в пределах 2—3 литров на 1 $м^3$ газа.

Довольно распространены способы адсорбции паров бензина из газа на поверхности таких сорбентов, как активированный уголь или силикагель. Поглощение бензиновых молекул на поверхности активного угля или геля кремнекислоты объясняется наличием у этих веществ большой поверхностной энергии, которая возникает на разделе двух фаз. Отгонка поглощённого бензина производится в тех же адсорберах, без перегрузки сорбента. Отгонка производится путём пропускания острого перегретого пара. Так как адсорбер занят не только поглощением бензина, но и десорбцией, а после десорбции необходимо время для охлаждения адсорбера, то, естественно, что такая установка может работать только периодически, и для сохранения непрерывности в работе требуется параллельная установка нескольких адсорберов.

7. Очистка фракций

Описанию процессов очистки различных фракций сланцевой смолы посвящается ниже специальный отдел. В настоящем разделе только отметим, что полученные сырые фракции сланцевой смолы подвергаются химической очистке для удаления нежелательных компонентов. При получении моторных топлив наиболее желательно удалить: сернистые соединения, присутствие которых даже в небольших количествах вызывает коррозию частей двигателя и увеличенное нагарообразование; азотистые основания — способствующие осмолению топлив; фенолы, нежелательные для дизельного топлива вследствие их способности задерживать самовоспламенение; наконец, непредельные углеводороды в той мере, в какой они приводят топлива к отсутствию стабильности и накоплению растворённых смол, оседающих в узких местах трубопроводов и могущих прекратить доступ топлива в цилиндры моторов.

Каждый из перечисленных классов соединений, подлежащих удалению, представлен в топливе многочисленными индивидуальными представителями, в известной мере обладающими специфическими свойствами. Из сказанного видно, что реагенты, употребляемые для химической очистки, должны быть почти универсальными, а химизм очистки может быть выражен только приблизительно.

Если не считать сухой очистки лёгких топлив, когда очистка производится специальными землями, что является недостаточным для сланцевых светлых топлив, то во всех других случаях для очистки топлив применяют жидкие реагенты. Чаще всего применяют серную кислоту, водные растворы щёлочи, раствор плюмбита, аммиачный раствор окиси меди и т. п.

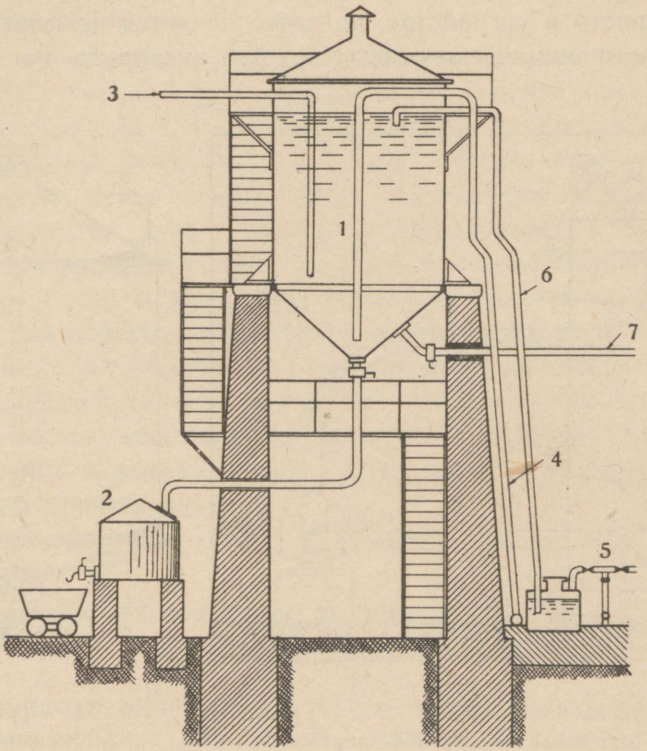


Рис. 51. 1 — кислотная мешалка; 2 — резервуар для кислого гудрона; 3 — ввод дестиллята; 4 — ввод воздуха; 5 — монжа для кислоты; 6 — ввод кислоты; 7 — перепускная труба в щёлочную мешалку.

Процедура очистки сводится к перемешиванию очищаемого топлива с реагентом, отстаиванию, разделению слоёв и отмыванию топлива водой от остатков реагентов и продуктов реакции.

Для этих операций служат мешалки различного устройства. При применении кислот внутренние стенки мешалок обкладываются рольным свинцом, а швы свинцовых листов свариваются водородным пламенем.

На рис. 51 показана схема мешалки обычного типа с воздушным перемешиванием. Мешалки представляют собой цилиндрические железные сосуды с конусными крышками и дном. Впускная труба для очищаемого топлива вводится сверху и доходит примерно до половины высоты мешалки по направлению вниз. Труба, подающая реагенты, оканчивается вверху около линии уровня налива. Воздушная труба проводится до самого дна мешалки. Воздушное перемешивание очень просто в устройстве, но часто является нежелательным из-за возможности химического воздействия кислорода на очищаемые продукты.

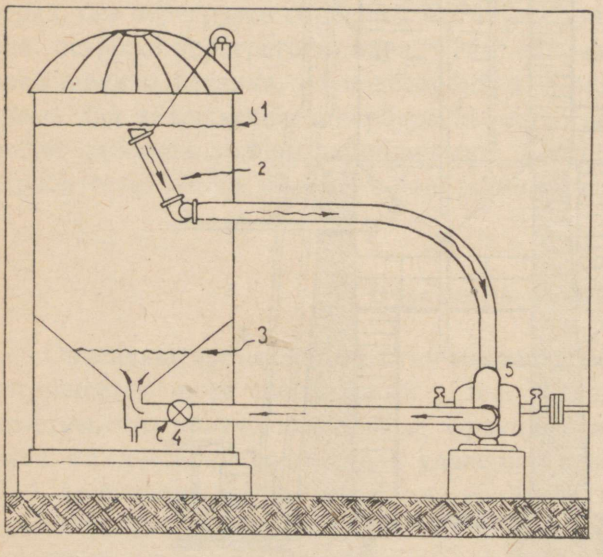


Рис. 52. Циркуляционная мешалка. 1 — уровень жидкости; 2 — приёмный хобот; 3 — первоначальный уровень реагента; 4 — регулирующая задвижка; 5 — насос.

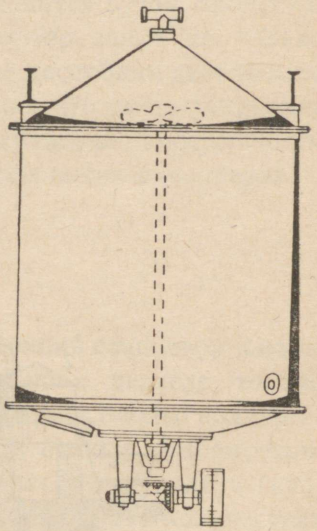


Рис. 53. Пропеллерная мешалка.

На рис. 52 дано изображение мешалки, отличающейся тем, что перемешивание продуктов, заключённых в мешалку, производится за счёт циркуляции, осуществляемой между верхними и нижними слоями жидкости, применением циркуляционного насоса.

Наиболее употребительными мешалками являются такие, у которых перемешивание осуществляется за счёт пропеллера, опущенного внутрь мешалки на жёстком вертикальном валу, как это показано на рис. 53.

Вал посредством конусных шестерёнок соединяется с валом электроромотора. Электромотор выносится за стенку, или должен быть герметической конструкции. Следует всегда учитывать, что реагенты составляют ничтожную долю объёма загрузки и, будучи тяжелее очищаемых продуктов, остаются на дне мешалки; поэтому пропеллер должен устанавливаться достаточно близко ко дну для того, чтобы обеспечить перемешивание реагента с продуктом и равномерное распределение обоих по объёму мешалки.

Аппаратом непрерывной очистки является изображённый на рис. 54 инжектор. Действие последнего основано на том, что при прохождении очищаемых продуктов с большими линейными скоростями по соплу в окружающей среде создается разряжение, втягивающее реагент через щели отдельных звеньев инжектора в центральную магистраль. Турбулентный характер потока жидкости обеспечивает идеальное перемешивание, а большие скорости — соответственно большую производительность. Такие же установки могут применяться для смешивания топлив, для растворения ингибиторов в бензинах и т. п. Инжекционные установки для очистки должны соединиться с сосудами для отстаивания и разделения слоёв, или же с сепараторами типа Лаваля и Шарплеса. Все дополнительные устройства: смотровые фонари, трубопроводы, краны, задвижки и пр. применяются аналогично родственным отраслям производства.

8. Перегонка лёгкого масла на бензин, лигроин и моторный керосин.

После процесса химической очистки обычно производится вторичная перегонка топлива для полного отделения от продуктов реакции и точного выделения фракции в нужных границах кипения.

Вторичная перегонка бензинов производится в непрерывно действующих ректификационных колоннах, или в периодических кубах, снабжённых ректификационными колоннами. Кубы представляют собой горизонтально лежащие цилиндры ёмкостью до 50—75 тонн. Соотношение между длиной и диаметром равно примерно 2 : 1. Куб снабжается линиями ввода продукта и сливания остатка. Обогрев производится глухим паром через сеть труб, проходящих сквозь днища куба по всей его длине и соединённых по концам вынесенными наружу коллекторами. Иногда в куб вделывается нагревательный элемент Витковича, представляющий собой параллелепипед квадратного

сечения, изготовленный из многочисленных рядов труб, расположенных торцами под 90° в ряд по отношению к другому. Элемент ставится на ребро, как показано на рис. 55, и крепится только в одном днище, через второе проходит питательная паровая труба, которая

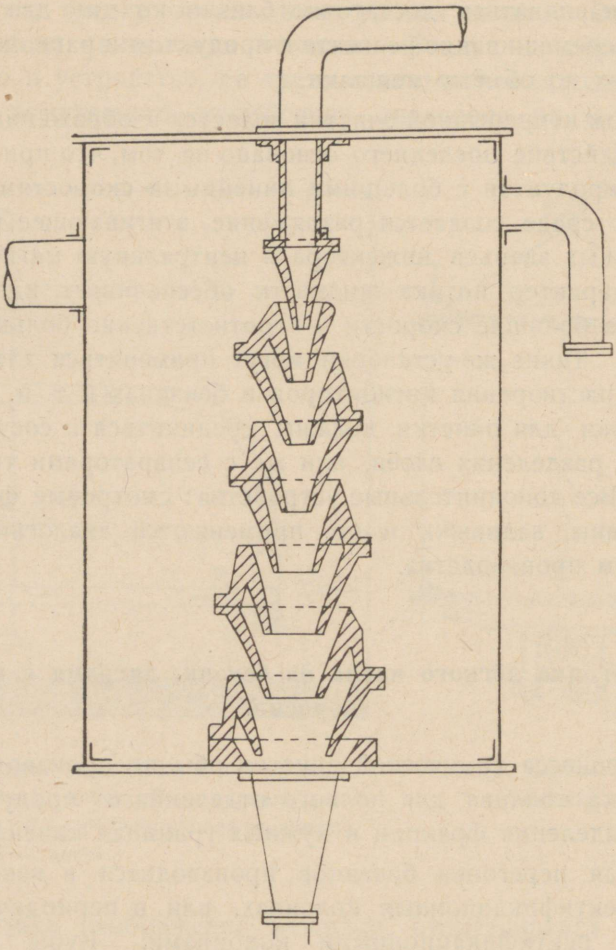


Рис. 54. Инжектор.

крепится в сальнике и позволяет „играть“ элементу при изменениях температуры. Наполнение куба производится так, чтобы в верхней части оставалось свободное пространство около 500 мм по высоте. Уровень наполнения контролируется водомерным стеклом или контрольными краниками, установленными на линии предельного уровня.

Для нагрева применяют водяной пар с температурой в 175—180° С. Для предотвращения потерь тепла стенки куба покрываются теплоизоляцией, бинтуются миткалём и закрашиваются. Толщина изоляционного слоя зависит от применяемого материала, но обычно равна 65—75 мм.

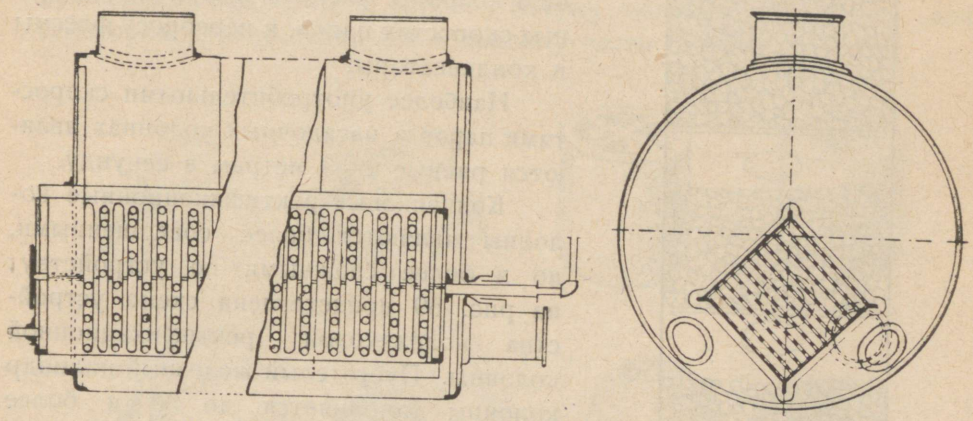


Рис. 55. Бензиновый куб с нагревательным элементом.

Пары бензина из куба поступают в ректификационную колонну, которая устанавливается на самом кубе или рядом с ним. Колонны представляют собой стальные цилиндры, снабжённые насадкой или тарелками с колпачками.

Насадочная колонна представлена на рис. 56. По высоте колонна разделена несколькими тарелками, причём расстояние между ними устанавливается расчётом. Тарелки накладываются на уголки, расположенные по периферии цилиндра. Сами тарелки представляют собой или просто решётки, или тарелки, в разрезе изображённые на рис. 57, где для подымающихся паров предназначены отверстия большого сечения, а для стекающей флегмы — узкие отверстия. Этим достигается бо́льшая равномерность распределения паров по сечению колонны. На тарелки насыпается насадка, высотой, установленной расчётом. Насадка применяется различная — от кирпичного боя до формованных тел сложной конфигурации. На рис. 58 изображены различные типы применяемых насадок.

Наиболее распространёнными являются керамические кольца Рашига с диаметром, равным высоте. Наилучшее погоноразделение достигается при тесном контакте между выходящими парами бензина и стекающей флегмой. Последнее достигается, когда отношение между

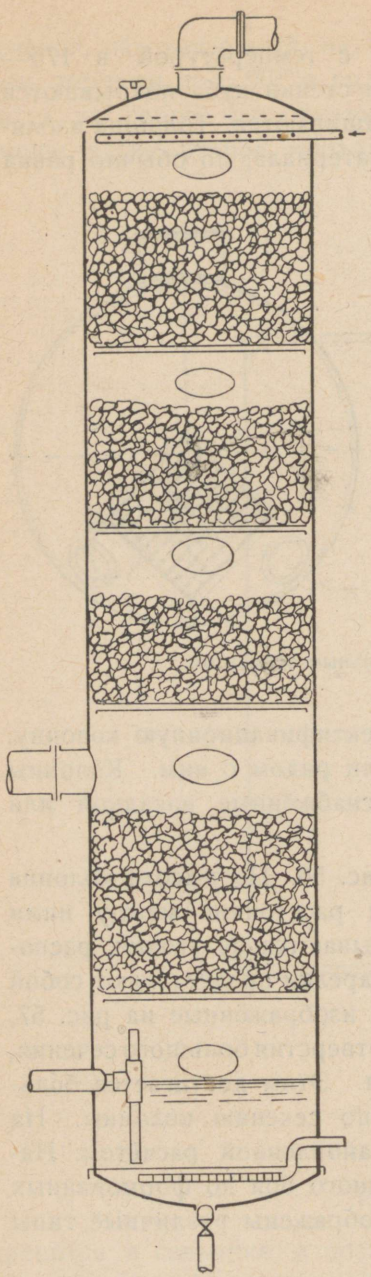


Рис. 56. Колонна с насадкой

поверхностями, ограничивающими данный объём, и свободным объёмом, будет большим, но следует не забывать, что очень мелкая насадка, уменьшающая свободный объём, приводит и захлёбыванию колонны флегмой и, при значительных скоростях паров, к перебросу флегмы в конденсаторы.

Наиболее употребительными скоростями паров в насадочных колоннах являются равные 2—3 метрам в секунду.

Колпачковые ректификационные колонны являются более совершенными, но и более сложными по устройству: на рис. 59 представлена схема устройства колпачковой ректификационной колонны. Пустотелый железный цилиндр колонны заполняется до 30 и более (смотря по назначению колонны) тарелками, плотно прилегающими своей окружностью к периферии цилиндра. Переток флегмы сверху вниз осуществляется сливными трубками (3), позволяющими держать на каждой тарелке

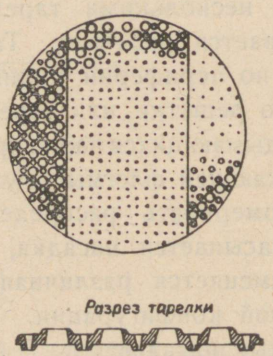


Рис. 57. Тарелка для насадочной колонны.

некоторый постоянный уровень флегм. Отверстия для прохода паров бензина (2) изготовлены в виде направленных вверх штуцеров и при-

крыты колпачками с зубчатыми краями. Колпачки (4) нижними краями погружены в слой флегмы, и пары бензина при прохождении сквозь тарелки должны барботироваться через слой флегмы, как это видно из рис. 59. Этим достигается обмен компонентов, т. е. испарение из флегмы части лёгких погонов и одновременная частичная конденсация проходящих бензиновых паров. Вверху колонна снабжается дефлегматором для возвращения в колонну части бензина.

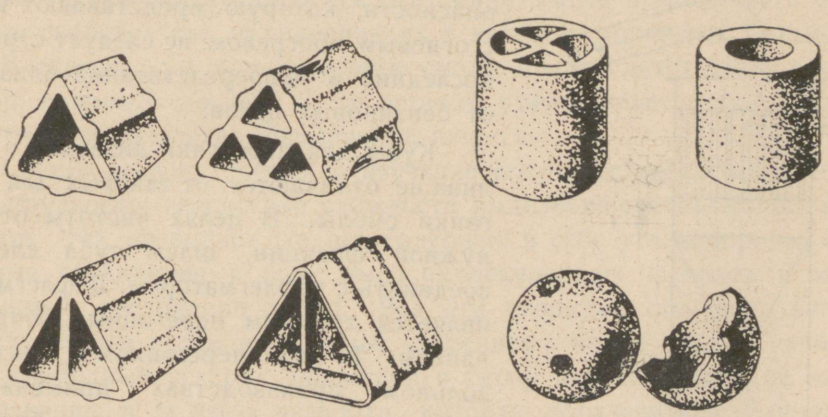


Рис. 58. Различные типы насадок.

Скорость паров в колпачковых колоннах достигает 5—6 м/сек для пространства между тарелками.

Пары бензина, пройдя через верх колонны, поступают в конденсатор и через смотровый фонарь принимаются в приёмник. Возможность переключения струи бензина в несколько приёмников позволяет отбирать из периодических кубов любые бензиновые фракции, после подвергающиеся смешению в любых отношениях. Изменять же режим ректификационной колонны очень трудно.

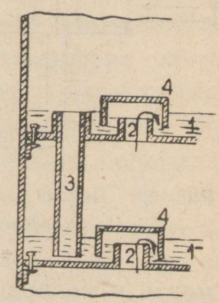


Рис. 59. Схема действия колпачковой ректификационной колонны.

9. Отгонка от лёгкого масла дизельного топлива.

Обычно при разгонке лёгкого масла получается 3 фракции: I-я фракция, идущая в рафинацию для получения бензина, лигроина и керосина; II-я фракция идущая на изготовление дизельного топлива и III-я фракция, или остаток, сливае-

мый в среднее масло для получения мазута. Фракция, выкипающая примерно в пределах 200—350° С, для перегонки нуждается в подогреве не водяным паром, а дымовыми газами, поэтому перегонку дизельной фракции следует производить в кубах с огневым обогревом, или в трубчатых нагревателях с последующим разделением в фракционирующей колонне.

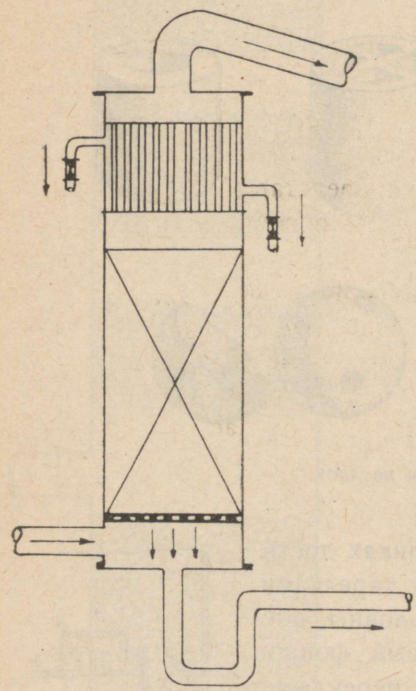


Рис. 60. Дефлегматор с насадкой и охлаждением.

Вследствие значительной пожарной опасности, которую представляют кубы с огневым обогревом, не следует строить последние в непосредственной близости от бензиновых цехов.

Кубы для перегонки дизельного топлива не отличаются от таковых для разгонки смолы. В целях чистоты отбора нужной фракции, шлем куба следует соединять с дефлегматором. Дефлегматор является типовым перегонным оборудованием. В нефтеперегонном и коксобензольном производствах применяются дефлегматоры самых разнообразных конструкций. На рис. 60 изображён один из применяемых дефлегматоров. Он представляет собой цилиндрическую колонку, на две трети высоты засыпанную насадочным материалом, верхняя треть занята масляным конденсатором.

Задача дефлегмирующего устройства состоит в частичной конденсаций отходящих из куба паров. В результате такой конденсации превращается в жидкость и возвращается назад в куб часть паров и, в первую очередь, легко конденсирующиеся хвостовые погоны. Изображённый на рис. 60 дефлегматор, вследствие наличия насадки, выполняет более сложную функцию, являясь в значительной мере фракционирующим устройством.

В случае, когда при получении сырых фракций происходит значительное размазывание границ кипения, т. е. в нужной нам фракции дизельного топлива содержится значительное количество головных и хвостовых фракций, выходящих за пределы нужных температур, — вторичную разгонку топлива желательно проводить путём нагревания в

трубчатых печах с последующим разделением фракций в ректификационной колонне колпачкового типа.

10. Мазут и пек

Остатки сланцевой смолы, т. е. фракция, выкипающая выше 320° С, используется для получения топочного мазута или перепускается в другой куб, снабжённый барбатёром для продувания этих масел воздухом. В результате процесса окисления масла приобретают необходимые свойства для применения их в качестве дорожных битумов.*

В случае, если при перегонке смолы производится более глубокий отбор, например до 350° С, то остаток представляет собой аморфное полутвёрдое вещество, называемое пеком.

Состав пека не изучен, и изучение его представляет исключительную трудность, вследствие сложности выделения составляющих компонентов. Но, очевидно, что пек содержит в себе углеводороды, кислородные соединения в виде высокомолекулярных фенолов и кислот, сернистые соединения и т. п. Все эти вещества обладают большим молекулярным весом и сложным строением; кроме того, в пеке остаётся свободный углерод, попавший в смолу при эвакуации её из печи швелевания, и та часть углерода, которая образовалась в результате крекинга некоторых частей смолы при перегонке в кубе.

Выдачу пека из куба невозможно производить непосредственно после перегонки, так как его температура 400° С и при выпускании на воздух пек выделяет громадное количество жёлтозелёных паров, способных воспламеняться. Кроме того, дышать в атмосфере таких паров невозможно, так как они чрезвычайно раздражают дыхательные пути. Поэтому перед выпуском пека его следует охладить до $t^0 = 150 - 200^0$ С, когда он ещё достаточно текуч, но не выделяет большого количества паров.

Охлаждение можно производить в самом кубе, но обычно этого не делают, чтобы не задерживать куб на простое. Поэтому сразу после окончания перегонки пек выпускают из куба в закрытый сосуд, называемый пекотушителем. На рис. 61 показано схематическое изображение одной из распространённых конструкций пекотушителя. Это — горизонтально лежащий сосуд со стенками из перфорированного железа, что делается во избежание разрыва швов вследствие периоди-

*) Получение из тяжёлых фракций сланцевой смолы дорожных битумов или искусственного асфальта, а также фактиса, заменителей резины и других продуктов является наиболее рациональным способом использования мазута и пека. (Прим. ред.)

ческого охлаждения и нагревания аппарата По дну пекотушителя прокладывают змеевик глухого пара на случай необходимости подогрева в случае невозможности выпустить пек вследствие переохлаждения. Из куба пек выпускают через штуцер достаточно большого диаметра — обычно около 125 мм. Штуцер и кран снабжаются паровой рубашкой на случай необходимости разогрева первых порций пека, соприкасающихся с холодными частями коммуникаций. Соответственно и в приёмнике-пекотушителе имеются два патрубка широкого диаметра для ввода и выдавливания пека.

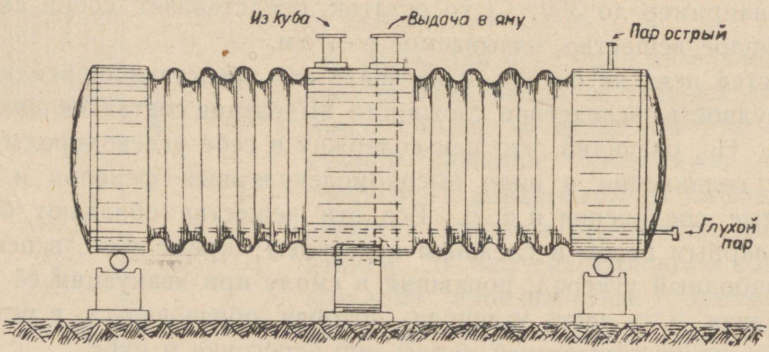


Рис. 61. Пекотушитель.

Передавливание пека производят воздухом или острым сухим паром. В последнем случае не следует применять влажного пара вследствие того, что пек находится при довольно высокой температуре.

Дальнейшая разделка пека может быть проводима различными способами. Самый старый из способов заключается в выпускании пека в вырытую в земле яму, где пек застывает, а затем выламывается в виде кусков и грузится на транспорт. Предложено много других способов. Например, разливают пек в ящики, расположенные ярусом и суживающиеся книзу; после остывания пека ящики перевёртываются и брикеты пека выпадают сами под тяжестью своего веса. Предлагают непрерывную ленту опрокидывающихся ковшей, в которые разливают пек, и после прохождения некоторого пути, достаточного для охлаждения пека, ковши опрокидываются, вываливая в вагонетки брикеты пека. На рис. 62 схематически изображена установка для разлива пека в плоские ящики. Причём, перед наполнением, на дно ящиков

кладутся цепи, и после застывания пека подниманием цепей пек разламывается на куски и сбрасывается в вагонетки или железнодорожные вагоны путём опрокидывания ящиков.

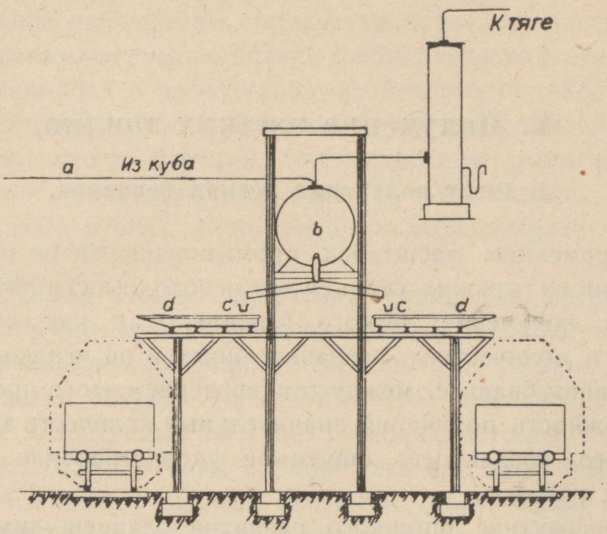


Рис. 62. Схема установки для разлива пека.
a — ввод из куба в пекотушитель; *b* — пекотушитель; *c* — спускной жёлоб; *d* — ящики для охлаждения пека.

Пек можно также разливать непосредственно в деревянные бочки или в чугунные разъёмные формы.

V. Получение жидких топлив.

1. Опыт получения лёгких бензинов.

При современных масштабах промышленности по получению моторных топлив из горючих сланцев нет необходимости вводить в схему производства получение лёгкого бензина, так как последний получался бы в количествах незначительных и не играющих заметной роли в топливном балансе, между тем введением этого процесса исключается возможность получения значительных количеств автотранспортного горючего, создающего ощутимое удовлетворение потребностей близлежащих районов.

Но в перспективе широкого развития сланцево-химической промышленности и при учёте несколько своеобразных свойств сланцевого лёгкого бензина можно представить себе схему переработки сланцевой смолы, включающую и получение лёгкого бензина.

Трудности получения доброкачественного лёгкого бензина из сланцевой смолы обусловлены его природой. Во-первых, этот бензин является продуктом термического разложения органического вещества горючего сланца и, в силу значительного содержания непредельных соединений, обладает повышенной способностью к смолообразованию, или, как говорят, не обладает качеством стабильности.

Во-вторых, фракциям сланцевой смолы свойственно содержание сернистых соединений, которые допустимы в лёгких бензинах не более 0,1 %, считая на серу, тогда как в сырых бензиновых фракциях содержится значительное количество серы: от 0,72 — 0,75 % для прибалтийских сланцев и до 10—11 % S для кашпирских сланцев.

Таким образом, получение лёгкого бензина, главным образом, сводится к разработке методов очистки и стабилизации сланцевых бензиновых фракций, приводящих последние к уровню соответствующих технических требований на товарный лёгкий бензин.

В нефтяной промышленности методы очистки бензинов непрерывно совершенствуются, и тем не менее, до настоящего времени нет метода,

удовлетворяющего в полной мере с химической, технологической и экономической сторон его оценки.

В приложении к сланцевым бензинам были опробованы многочисленные методы и реагенты. Различными исследователями применялась очистка бензинов плюмбитом, серной кислотой, хлористым цинком и хлористым алюминием; применялось стабилизующее и обессеривающее воздействие водорода в присутствии катализаторов; контактирование с активными глинами и отбеливающей зикеевской землёй.

Но, в большинстве случаев, эти методы не достигали желаемых результатов из-за недостаточной очистки, или сложного технического оформления, либо в силу дороговизны и дефицитности применяемых реагентов.

В описываемом опыте получения сланцевых лёгких бензинов, в котором автору пришлось участвовать под руководством Н. В. Ершова, после ряда предварительных опытов было решено остановиться на методе очистки бензина серной кислотой, как на одном из наиболее надёжных и доступных из существующих методов.

Для производства работы смешивалась так называемая 1-я фракция сланцевой смолы с газовым бензином (полученным при поглощении из швельгаза), в пропорциях естественно получаемых соотношений.

Полученная исходная фракция имела следующие показатели:

$d^{15} = 0{,}7616$; содержание серы $= 0{,}747$ и $0{,}728\,\%$.

Разгонка по Энглеру:

Начало кипения = 45° С

Выкипает до	50° = 1%	до	140° = 56%
„ „	60° = 3%	„	150° = 66%
„ „	70° = 5%	„	160° = 74,5%
„ „	80° = 9%	„	170° = 82,0%
„ „	90° = 14%	„	180° = 89,5%
„ „	100° = 20%	„	190° = 95,0%
„ „	110° = 29%	„	200° = 98,5%
„ „	120° = 38%	Остаток	= 1,0%
„ „	130° = 47%	Потери	= 0,5%

Из этой фракции вырезалась выкипающая до 150° С, которая и подвергалась очистке и стабилизации. Очистка заключалась в перемешивании фракции, в течении 30 минут, с серной кислотой удельного веса 1,84. Кислота задавалась в один приём. Когда гудрон отстаивался, его сливали, а бензин после нейтрализации раствором едкого натра перегонялся с водяным паром. Полимерный остаток в колбе измерялся.

Полученный бензин разгонялся с ёлочным дефлегматором, и фракция до 130° С исследовалась на фракционный состав, удельный вес, содержание серы и др. константы.

При очистке серной кислотой происходят большие потери, что неоднократно наблюдалось рядом авторов: А. С. Броуном, Я. И. Хисиным[20]) и другими исследователями, работавшими над очисткой сланцевых бензинов.

В таблице 27 дана сводка результатов очистки различными количествами серной кислоты.

Таблица 27.

Условия опыта	H_2SO_4		% полимеров после перегонки паром	Получение бензина до 130° С		
	Уд. вес	Весов. % на сырьё		% выхода на сыр. фр. до 130° С	Потери при очистке в вес. %	Потери на фр. в вес. %
Сырьё	нет	нет	—	100,0	—	—
Холостой	нет	нет	—	97,98	—	2,02
Очистка в течение 30 минут, при единовр. вводе кислоты	1,84	1	1,42	91,48	6,50	8,52
	1,84	2	1,77	89,48	8,50	10,52
	1,84	3	1,70	88,13	9,85	11,87
	1,84	4	2,30	88,20	9,84	11,86
	1,84	5	2,98	82,83	15,15	17,17
	1,84	10	7,12	75,97	20,00	24,03
	1,84	15	9,08	70,77	27,22	29,24
	1,84	25	17,40	52,01	45,98	48,00

То обстоятельство, что, беря в очистку даже 25% кислоты, мы не достигаем замедления в нарастании потерь в гудрон и в полимеры, указывает на очень большую непредельность сырого сланцевого бензина.

Отсюда, между прочим, вытекает, что путём очистки серной кислотой нельзя достичь стабильности бензина, и стабилизация превращается в самостоятельную задачу.

Влияние серной кислоты, как обессеривающего агента, видно из данных таблицы 28.

Из данных таблицы 28 очевидно, что наиболее разумным пределом дозирования кислоты является 5%, при помощи которых удаляются меркаптановые и сульфидные соединения, а также, вероятно, наиболее легкоудалимые тиофены. Остальное количество тиофеновых соединений может быть удалено только путём применения в 5 раз большего количества кислоты, что очевидно не имеет практического смысла.

Таблица 28.

Взято на очистку H_2SO_4		Количество остаточной серы в бензине в %
Уд. вес	Вес. %	
1,84	1	0,42
1,84	2	0,37
1,84	3	0,29
1,84	4	0,18
1,84	5	0,07
1,84	10	0,04
1,84	15	0,02
1,84	25	0,00

Применение 5 % H_2SO_4 не в один, а в несколько последовательных приёмов не приводит к сколько-нибудь ощутимому эффекту.

Более слабая концентрация серной кислоты снижает эффект очистки, что видно из данных таблицы 29, по количеству остаточной серы в бензине и по % потерь в гудрон.

Таблица 29.

Взято H_2SO_4		Количество серы после очистки	Потери при очистке в вес. %
Уд. вес	Вес. %		
1,84	3	0,290	9,85
1,84	5	0,070	15,15
1,73	3	0,335	9,02
1,73	6	0,215	9,22

Из данных таблиц 27, 28, 29 очевидно, что с точки зрения обессеривания, серная кислота в количестве 5 % по весу к очищаемому бензину и при концентрации, соответствующей удельному весу 1,84, вполне достаточна для получения бензина нужных качеств, т. е. имеющих остаточной серы не более 0,08 %.

Следующей, не менее важной задачей является, стабилизация очищенного серной кислотой бензина.

Практический смысл заключается в том, что бензины после изготовления, в процессе хранения, способны накапливать в себе тяжело летучие или не летучие высокомолекулярные жидкости жёлтого цвета, обычно растворённые в бензине, и, только в случаях особо интенсивного смолообразования, выпадающие в виде нижнего слоя на дно бен-

зинового хранилища. Растворённые в бензине смолы, при испарении бензина в карбюраторе автомобильного двигателя, сами плохо испаряются, оседают на стенках жиклёра и могут совершенно прекратить подачу бензина из карбюратора в цилиндры. Поэтому количество так называемых фактических смол ограничивается ГОСТами, для бензинов способных к смолообразованию.

Различные исследователи называют разные цифры предельного содержания фактических смол от 5 мг на 100 мл бензина и до 15—20 мг. В 1939 г. автору, в силу практической необходимости, пришлось применить КБ — 70 с содержанием смол 22 мг на 100 мл бензина. Этот бензин в количестве более 30 тонн был израсходован на моторах авиационного типа ГАМ-34 без каких-либо замеченных неполадок. Но из этого не следует возможность применения нестабильных бензинов, и, повидимому, следует считать желательным не иметь в бензинах, хотя бы после 6-месячного хранения, фактических смол более 10 мг.

О процессе смолообразования существует ряд различных суждений. Некоторые исследователи утверждают превалирующую роль реакций полимеризации, другие отводят первенствующее значение окислению углеводородных молекул. Указывают, что бензины, склонные к полимеризации, одновременно склонны и к смолообразованию. При анализе смолистых отложений бензина всегда обнаруживают кислород, откуда следует, что смолообразование сопряжено с окислением, повидимому, олефиновых углеводородов. Известна роль перекисей в образовании смол. Процесс можно представить себе следующим образом: перекиси образуются присоединением к углеводороду (скажем, — по двойной связи олефина) молекулы кислорода. В последующем из образованной молекулы перекиси выделяется атомный кислород, являющийся активным окислителем для других углеводородов.

Естественно, что проводились многочисленные работы, имеющие целью задержать смолообразование и придать продукту свойства стабильности. Известно применение веществ фенольного типа ещё во время первой мировой войны, с целью стабилизации неустойчивого соединения — акролеина. Эта же способность некоторых веществ, прибавляемых в незначительных дозах к нестабильному продукту, придавать последнему устойчивость к смолообразованию была применена и к бензинам. В итоге развилась широкая область промышленного применения ингибиторов (антиокислителей-стабилизаторов).

В лабораториях для определения стабильности обычно пользуются отсчётом так называемого индукционного периода в бомбе Рамзая: 100 мл бензина в открытом стеклянном стаканчике помещают в сталь-

ную бомбу, задают в последнюю кислород в количестве 7 атм (первоначальных) и, установив бомбу в кипящую водяную баню (100° С), следят за временем до момента падения давления кислорода над зеркалом бензина, что показывает начало активного окисления бензина.

Косвенное суждение о стабильности бензина пытаются выводить из количества так называемых потенциальных смол, содержащихся в бензине после выдерживания его в течение 4 часов в бомбе Рамзая.

В описываемой работе по получению лёгкого бензина из сланцевой смолы ещё несколько ранее было замечено, что сырая сланцевая фракция, выкипающая до 200° С, имеет индукционный период более 10 часов, в то время как очищенная щёлочью, практически совсем не имеет индукционного периода.

Это привело к мысли применить фенолы лигроиновой, или дизельной, фракции сланцевой смолы в качестве ингибитора для сланцевых бензинов.

В таблице 30 приведены индукционные периоды сланцевых бензинов, очищенных серной кислотой.

Таблица 30.

Индукционный период в мин. в бомбе Рамзая	Количество кислоты, взятой в очистку в весовых
15	3
12	5
30	10
16	10

Показатели индукционного периода ничтожны, и колебания их значения являются следствием трудности точного отсчёта таких мелких величин.

Для бензина приемлемой стабильности следует считать индукционной период не менее 420 минут.

В таблице 31 представлены цифры индукционных периодов сланцевого лёгкого бензина, очищенного 5% серной кислоты, и после прибавления сланцевых фенолов в качестве ингибиторов.

Таблица 31.

Количество прибавленных фенолов в вес. %	Индукционный период по Рамзаю, в мин.
без фенолов	15
0,004	175
0,010	360
0,100	420

Количество потенциальных смол представлено в таблице 32.

Таблица 32.

Количество прибавленных фенолов в вес. %	Количество потенциальных смол в мг на 100 мл бензина
0,005	23,0
0,010	10,9
0,013	6,1
0,015	1,5

Интересно проследить нарастание фактических смол в очищенном и стабилизованном бензине по вышеописанному методу, т. е. 5% серной кислоты и с последующим прибавлением 0,013% сланцевых фенолов.

В таблице 33 сведены данные, полученные при хранении бензина в стеклянной бутыли на солнечном свете, летом.

Таблица 33.

Через сколько суток взята проба	Содержание смол в мг на 100 мл	Цвет	Через сколько суток взята проба	Содержание смол в мг на 100 мл	Цвет
2	9,8	бесцветн.	91	298,0	бесцветн.
12	8,4	„	101	383,2	„
22	9,3	„	116	499,2	„
32	24,4	„	125	648,0	„
42	68,0	„	138	692,8	„
52	85,2	„	148	736,2	„
62	147,1	„	158	751,1	„
71	178,4	„	168	769,6	„
81	199,2	„	—	—	„

Фактические смолы определялись в фарфоровой чашке, на кипящей водяной бане, при продувании воздухом. Влияние солнечного света оказалось очень активным.

В таблице 34 сведены данные, полученные при хранении того же бензина в оцинкованном бидоне. *)

Таблица 34.

Через сколько суток взята проба	Содержание смол в мг на 100 мл	Цвет	Через сколько суток взята проба	Содержание смол в мг на 100 мл	Цвет
9	1,5	бесцветн.	102	4,0	бесцветн.
34	2,9	„	115	3,9	„
47	2,8	„	124	3,5	„
57	3,9	„	137	3,8	„
67	3,9	„	147	4,0	„
78	3,7	„	157	3,8	„
88	5,7	„	—	—	„

Таким образом, после более чем пятимесячного хранения, содержание смол фактически не изменилось.

В таблице 35 сведены данные, полученные при хранении в резервуаре, сваренном из железа.

Таблица 35.

Через сколько суток взята проба	Содержание смол в мг на 100 мл	Цвет	Через сколько суток взята проба	Содержание смол в мг на 100 мл	Цвет
1	3,6	бесцветн.	47	3,7	бесцветн.
11	5,2	„	60	3,5	„
25	3,8	„	70	3,5	„
38	3,6	„	80	3,8	„

Таким образом, сланцевые фенолы являются сильным ингибитором, стабилизирующим против окисления и смолообразования сланцевый лёгкий бензин. Следует отметить, что к достоинствам данного ингибитора относится его жидкая консистенция, нерастворимость в воде, хорошая растворимость в бензине, и то обстоятельство, что он может быть получен в самом сланцевом производстве, как массовый и дешёвый продукт.

*) Подобная же работа была проведена на эстонском сланцевом бензине П. Когерманом [38]).

В остальном, образец бензина, полученный на заводе путём только что описанной методики, отвечал следующим константам:

Удельный вес при 15° С . . . . . = 0,716.

Фракционный состав по Энглеру:

Начало кипения . . . . . = 50° С

до	60° С	выкипает	2,5%
„	70 „	„	17,5%
„	80 „	„	45,5%
„	90 „	„	69,5%
„	100 „	„	87,5%
„	110 „	„	95,0%
„	120 „	„	97,0%
„	128 „	„	98,5%
Остаток и потери			1,5%

Цвет — бесцветный.

Содержание серы (ламповым методом) — 0,095%.

Прозрачность — полная.

Температура замерзания ниже — 74° С.

Количество фактических смол у образца, хранившегося более 5 месяцев = 4 мг на 100 мл бензина. Потенциальных смол, после окисления бензина в бомбе Рамзая в течение 4 часов оказалось 11 мг на 100 мл бензина. Индукционный период в бомбе Рамзая равняется 6 часам. При кипячении с медной и алюминевой пластинками в течение 3 часов изменения окраски пластинок не наблюдалось. Докторскую пробу — выдерживает. Механические примеси — отсутствуют. Октановое число (моторный метод) = 69.

Н. В. Ершов [21]) подробно исследовал бензин, полученный из смолы гдовских сланцев и определяет его, как бензин олефино-парафинового основания, следующего группового химического состава:

Непредельных	соединений	62,0%
Парафиновых	„	18,6%
Ароматических	„	11,4%
Нафтеновых	„	8,0%

Изучая октановые числа отдельных узких фракций сланцевого бензина, Ершов пришел к выводу, что носителем антидетонационных свойств сланцевого бензина, по физическому составу, являются его лёгкие фракции, а по химическому составу — непредельные углеводороды.

Н. В. Ершов [22]) указывает, что при добавлении продукта Р—9 к сланцевому лёгкому бензину им получено, в одном случае, от прибавки

2 мл на 1 кг бензина — октановое число = 82; а от 3 мл — октановое число = 84, тогда как во втором случае октановые числа были получены соответственно = 76 и 79. Это расхождение он объясняет возможным отрицательным влиянием сернистых соединений на приёмистость бензина к продукту Р—9, хотя последнее сомнительно, так как большинство сернистых соединений не влияет на снижение приёмистости бензинов к ТЭСу, что установлено в работе А. В. Кожевникова и И. Я. Грачева [23]).

Интересно отметить работу Н. В. Ершова и Е. А. Меерзон [24]), в которой авторы дают большой опытный материал по взаимной растворимости сланцевого бензина и этилового спирта при низких температурах. В этой работе установлено, что растворы сланцевого бензина в этиловом спирте стабильнее, нежели аналогичные растворы нефтяных бензинов и не расслаиваются при температурах на 20, а иногда и на 40° С ниже соответствующих критических температур для растворов нефтяных бензинов в этиловом спирте.

2. Автомобильный бензин.

Условия сжигания автомобильного бензина в наземных транспортных машинах позволяют несколько снизить требования к его качеству, по сравнению с лёгкими бензинами.

Тем не менее, кроме основных свойств, т. е. наличия главного количества фракций, легко испаряющихся в карбюрационном устройстве, и при горении в цилиндрах, дающих необходимую теплопроизводительность порядка 11000 кал на кг, автомобильный бензин должен иметь достаточно пусковых фракций, способствующих лёгкому запуску холодного двигателя, особенно в зимнее время. Нежелательно также наличие слишком затянутого конца кипения, так как в этом случае увеличивается количество недогаров, которые через неплотности поршневых колец попадают в картер мотора и разжижают масло, тем самым ухудшая его смазывающую способность и увеличивая износ двигателя.

Бензин должен быть достаточно нейтральным, не коррозирующим металлических деталей двигателя и достаточно безвредным для персонала, обслуживающего моторы. Последнее обстоятельство относится не только к самому бензину, но и к продуктам сгорания, выводимым через выхлопной тракт двигателя в атмосферу.

Выпускаемые в последние годы автомобильные бензины ещё нуждаются в улучшении их пусковых качеств, в особенности желательно

снижение конца кипения с 225° С, до 200° С, при одновременном улучшении степени очистки.

В таблице 36 представлены некоторые данные, характеризующие нормативы, имеющиеся для нефтяного и сланцевого автомобильных бензинов.

Таблица 36.

Константы для автомобильного бензина	Бензин автом. летний ГОСТ 2084—46	Бензин автом. зимний ГОСТ 3254—46		Сланцевый автобензин по нормам ЭССР
		марки 70	марки 60	
Удельный вес, при 20° С, не выше .	—	—	—	0,770
Докторская проба	—	—	—	отрицат.
Фракционный состав:				
Начало кипения, в °С, не выше	—	—	—	75
10 % перегоняется, в °С, не выше .	85	73	—	100
50 % „ „ „ „	150	140	140	—
90 % „ „ „ „	210	190	190	—
95 % „ „ „ „	—	—	—	200
Конец кипения „ „ „	225	200	200	215
Остаток в колбе, в %, не более . .	1,5	1,5	1,5	—
Остаток и потери в %	3	5,5	5,5	—
Октановое число, без этилов. жидк. .	—	—	60	—
При сод. этил. жидк. 1,5 мл/кг октановое число, не менее	—	73	—	—
Упругость паров по Рейду в мм ртутного столба, не более	375	375	600	—
Содержание фактических смол в мгр на 100 мл, не более	10	10	10	—
Содержание серы в %, не более . .	0,15	0,15	0,15	1,0

Как видно из данных таблицы, требования к сланцевому автомобильному бензину, в современном их виде, не очень отличаются от таковых для нефтяного бензина. Сланцевый бензин имеет почти идентичный конец кипения, но в то же время отличается отсутствием нужного количества пусковых, лёгких фракций. Кроме того, в нем допускается большее количество серы.

Практически, на сланцеперегонных заводах, оборудованных генераторными печами, для перегонки горючих сланцев, где смола меньше содержит лёгких фракций, и отсутствует улавливание газового бензина — получение товарного автомобильного бензина не налажено, и обычно получаемое среднее и тяжёлое масло употребляются для изго-

товления мазутов, т. е. котельного топлива и продувочных битумов (из тяжёлых остатков смолы), предназначенных для различного рода покрытий и изоляций. При условии оборудования аппаратурой улавливания газового бензина, производство светлых горючих на подобных заводах также может быть налажено.

На заводах, оборудованных тоннельными печами и вращающимися ретортами, производят автомобильный бензин и моторный керосин, для чего соответствующую, суммарную фракцию сланцевой смолы, лёгкое масло, подвергают очистке. Методика очистки сводится к предварительной обработке лёгкого масла 10-процентным водным раствором NaOH, для удаления веществ фенольного характера. После этого производится обработка сырья серной кислотой удельного веса 1,84, в количестве 2,25% к обрабатываемому сырью. Кислота задаётся в две порции, перемешивается с очищаемым продуктом в специальной мешалке. После отстоя кислого гудрона, последний спускают и в мешалку задают водный раствор натровой щёлочи для нейтрализации остаточной кислотности. После перемешивания со щёлочью, отстаивания последней и её спуска из мешалки, производят так называемый процесс омыления, для разрушения кислых эфиров и полисульфидов, образующихся в очищаемом продукте в результате воздействия серной кослоты на непредельные углеводороды и сернистые соединения сырья. Омыление производится путём пропускания очищаемого продукта через кусковую щёлочь. Эта последняя операция не всегда включалась в схему технологии производства автомобильного сланцевого бензина. Затем следует промывка водой и редестилляция очищенной фракции с перегретым острым паром для получения автомобильного бензина в окончательном виде и с заданным концом кипения.

В целях стабилизации сланцевого автомобильного бензина в последний иногда вводился гидрохинон в качестве ингибитора против смолообразования. Как ингибитор гидрохинон, известен, но обладает отрицательной способностью вымываться из бензина, растворяясь в воде, что на практике имело место при хранении бензина над водной подушкой, на заводе Кивиыли.

Поэтому, в качестве ингибитора желательно прибавление веществ, не растворяющихся в воде, как это описано выше в разделе о сланцевом лёгком бензине.

В результате описанных операций очистки и редестилляции, получается товарный автомобильный бензин, который характеризуется следующими качествами:

Удельный вес при 20° С . . .	0,765—0,770
Разгонка: Начало кипения, в °С	75
Выкипает до 100° С в % . . .	10
„ „ 125° „ „ „ . . .	35
„ „ 150° „ „ „ . . .	60
„ „ 175° „ „ „ . . .	83
„ „ 200° „ „ „ . . .	93
„ „ 225° „ „ „ . . .	98
Остаток и потери	2 %

Из приведённых данных видно, что практически получаемый автомобильный бензин несколько утяжелён по фракционному составу, что видно по затянувшемуся против нормы концу кипения и недостатку „головки". Такой бензин не обладает хорошими моторными качествами, особенно для условий зимней работы, и выпуск его обусловлен отсутствием установки по улавливанию газового бензина. При наличии аппаратуры улавливания газового бензина можно производить компаундирование последнего с соответствующей бензиновой фракцией из лёгкого масла.

В случае получения автомобильного бензина из суммы газового бензина и бензиновой фракции лёгкого масла, качество конечного товарного бензина значительно возрастёт, что видно из приводимых ниже данных.

Удельный вес при 15° С	0,740
Начало кипения в °С	32
Выкипает до 50° С в %	4,4
„ „ 75° „ „ „	19,0
„ „ 100° „ „ „	36,4
„ „ 120° „ „ „	50,4
„ „ 140° „ „ „	64,5
„ „ 160° „ „ „	78,9
„ „ 180° „ „ „	89,2
„ „ 200° „ „ „	96,6
Остаток и потери в %	3,4
Содержание серы в бензине составляет .	0,4—0,5 %
Теплотворная способность высшая .	11 110 кал/кг
„ „ низшая .	10 360 „ „
Элементарный состав: С	85,5 %
Н	13,7 %
О	0,4 %

Интересно отметить, что определение группового химического состава этого бензина показало:

Содержание	непредельных углеводородов	63,3 %
»	парафиновых »	25,7 %
»	нафтеновых »	5,6 %
»	ароматических »	5,4 %

Таким образом, данные группового состава не очень резко отличаются от таковых по определению Н. В. Ершова, приведённых ранее, в разделе о лёгком бензине:

	Непред. в %	Парафин. в %	Сумма в %
Данные лаборатории Кивиыли для автомобильного бензина	63,3	25,7	89,0
Данные Ершова для лёгкого сланцевого бензина	62,0	18,6	80,6

Приведённые цифры позволяют определять сланцевые бензины, как бензины олефино-парафинового основания.

При средних выходах сланцевой смолы из сланца, прошвелёванного в тоннельных печах, определяемых в 17 %, выход автомобильного бензина составляет приблизительно 13 % на смолу, или 2,21 % на технологический сланец.

Существовало много рассуждений о возможности применения сланцевого автомобильного бензина. Противники применения основывались на доводах о лёгкой осмоляемости бензина, резком запахе, о большом содержании сернистых соединений, способных коррозировать детали мотора и т. п. Не вдаваясь в пространные рассуждения, следует отметить, что многолетняя практика применения сланцевого автомобильного бензина вполне себя оправдала, и наиболее веский довод — о сернистой коррозии — может быть, и не следует целиком отрицать, но износ автомобильных моторов по ряду других причин, как правило, наступает значительно ранее, нежели удаётся наблюдать разрушительное действие сернистых соединений, содержащихся в автомобильном бензине.

3. Моторный керосин.

Моторный керосин предназначен в качестве горючего для тракторов и аналогичных стационарных двигателей. Запуск подобных дви-

гателей обычно производят на бензине. В результате этого, значение головных пусковых фракций в моторном керосине, меньше чем у бензинов. Хотя степени сжатия, применяемые в тракторных двигателях, и значительны, но, в силу малого числа оборотов на этих двигателях, позволяют применять горючее не с столь высоким октановым числом, как у бензинов. Однако, при применении горючего с октановым числом в пределах 25—35, часто наблюдается детонация.

Очень важно при производстве данного сорта горючего не затягивать конец кипения, так как в тракторных двигателях наблюдается обильное разжижение смазки недогарами горючего. Содержание горючего в масле наблюдалось до 45%.

В таблице 37 сведены данные по моторным керосинам нефтяного и сланцевого происхождения.

Таблица 37.

Константы	Нормы ЭССР на моторный керосин, сланцевый	Сланцевый моторный керосин Кивиыли 1947 г.	Нефтяной тракторный керосин 1-го сорта. ГОСТ В-1842-46
Удельный вес, при 20° С, не более .	0,850	0,850	—
Октановое число, не менее	0,855	—	40
Начало кипения, в °С, не выше . .	180	180	—
Отгоняется до 200° С, в %	10	8	10
„ „ 225° „ „ „ „	—	45	—
„ „ 250° „ „ „ „	—	87	—
„ „ 270° „ „ „ „	—	—	80
„ „ 275° „ „ „ „	—	95	—
„ „ 300° „ „ „ „	—	—	98
Конец кипения, в °С	280	280	—
Т-ра всп. по АП., в °С	28	—	—
Фактических смол, в мг на 100 мл не более	—	—	40

Как видно из данных таблицы 37, фракционный состав сланцевого моторного керосина выгодно отличается от тракторного керосина нефтяного происхождения.

Технология получения сланцевого моторного керосина не представляет особого интереса, так как он получается по описанному выше методу для автомобильного бензина и отделяется от него только в последней операции, т. е. при редестилляции с водяным паром. Выход моторного керосина, в пересчёте на смолу тоннельной печи, составляет около 3%.

4. Дизельное топливо.

Общее состояние требований к дизельному топливу с каждым годом усложняется, соответственно усложнению условий сгорания в новых конструкциях высокооборотных дизелей.

Топливо должно обладать хорошей теплопроизводительностью не только на единицу веса, но и на единицу объёма задаваемого насосом в камеру сгорания двигателя. Оно также должно обладать свойством лёгкого запуска, бездымностью выхлопа и наименьшей способностью оставлять отложения нагаров на внутренних поверхностях камеры сжатия, поршне и в выхлопном тракте. Условия сгорания усложняются тем, что хотя в дизеле применяются степени сжатия, значительно превышающие таковые для бензиновых двигателей, всё же топливо не всегда имеет возможность успеть нормально сгореть в отводимый для этого, очень незначительный, отрезок времени. При большом числе оборотов в минуту, когда для одного оборота вала отводится не более 0,04—0,05 долей секунды, время, за которое топливо должно, под действием насоса, войти в объём сжатого воздуха камеры сгорания, в достаточной мере испариться и самовоспламениться, представляет собой ещё более малую величину, составляющую не более 0,002 доли секунды. Отсюда, основным требованием к современному дизельному топливу предъявляется его способность самовоспламеняться при подаче в камеру сгорания, без промедления, так как затянутое время от момента впрыска до момента самовоспламенения, или так называемый период задержки самовоспламенения (период индукции) вызывает накопление единовременно всего заданного объёма горючего в камере сгорания, которое должно сгореть в ещё меньшую долю времени, вызывая чрезмерную скорость нарастания давлений, жёсткость работы, удары, т. е. то, что принято называть детонационным режимом.

Таким образом, антидетонационная способность, определяемая возможно меньшим периодом задержки самовоспламенения, и является главным требованием к современному дизельному топливу.

Эти свойства топлива главным образом зависят от химического строения и свойств составляющих его компонентов. К настоящему времени изучены свойства самовоспламенения многих индивидуальных углеводородов. Известно, что наименьшим индукционным периодом обладают парафиновые углеводороды с нормальной цепью, наличие одной боковой цепи несколько улучшает это свойство, но дальнейшее разветвление структуры резко повышает индукционный период. Разветвлённые диолефины, изопарафины и ароматические углеводороды

обладают самым высоким индукционным периодом, а нафтены занимают промежуточное положение. Наличие одной двойной связи в молекуле алифатических углеводородов несколько снижает индукционный период.

Характерно отметить, что в итоге современных представлений требования к химическим свойствам углеводородов, составляющих горючее для дизелей, должны быть как бы негативными по отношению к таковым для горючего бензиновых двигателей.

Интересно представить сводку факторов, влияющих на детонацию в двигателях, (по Швейцеру)[25])

Таблица 38.

Наименование фактора		Изменения детонации в дизельмоторе	Изменения детонации в корбюраторном двигателе
Степень сжатия	низкая	усиливается	уменьшается
	высокая	уменьшается	усиливается
Т-ра всасываемого воздуха .	низкая	усиливается	уменьшается
	высокая	уменьшается	усиливается
Т-ра головки цилиндра . . .	низкая	усиливается	уменьшается
	высокая	уменьшается	усиливается
Плотность всасываемого воздуха			
	малая (дросселирование)	усиливается	уменьшается
	высокая (наддув)	уменьшается	усиливается
Момент впрыска, или соответственно,			
опережение зажигания	ранний	усиливается	усиливается
	поздний	уменьшается	уменьшается

Детонационные свойства дизельных топлив принято измерять в так называемых цетановых числах различными методами, — обычно, на одноцилиндровом экспериментальном моторе ВОКЕШ со специальной дизельной головкой. Принято считать цетановое число цетана ($C_{16}H_{34}$; н-гексадекан) за 100, а второго компонента смеси α-метильнафталина ($C_{11}H_{10}$) за ноль. Часто встречается оценка дизельных топлив в цетеновых числах. Цетановое число можно перевести в цетеновое, умножив его значение на коефициент = 1,143. В случае перевода цетеновых чисел в цетановые, в качестве сомножителя надлежит брать обратную величину, т. е. $1:1{,}143=0{,}875$.

Для представления о порядке встречающихся значений цетановых чисел приводим данные для некоторых нефтяных топлив по Мелькумову[26]).

Таблица 39.

Наименование образца	Т-ра самовоспламенения по Иенчу, в °С.	Цетановое число (вычислено из цетенового)
Соляровое масло	248	56,4
Парафиновый дестиллат .	250	52,1
Бибиэйбатский газойль .	253	52,9
Сураханский газойль . .	256	51,1
Бинагадинский газойль .	262	39,4

В перспективе ближайших лет было бы желательно достичь получения дизельного топлива с цетановым числом около 70.

Отдавая должное внимание качеству стукоустойчивости дизельных топлив, необходимо всегда помнить, что с возрастанием быстроходности дизелей, в неменьшей мере, чем требование к цетановому числу, возрастает потребность в умелом подборе фракционного состава дизельного топлива. Несомненно, что для уменьшения индукционного периода — задержки самовоспламенения, необходимо создать топливо, способное быстро испаряться при впрыске в двигатель и тем самым, создавать наиболее благоприятные условия самовоспламенения. Это же свойство, присущее дизельному топливу облегчённого состава, будет способствовать, уменьшению нагарообразования и облегчению запуска холодного двигателя.

Сортамент топлив для дизелей было бы желательно расширить и уточнить по отдельным константам.

В таблицу 40 сведены основные нормативы, имеющиеся в настоящее время для дизельных топлив.

Сланцевое дизельное топливо является продуктом дестиллатным, очищенным 10—процентным водным раствором NaOH от фенолов и других веществ кислого характера и промытым водой после процедуры дефеноляции.

Выход сланцевого дизельного топлива определяется приблизительно в 15 %, считая на смолу тоннельной печи.

С. Семенов,[20] приводит показатели очистки путей дефеноляции водным раствором NaOH крепостью от 10 до 14%. Сырая фракция для получения дизельного топлива имела следующую характеристику:

Удельный вес . . . . . 0,94—0,97.

Таблица 40.

Константы		Нефтяное		Сланцевое		
	Диз. топливо авиац. ВТУ-161-44.	Соляровое масло ОСТ 1666-42 г.	Диз. топливо автотракт. ГОСТ 305-42 г.	Диз. топливо з-да Кивиыли-47 г.	Диз. топливо по норм. ЭССР	Судовое диз. топливо США спец. № 702 от 15-2-44 г.
Удельный вес, при 20° С, не более . .	0,825—0,855	—	0,875	0,900	0,863	—
Т-ра всп. по МП, в °С не ниже	28	Бр. 125	65	55	55	65
Т-ра заст. в °С не выше	—55	—20	—10л—35з	—	—	—18
Серы в % не более .	0,2	0,2	0,2*)	1,5	—	1,0
Растворимых в NaOH %	—	—	—	нет	нет	—
Мех. примесей % не более	отс.	отс.	отс.	0,08	—	0,05
Воды в % не более .	отс.	следы	отс.	0,5	—	0,05
Фракционный состав:						
Начало кипения в °С	—	—	—	—	184	—
выкипает до 200° С в %	5	—	—	—	3,0	
„ „ 225 „ „	—	—	—	—	12,0	
„ „ 250 „ „	—	—	—	30,0	37,5	
„ „ 275 „ „	—	—	—	—	72,5	
„ „ 300 „ „	—	—	50,0	90,0	92,0	
„ „ 305 „ „	90,0	—	—	—	—	—
„ „ 325 „ „	—	—	—	—	95,5	—
„ „ 340 „ „	97,0	—	—	—	—	—
„ „ 350 „ „	—	—	85,0	—	—	—
„ „ 357 „ „	—	—	—	—	—	90,0
Вязкость при 20° С, в °Е	1,20—1,75	—	1,4—1,7	—	1,3	—
„ „ 38 „ „	—	—	—	—	—	1,12—1,42
„ „ 50 „ „	1,15—1,5	—	—	—	—	—
Дизельный индекс**) не менее	45	—	—	—	—	53
Цетановое чнсло не менее	40	—	—	—	—	50

* Допускается сдача дизельного автотракторного „Л“, вырабатываемого из сернистых нефтей, с вязкостью при 20° С в пределах 1,2—1,7° Е и с содержанием серы не более 1,9 %.

** Дизельный индекс вычисляется по формуле: $Д = \frac{А \cdot 1{,}8 + 32\ (\alpha)\ 141{,}5 - 131{,}5}{100}$

где: А = анилиновая точка равных объёмов в °С, определённая по ОСТу 17872 М. И 20к—40; α = уд. вес при 15/15° С.

Расход натровой щёлочи составил 3—4% от веса очищаемой фракции, считая на твёрдый каустик. Потери при очистке в виде ухода в щёлочь представлены в таблице 41.

Таблица 41.

№ пп	Количество литров сырья, взятого на очистку	Количество продукта после очистки в литрах	Уход в щёлочь, в литрах	Уход в щёлочь, в %
1	6872	5026	1846	26,8
2	8605	6731	1874	21,8
3	8733	6587	2146	25,0
4	8094	6050	2044	25,4
				Среднее 24,7

Автор подчёркивает, что данные ухода в щёлочь несколько занижены и получены в результате применения горячего отстоя очищенной фракции от щёлочи. По его данным, потери составляют 28,5%, а количество собственно кислых соединений равно 26,6%. В процессе очистки не удавалось удалить все кислые части и их остаток обычно составлял около 1%. В результате было получено дизельное топливо с характеристикой, представленной в таблице 42.

Таблица 42.

	I партия	II партия	III партия	IV партия
Удельный вес	0,8977	0,891	0,901	0,8921
Т-ра всп. в° С	100	100,5	100,5	100
Вязкость при 20° С, в° Е . . .	1,33	1,31	1,38	1,40
„ „ 50° „ „ . . .	1,12	1,08	1,11	1,14
Цетеновое число	45	45	45	εкр = 10,35
Т-ра заст., в° С	—20	—18	ок.—35	—
Фракционный состав:				
Начало кипения в° С	225	225	223	222
Выкипает 325° С в %	98,0	95,5	94,0	97,0
Конец кипения в° С	330,0	340,0	332,0	335,0
Серы в %	0,85	0,90	0,92	0,91
Фенолов в %	0,0	1,6	0,95	1,0
Асфальтенов в %	0,1	0,1	—	0,13
Минер. кислот и щёлочей . .	отсутств.	отс.	отс.	сл. щёл.
Механических примесей в % .	—	отс.	отс.	отс.
Воды по Д/С, в %	—	0,2	0,2	0,1

Из таблицы 40 видно, что фракционный состав сланцевого дизельного топлива достаточно хорош и скорее приближается к нормам для нефтяного тракторного керосина (ГОСТ В-1842-42), показанным в таблице 37. Но ряд других показателей было бы желательно улучшить. Известно, что фенолы, которых в исходной дизельной фракции сланцевой смолы содержится около 20%, являются недоброкачественным компонентом горючего, в результате лёгкой способности к коксованию при воздействии высоких температур. Нарастание нагаров и кокса на поршне, кольцах, внутри камеры сгорания и на клапанах — явление сугубо нежелательное. В нормах на сланцевое дизельное топливо предусмотрено отсутствие „растворяющихся в NaOH". Эту константу желательно оставить, но следует уточнить условия испытания, так как чем крепче раствор NaOH, тем более он будет растворять в себе не только кислые компоненты сланцевой смолы, но и увлекать нейтральные углеводороды. С другой стороны, желательно сохранить такую концентрацию NaOH, чтобы она была достаточной для определения минимальных количеств оставшихся кислых частей.

Необходимо ввести обязательное определение органической кислотности дизельного топлива. Эта величина важна при определении влияния органических кислот на качество смазочного масла при разжижении последнего недогарами горючего.

Желательно продолжить работы по изысканию методов очистки, позволяющих дальнейшее снижение содержания серы.

Наконец, следует иметь в виду, что допускаемая температура вспышки, до 55° С, не везде приемлема с точки зрения существующих противопожарных правил и при таковом её значении ограничивает круг применения дизельного топлива, делая его недоступным для ряда дизельных установок, где противопожарные правила строго соблюдаются.

На сланцевом дизельном топливе тех качеств, которые указаны в таблице 44, были проведены моторные испытания на двигателях: 1) Рустон и Хорнсбай 8,0 л. с. и 500 об мин; 2) Рустон и Хорнсбай 7,5 л. с. и 1000 об/мин и 3) Дейц-10 л. с. и 1000 об/мин. При испытаниях для высоковязких топлив пришлось создать подогрев, а также регулировать насосы.

Расход топлива в среднем на л. с. в час составил:

Дизельнафта завода Кохтла Ярве	220,0 гр
Сырое топливо завода Кохтла Ярве	228,5 „

Тяжёлая дизельнафта завода Кохтла . . . . 235,5 „
Дизельная нафта завода Силламяэ . . . . . 227,0 „
Лёгкое топливо завода Кивиыли . . . . . 225,0 „

Таблица 43.

Завод и марка топлива / Константы	Кохтла-Ярве		Лёгкое топливо зав. Кивиыли	Тяжёлая дизельная нафта зав. Кохтла	Дизельная нафта зав. Силламяэ
	Дизельная нефть	Сырое топливо			
Начало кипения° С	237	175	226	250	208
Выкипает в % при т-ре:					
10	262	236	254	274	238
20	268	272	262	281	250
30	272	306	267	287	260
40	277	335	274	292	271
50	282	350	280	300	284
60	287	—	289	307	297
70	293	—	300	317	318
80	309	—	318	331	345
90	325	—	343	350	350 84%
95	350	—	346	355	—
Вязкость по Е при 20°	1,92	35,9	2,32	3,39	2,05
„ „ „ „ 38°	1,45	9,5	1,56	192	1,50
„ „ „ „ 50	1,29	5,6	1,36	1,56	1,33
„ „ „ „ 75	1,13	2,0	1,15	1,23	1,13
„ „ „ „ 99	1,05	1,0	1,04	1,10	1,05

В 1939—1940 гг. сланцевое дизельное топливо применялось всем омнибусным парком г. Таллина, оборудованным дизелями Büssing Nag типов LД-5 и LД-6.

Первый мощностью 80 Л. С. и 2000 об/мин; второй — 95 Л. С. и 2000 об/мин. Был осуществлён предварительный подогрев топлива. Практика показала, что запуск на сланцевом топливе затруднителен. Засорение фильтров и риски на поверхности деталей насосов имели место чаще, нежели при нефтяном дизельном топливе. Нагарообразование в цилиндре больше. Коррозии деталей мотора от присутствия сернистых соединений практически не замечено. Износ моторов несколько велик. Так, пробег до ремонта на нефтяном дизельном топливе составлял приблизительно 12 000 км, а на сланцевом — после 8000—9000 км необходимо было ремонтировать насосы.

Кроме описанного выше дизельного топлива заводского изготовления, в 1938 году Н. В. Ершовым и Е. Е. Феофиловым (обра-

зец гидрирования) были изготовлены, а затем испытаны на одном цилиндре дизеля 38-ВК-1 под руководством А. М. Смирнова 6 образцов дизельного топлива из сланцевой смолы, приготовленных различными методами.

Таблица 44.

Константы \ Образцы	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	Нефтян. соляр
Удельный вес при 15° С	0,873	0,902	0,898	0,893	0,905	0,933	0,902
Вязкость по Энглеру при 20° С	1,41	1,54	1,63	1,39	1,53	2,18	3,79
„ „ „ „ 50 „	1,17	1,20	1,28	1,14	1,22	1,38	1,70
Цетеновое число по шкале ВНИГИ	65	47	52,5	45	42	—	—
Крит. степ. сжатия по ВОКЕШу ВНИГИ	8,45	9,85	9,4	10,0	10,35	14,2*)	—
Фракционный состав:							
Начало кипения, в °С	222	237	238	227	230	233	264
Выкипает до 250° С в %	17	7	3	30	16	3	—
„ „ 275° „ „	60	45	30	71	52	23	—
„ „ 300° „ „	85	75	65	91	76	54	6
„ „ 325° „ „	95	90	86	98	88	77	35
„ „ 350° „ „	98	96	96	99 **)	97	89	65
Теплотворная способность, высшая	10550	10520	10500	10390	10380	10130	10760
Т-ра всп. по МП. в °С	104	106	107	105	103	108	138
„ „ „ Бр. „	116	115	120	111	113	123	160
Серы (по бомбе) в %	0,63	0,29	0,85	0,89	0,89	0,80	0,15
Золы (в профильтрованных пробах)	00016	00016	00012	00010	00015	00021	0008
Механических примесей в %	0,074	0,085	0,09	0,03	0,021	0,044	нет
Минеральных кислот и щёлочей	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет
Содержание воды в %	нет	нет	0,05	0,5	0,15	0,8	нет

По данным А. М. Смирнова[27]), эти образцы состояли:

№ 1 — Смесь 80% сланцевого дизельного топлива (изготовления 1937 г.) + 20% синтина;

№ 2 — гидрированное сланцевое дизельное топливо;

№ 3 — сланцевое дизельное топливо, полученное селективной очисткой фурфуролом;

№ 4 — сланцевое дизельное топливо, обезфеноленное, фракция 225—325° С;

*) Определено на двигателе ВОКЕШ ЦНИИВТа.

**) 99 % выкипало при 342° С.

№ 5 — образец, аналогичный образцу № 4, но содержащий 12% фракций, выкипающих выше 325° С;

№ 6 — образец, забракованный при испытаниях в 1937 г. Кроме того, на двигателе был испытан образец нефтяного соляра.

Испытания вышеперечисленных топлив были кратковременными, — от 7 до 9 часов на каждом образце. Только образец № 4 испытывался 19 часов.

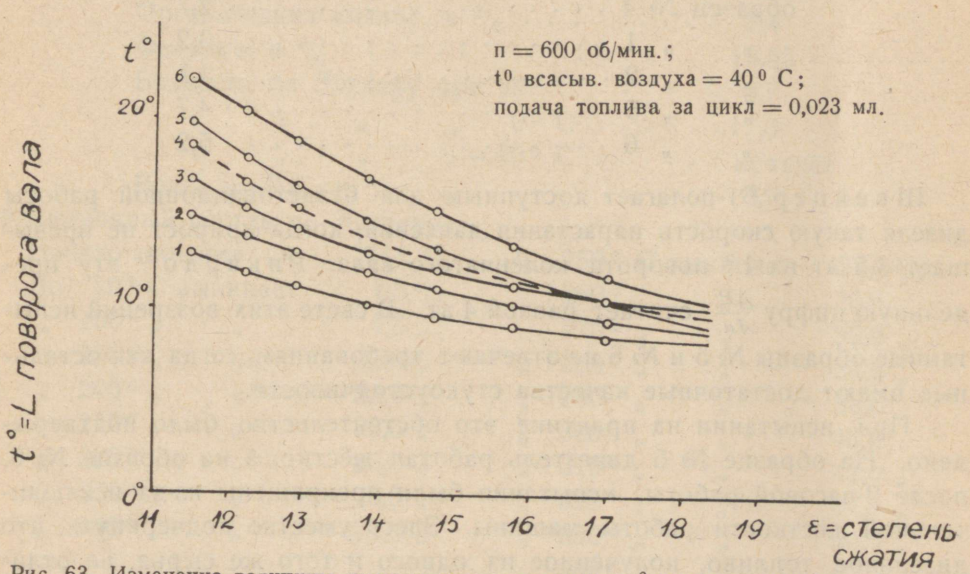


Рис. 63. Изменение величины индукционного периода в ⁰ поворота кривошипа, в зависимости от изменения степени сжатия, на установке ВОКЕШа.

Дизель 38-ВК-1 представлял собой экспериментальный блок от двигателя 38-В-8. Нагружался генератором постоянного тока через реостат. Основные данные двигателя следующие:

Эффективная мощность (считая на 8-цилиндровый двигатель) при 600 об/мин = 685 л·с. Число оборотов, наибольшее . . . . 600 об/мин

Степень сжатия 14,15

Диаметр цилиндра . . . . . 280 мм

Ход поршня . . . . . 380 мм

Испытания показали, что, за исключением образца № 6, на котором двигатель запускался очень трудно, для всех других образцов запуск не отличался от такового на нефтяном соляре. По величине индукционного периода образцы показали себя на двигателе в том же порядке, как и на приводимом выше рис. 63, выполненном И. И. Макаровым по данным испытаиия на ВОКЕШе ЦНИИВТа. По скорости

нарастания давления в двигателе, величина которой определяет степень жёсткости работы двигателя, образец № 4 показал себя лучше образца № 2, для остальных же образцов порядок остается таким же как по индукционному периоду. Для мощностей от 30 до 40 л. с. абсолютная величина скорости нарастания давления $\left(\frac{\Delta P}{\Delta \alpha}\right)$ равнялась:

соляр нефтяной	2,7
образец № 4	2,7
„ „ 1	3,2
„ „ 2	3,7
„ „ 5	4,7
„ „ 6	5,2

Швейцер [28]) полагает доступным для бездетонационной работы дизеля такую скорость нарастания давления, когда прирост не превышает 3,5 ат на 1° поворота коленчатого вала. Рикардо [29] эту предельную цифру $\frac{\Delta P}{\Delta \alpha}$ считает равной 4 ат. В свете этих воззрений испытанные образцы № 5 и № 6 не отвечают требованиям, тогда как остальные имеют достаточные качества стукоустойчивости.

При испытании на практике это обстоятельство было подтверждено. На образце № 5 двигатель работал жёстко, а на образце № 6, после 2-часовой работы, испытания были прекращены из-за исключительной жёсткости работы машины. Здесь уместно подчеркнуть, что дизельное топливо, полученное из одного и того же сырья, но отличающееся, главным образом, фракционным составом (как образцы № 5 и № 4) обеспечивает более мягкий режим, если конец кипения топлива не слишком утяжелён.

Сгорание образца № 3, по оценке на слух, было нормально, и никаких отличий от сгорания соляра или образцов № 1, 2 и 4 не отмечено.

Максимальные давления вспышки для образцов № 1, 2 и 4 не превышали 60 ат, при таковом для соляра 55—56 ат; образцы № 5 и 6 показали давление вспышки до 66 ат, что является нежелательным.

Эти основные испытания А. М. Смирнова вызвали последующую серию испытаний, уточняющих отдельные положения. Заслуга Н. В. Ершова, изготовлявшего образцы, и А. М. Смирнова, их испытывавшего, состоит в том, что впервые был дан настолько глубокий анализ физико-химических и моторных качеств дизельного топлива из современных смол швелевания, что это позволило поставить сланцевые дизельные топлива рядом с нефтяными для реального их сравнения и дальнейшего улучшения качеств сланцевых топлив.

Моторным испытаниям предшествовала тщательная работа исследователей. В 1938 г. Н. В. Ершовым, при руководящем участии Н. И. Зеленина [30]), проведено глубокое исследование моторных качеств дизельной фракции сланцевой смолы, данные которого приводятся ниже. Ими была применена смола гдовских сланцев, полученная из тоннельной печи. Её основные данные следующие:

Удельный вес при 15° С 0,9569
Органических кислот, в % 2,4
Фенолов, в % 19,55
Вязкость по Энглеру при 20° С 3,7
„ „ „ „ 0° С 17,3
„ „ „ „ —10° С . . . . . не течёт
Воды по Д/С, в % 0,9

Фракционный состав по Энглеру:

Начало кипения	74° С	До 250° С выкипает .	29,5 %
До 80° С выкипает . .	1,5 %	„ 260° „ „	30,5 „
„ 100° „ „	4,5 „	„ 270° „ „	32,5 „
„ 150° „ „	13,0 „	„ 280° „ „	34,0 „
„ 200° „ „	22,0 „	„ 290° „ „	38,0 „
„ 210° „ „	23,5 „	„ 300° „ „	40,5 „
„ 220° „ „	25,0 „	„ 310° „ „	42,0 „
„ 230° „ „	26,5 „	„ 320° „ „	44,5 „
„ 240° „ „	28,0 „	„ 350° „ „	50,0 „
		„ 365° „ „	67,0 „

Детонационные качества узких фракций сланцевого дизельного топлива, полученных из вышеописанной смолы, представлены в таблице 45. Цетеновые числа пересчитаны из индукционных периодов, определённых в бомбе Неймана.

Таблица 45.

Пределы кипения фракции, в °С	Индукционный период в миллисекундах	Цетеновое число по бомбе	Пределы кипения фракции, в °С	Индукционный период в миллисекундах	Цетеновое число по бомбе
200—210	7,1	32	280—290	7,2	31
210—220	7,0	32	290—300	7,5	30
220—230	7,9	27	300—310	6,8	34
230—240	6,8	34	310—320	8,8	24
240—250	6,3	38	320—330	8,1	26
250—260	7,0	32	330—340	7,9	27
260—270	6,8	34	340—350	9,0	23
270—280	6,2	38			

Детонационные свойства образцов сланцевого дизельного топлива с различным фракционным составом приводятся в таблице 46.

Таблица 46.

№ образца	Пределы кипения образца в °С	Критическая степень сжатия ε кр.	Цетеновое число
1	225—325	10,00	45
2	225—350	10,35	42
4	250—350	12,30	32
3	325—350	13,00	29

Хотя и не очень резко, но фракционный состав сказывается на изменениях детонационной стойкости дизельных топлив. Фракции, выкипающие выше 310° С, имеют цетеновые числа значительно ниже предыдущих. Очевидно, что в этом и заключается причина неудовлетворительной работы образцов № 5 и 6 на испытаниях в дизеле 38-ВК-1, приводимых выше.

Ещё более заметно сказывается характер химического строения веществ, составляющих сланцевое дизельное топливо, что видно из данных таблицы 48 тех же авторов, последовательно извлекавших отдельные группы соединений из исходного дизельного топлива и определявших цетеновые числа остатка. Органические кислоты извлекались 5% раствором соды, фенолы—10 процентным раствором едкого натра, нейтральные кислородные соединения—насыщенным раствором хлорного железа в соляной кислоте, непредельные и ароматические—смесью Катвинкеля. При этом были получены следующие данные:

Таблица 47.

Наименование образца	Групповой состав					Удельный вес при 15° С	Анилиновая точка в °С	Критическая степень сжатия	Цетеновое число по ВОКЕШу ЦИАТИ-Ма 600 об/мин
	Органических кислот	Фенолов	Нейтр. кислородн. соед.	Непредельных и ароматических	Парафинов и нафталинов				
Исходная фр. 250—350° С.	3,5	6,5	21,0	47,0	22,0	0,945	27	11,90	25
После удаления орг. кислот	—	6,7	21,7	48,5	22,7	0,950	20	11,85	25
После удаления фенолов	—	—	23,2	32,6	24,2	0,916	18	9,70	40
После удаления нейтр. кислородных соед. . .	—	—	—	58,1	31,9	0,916	17	11,25	30
После удаления непред. и ароматических соедин.	—	—	—	—	100	0,884	43	8,60	53

Как видно из данных таблицы, носителями лучших антидетонационных свойств сланцевых дизельных топлив являются парафиновые и нафтеновые углеводороды, а также нейтральные кислородные соединения.

В 1939 году Г. А. Морозовым [31]), под руководством А. М. Смирнова, была закончена работа по длительным, двухсотчасовым испытаниям сланцевого дизельного топлива на двигателе 38-ВК-2. Испытания

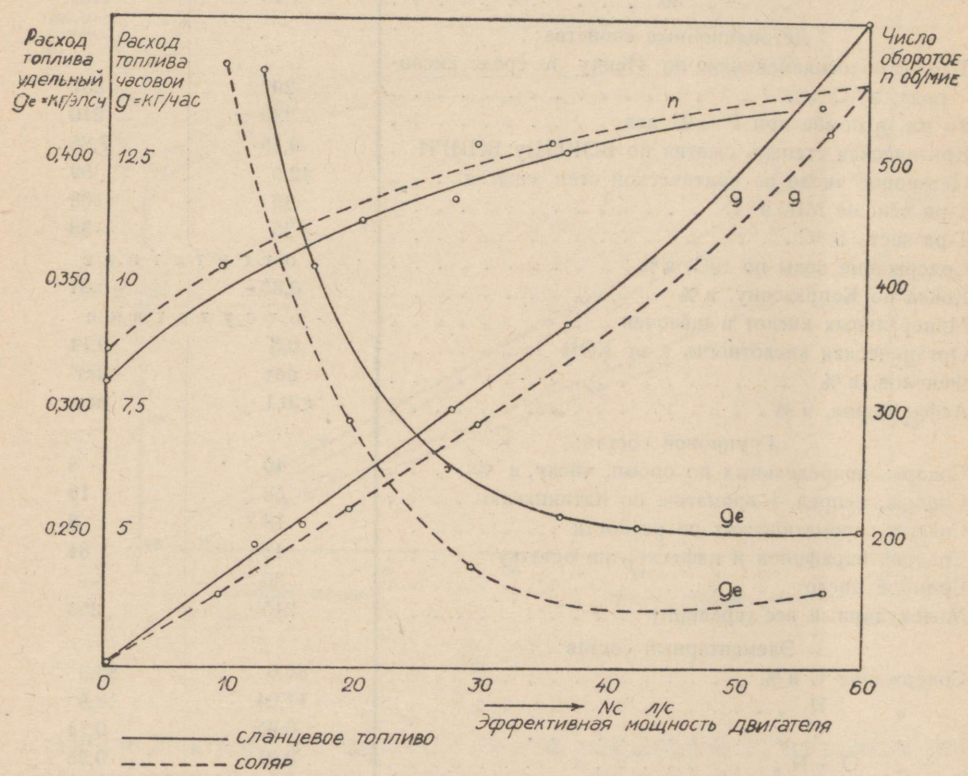


Рис. 64. Зависимость расхода топлива от числа оборотов и мощности двигателя.

имели целью проверку возможности длительной работы двигателя на сланцевом дизельном топливе, изготовленном из смолы гдовских сланцев, путём обесфеноливания фракции 225—325° С, т. е. аналогичного ранее испытанному А. М. Смирновым образцу № 4, и сравнить работу двигателя с таковой на нефтяном соляре. Полная характеристика этих топлив приводится в таблице 48.

Данные, характеризующие двигатель, представлены выше на стр. 159.

Таблица 48.

Константы	Сланцевое дизельное топливо	Нефтяной соляр
Удельный вес при 20° С	0,894	0,884
Вязкость по Энглеру при 20° С	1,43	2,44
„ „ „ „ 50 „	1,15	1,42
Детонационные свойства:		
Т-ра самовоспламенения по Иенчу в среде кислорода, в° С	297	257
То же, в бомбе при Р = 27 ата	230	210
Критическая степень сжатия по ВОКЕШу ВНИГИ	9,15	7,85
Цетеновое число по критической степ. сжатия	42,5	59
Т-ра всп. по МП, в° С	96	108
Т-ра заст., в °С	—25	—38
Содержание воды по Д/С, в %	отсутствие	
Кокса по Конрадсону, в %	0,35	0,01
Минеральных кислот и щёлочей	отсутствие	
Органическая кислотность в мг КОН	0,3	0,14
Фенолов, в %	нет	нет
Асфальтенов, в %	<0,1	нет
Групповой состав:		
Содерж. непредельных по бромн. числу, в %	40	8
Содерж. непред. + ароматич. по Катвинкелю	58	16
Содерж. ароматических по разности	18	8
Содерж. парафинов и нафтенов по остатку	42	84
Бромное число	30	—
Молекулярный вес (средний)	215	253
Элементарный состав:		
Содержание С в %	86,0	86,8
„ Н „	12,04	12,8
„ S „	0,95	0,14
„ O + N „	0,01	0,25
„ А „	0,00	0,01
Теплотворная способность Q_B^C кал/кг	10425	10870
Теплотворная способность Q_H^P кал/кг	9775	10180
Фракционный состав:		
Начало кипения, в° С	226	241
Выкипает до 250° С, в %	30	—
„ „ 275 „ „	—	8
„ „ 300 „ „	91	26
„ „ 325 „ „	99	50
„ „ 350 „ „	—	75
Конец кипения в° С	330	не опр.
Запах	резкий	нефтяной.

Угол опережения впрыска был отрегулирован на 22,5°. Затяжка пружины иглы форсунки составляла 180 кг/см². За 200 часов испытания проведены режимы: по оборотам — от 330 до 550 об/мин и по мощности от холостого хода до 60 э. л. с.

Авторы указывают, что работа двигателя на сланцевом топливе протекала вполне нормально. P_z (давление вспышки) максимально

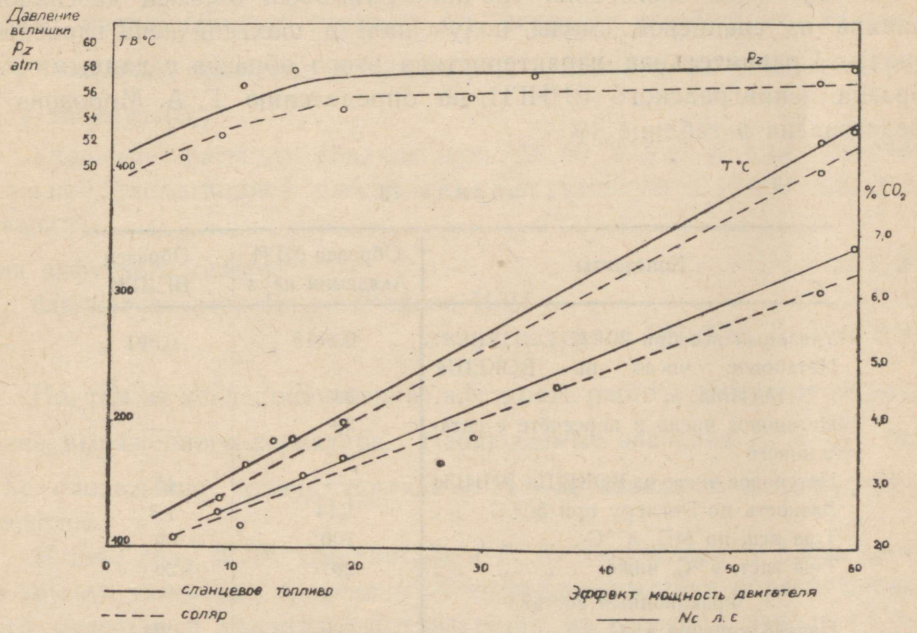


Рис. 65.

достигало 58 кг/см² и лишь на 1—2 атм. превышало P_z на соляре, при соответствующем режиме. Стук при работе на сланцевом топливе незначительно отличался от стука на соляре, звон клапанов отсутствовал, увеличенная дымность выхлопа не наблюдалась.

Зависимость расходов топлива от числа оборотов и мощности представлены на рис. 64.

После двухсотчасового испытания двигатель осматривался и авторы пришли к заключению, что количество нагара несколько превышает нагар от сжигания соляра. Никаких следов коррозии на деталях двигателя не обнаружено. Износ верхнего поршневого кольца за 200 часов составил 0,57%, тогда как на соляре замеренный износ за 80 часов составил 0,3%. Можно считать, что износ лежит в допустимых пределах.

На рис. 65 представлена зависимость мощности, давлений вспышки, температуры газов на выхлопе и содержание в них CO_2.

Проведённое испытание показало возможность применения сланцевых топлив вышеуказанного изготовления, для длительной работы на тихоходных дизелях.

В том же 1939 году Институт горючих ископаемых (ИГИ) Академии наук СССР изготовил 100-килограммовый образец дизельного топлива из сланцевой смолы, полученной в шахтной печи гдовского завода. Сравнительная характеристика этого образца с данными для образца ленинградского ВНИГИ, по определению Г. А. Морозова[32]), представлена в таблице 49.

Таблица 49.

Константы	Образец ИГИ Академии наук	Образец ВНИГИ
Удельный вес при 20° С	0,8915	0,894
Цетановое число на ВОКЕШе ЦИАТИМа	34	—
Цетеновое число в пересчёте с цетанового	39	—
Цетеновое число на ВОКЕШе ВНИГИ	—	45
Вязкость по Энглеру при 50° С . .	1,14	1,3
Т-ра всп. по МП, в °С	100	99
Т-ра заст. в °С, ниже	20	20
Фракционный состав:		
Начало кипения в° С	220	225
Выкипает до 250° С, в %	27	30
„ „ 300 „ „	80	91
„ „ 325 „ „	93	99
Остаток выше 325° С, в %	7	1
Серы в %	0,78	0,95
Фенолов и органических кислот . .	отс.	отс.
Асфальтенов, в % менее	0,1	0,1
Минеральных кислот и щёлочей . .	отс.	отс.
Механических примесей, в % менее .	0,01	0,005
Теплотворная способность $Q^c_в$ кал кг .	10416	10420

Этот образец, в том же году был испытан Морозовым, Шустером и др.[33]) на двигателе 38-ВК-2 для сравнения с результатами только что описанного нами двухсотчасового испытания образца сланцевого топлива ленинградского ВНИГИ. Всего проработано на двигателе 6 часов на нагрузках в 1/4, 1/2, 3/4 мощности и на полную мощность.

Число оборотов двигателя максимальное = 550 об/мин, при полной нагрузке на двигателе $N_e = 65$ э. л. с. Степень сжатия = 14,5. Затяжка пружины иглы форсунки = 180 кг/см^2.

Работа проведена при двух углах опережения впрыска: 14 и 18°. При этом оказалось, что при угле 18° работа двигателя протекала более жёстко. Авторы отмечают, что оба сланцевых топлива, по своим моторным качествам, несколько уступают соляру по основным показателям: индукционному периоду (τ), скорости нарастания давления $\left(\frac{\Delta P}{\Delta \alpha}\right)$, значению давления вспышки (P_z), и наконец, по удельному расходу топлива (G_e)

Удельные расходы топлива, при N_e 60 э. л. с. и при пересчёте реальной теплотворной способности на условную в 10 000 кал/кг составили:

Для нефтяного соляра . . . . . = 0,258
„ сланцевого дизельного топлива ИГИ . . . . . = 0,273
„ „ „ „ ленинградского ВНИГИ . . = 0,293

Но, тем не менее, повышенная жёсткость работы двигателя не носит резко выраженного характера. Наблюдаемые значения P_z и $\frac{\Delta P}{\Delta \alpha}$ (при угле опережения подачи топлива = 14°) не выходили из допустимых пределов.

В 1940 году А. М. Смирновым и Г. А. Морозовым[34]) были вновь, на том же двигателе, проведены 20-часовые испытания образца сланцевого дизельного топлива, изготовленного на гдовском заводе. Сравнительная характеристика этого образца с образцом ленинградского ВНИГИ и нефтяным соляром дана в таблице 50.

Авторы отмечают, что кратковременные испытания на двигателе 38-ВК-2 показали, что работа двигателя на сланцевом топливе гдовского завода протекает удовлетворительно. Удельный расход сланцевого топлива превышает расход нефтяного соляра не более чем на 5 г/л. с. ч. Давление вспышки не превышает допустимой для данного двигателя величины 60 кг/см^2. Несколько большая скорость нарастания давления, наблюдавшаяся и при ранее проведённых испытаниях сланцевого топлива, не носит резко выраженного характера.

В 1941 г. Д. Н. Дьяковым и Н. С. Ждановским[35]) ещё раз было подвергнуто испытанию сланцевое дизельное топливо гдовского завода, как таковое, и с примесью 25% нефтяного соляра. Для сравнения одновременно проведена работа на нефтяном дизельном топливе.

Таблица 50.

Константы	Сланцевое диз. топливо гдовского з-да (шахтная печь)	Сланцевое диз. топливо ВНИГИ 1939 г. (тон. печь)	Нефтяной соляр
Удельный вес, при 20° С	0,904	0,894	0,884
Вязкость по Энглеру при 20° С	1,65	1,43	2,44
„ „ „ „ 50° С	1,22	1,15	1,42
Детонационные свойства:			
Т-ра самовоспламенения по Иенчу, в °С	285	297	257
Цетеновое число по бомбе	34	29	39
Критическая степень сжатия по ВОКЕШу ВНИГИ	9,28	9,45	7,86
Цетеновое число по критической степени сжатия	44,5	42,5	60,5
Т-ра всп. по МП, в °С	94	100	108
Содерж. фенолов (вес. метод), в %	1,43	нет	нет
Содерж. серы по бомбе, в %	0,71	0,95	0,14
Теплотворная способность, $Q_в^c$ = кал/кг	10330	10425	10870
Фракционный состав:			
Начало кипения, в °С	220	226	241
Выкипает до 250° С, в %	12	30	—
„ „ 275° „ „	41	—	8
„ „ 300° „ „	70	91	26
„ „ 325° „ „	89	99	50
„ „ 350° „ „	—	—	75
Конец кипения, в °С	340	330	—
Пробу на медную пластинку	выдерживают.		
Групповой состав:			
Содерж. непредельных (по бромн. числу)	58	40	8
Ароматических по разности, в %	3	18	9
Парафинов + нафтенов (по разности), в %	39	42	83
Средний молекулярный вес	203	215	253
Бромное число	46	30	5
Запах	резкий	резкий	сл. нефтян.

Характеристика образцов топлива, применённых автором, представлена в таблице 51.

Таблица 51.

Константы	Нефтяное дизельное топливо	Сланцевое дизельное топливо	Смесь: 75% сланц. диз. топл. и 25% нефтяного соляра	Нефтяной соляр
Удельный вес	0,851	0,902	0,900	0,886
Вязкость по Энглеру, при 20° С	1,33	1,57	1,64	2,37
„ „ „ „ 50° С	1,13	1,19	1,23	1,39
Т-ра всп. по МП, °С	79	94	116	120
Серы, в %	0,11	0,7	—	—
Кокса по Конрадсону, в %	0,03	0,235	0,185	0,032
Механических примесей, в %	отс.	0,005	0,004	отс.
Воды, по Д/С, в %	следы	0,22	0,225	следы
Золы, в %	следы	0,014	0,0097	0,003
Водорастворимых кислот и щёлочей	отс.	отс.	отс.	отс.
Теплотворная способность, $Q_н^P$ = кал/кг	10124	9683	—	—
Разгонка по ASTM:				
Начало кипения, в °С	—	225	225	261
10 % выкипает, „	228	248	254	291
20 „ „ „	232	254	263	295,5
30 „ „ „	239	264,5	271	301,5
40 „ „ „	250	274	278	308
50 „ „ „	261,5	279	286,5	314
60 „ „ „	272,5	288	296	324
70 „ „ „	285,5	296	308	337
80 „ „ „	302,5	308	317,5	355
90 „ „ „	324	325	341,5	выше 365
Конец кипения, „	—	352	выше 365	„ 365

Испытания этих топлив (кроме соляра) было проведено в среднем по 25 часов для каждого образца на тракторном дизеле М-17.

Двигатель М-17 безкомпрессорный, форкамерного типа, имеет следующие основные данные:

Число цилиндров . . . . . = 4
Диаметр цилиндра . . . . . = 145 мм
Ход поршня . . . . . = 205 мм
Рабочий объём одного цилиндра . . = 3,38 л
Степень сжатия . . . . . = 15,5

Максимальная мощность дизеля $N_e = 75$ л. с., при числе оборотов $n = 850$ об/мин. Нормальная мощность $N_e = 65$ л. с., при $n = 850$ об/мин.

В качестве пускового устройства имеется 2-цилиндровый бензиновый двигатель $N_e = 20$ л. с., при $n = 2200$ об/мин.

Для облегчения запуска дизеля имеются: декомпрессионное устройство, подогрев всасывающей системы дизеля выхлопными газами пускового двигателя; подогрев головки цилиндров дизеля водой из водяной рубашки пускового мотора.

В заключение авторы отмечают, что напряжённость рабочего процесса в цилиндре для сланцевого топлива больше, чем для нефтяного. Для смеси сланцевого топлива с соляром параметры максимального давления вспышки и скорости нарастания давления занимают промежуточное положение. Тем не менее, для сланцевого дизельного топлива, в среднем, максимальное давление $P_z = 52—57$ кг/см^2 и скорость нарастания давления $\frac{\Delta P}{\Delta \alpha} = 3{,}3—3{,}5$ кг/см^2 находятся в допустимых для дизеля пределах.

Удельный расход сланцевого топлива больше, чем нефтяного, на нагрузках близких к нормальным и максимальным, при числе оборотов $n = 850$ об/мин. так:

для нефтяного $= 194—200$ г/элсч.
для сланцевого $= 203—210$ г/элсч.

Таким образом, для сланцевого топлива удельный расход приблизительно на 5% больше нефтяного. Эффективный КПД для испытанных топлив приблизительно однаков. На сланцевом топливе двигатель вполне устойчиво работал при разных нагрузках и оборотах. В области перегрузок до 80 л. с. увеличение удельного расхода не носит резкого характера. В результате полученных данных авторы считают, что добавка солярового масла к сланцевому дизельному топливу не обязательна. Пусковые качества испытанных топлив при начальных температурах воздуха, охлаждающей воды и масла около 15—20°С, для двигателя М-17 практически одинаковы. Регулировка давления впрыска (затяжка пружины иглы форсунки) может быть оставлена, как и для нефтяного. На днище поршней отмечено образование бурых налётов, причиной которых авторы считают присутствие механических примесей в сланцевом дизельном топливе и, вследствие этого, полагают необходимой предварительную фильтрацию подобных топлив.

Кроме приведённых работ по получению и испытаниям сланцевых дизельных топлив, представляет интерес параллельно развивавшееся направление исследований в области улучшения антидетонационных свойств сланцевых дизельных топлив, путём компаундирования с высо-

коцетановыми компонентами или посредством введения в сланцевое дизельное топливо антидетонаторов.

Ещё в 1938 году Н. В. Ершов исследовал влияние целого ряда веществ на уменьшение температуры самовоспламенения сланцевого топлива. Эти данные представлены в таблице 52.

Таблица 52.

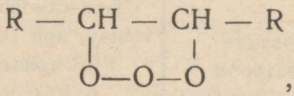
№ пп	Наименование антидетонаторов	Т-ра самовоспламенения по Иенчу, при содержании антидетонаторов в %				
		0	0,5	1,0	2,0	3,0
1	Этилнитрат	285	270	255	240	225
2	Бутилнитрат	285	275	265	250	225
3	Изоамилнитрат	285	285	275	250	240
4	Бензальдегид	285	280	295	290	285
5	Перекиси из сланц. бензина	285	295	290	275	270
6	Фурфурол	300	280	285	290	295

Как видно из данных таблицы 52, наиболее активными антидетонационными свойствами обладает этилнитрат. Результат испытаний образцов сланцевого дизельного топлива на моторе ВОКЕШ приводится ниже:

Содержание этилнитрата в %, в образце сланцевого дизельного топлива	Критическая степень сжатия	Цетеновое число	Прирост цетенового числа
0	12,30	37	0
0,5	10,80	39	2
1,0	10,45	41	4
3,0	10,20	43,5	6,5
5,0	9,20	54,5	17,5
10,0	8,65	62	25,0

Как видно из приведённых данных, характер приёмистости очень невыгоден, и значительное увеличение прироста цетенового числа происходит только в результате прибавления 5—10% этилнитрата, что практически приведёт к значительному удорожанию топлива. Кроме того, нитраты с радикалом до C_5 являются легколетучими жидкостями, ещё неизвестна стабильность в смесях с топливом, а также коррозионные свойства.

Г. А. Морозов[32]) исследовал антидетонационные свойства 2 образцов озонированного сланцевого дизельного топлива, предложенного Институтом органической химии Академии наук (ИОХ). Исходным образцом для ИОХ послужило обесфеноленное сланцевое дизельное топливо ленинградского ВНИГИ. Смысл озонирования заключался в том, что присоединением молекулы озона к олефиновому углеводороду образуются озониды:



которые, будучи нестойкими, при нагревании превращаются в перекиси и альдегиды или кетоны, по схеме:

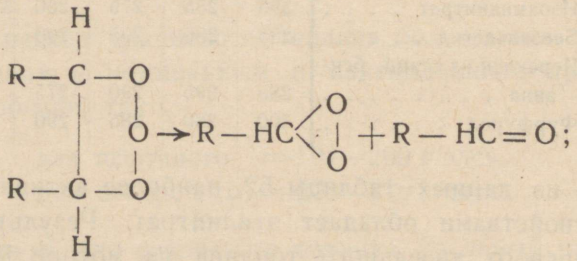


Таблица 53.

Образцы	Определение на бомбе		Температура самовоспламенения, по Иенчу в °С.
	Индукционный период при $t^0 = 630^0$ С в миллисекундах	Цетеновое число, в бомбе	
Сланцевое дизельное топливо (исходное)	7,7	29	275
Сланцевый озонированный образец № 01	—	—	255
Умеренно озонированный образец № 02	—	—	265
Исход. сланцевое диз. топливо + 10 % озонир. обр. № 02 .	6,2	37	—
Исход. сланцевое диз. топливо + 40 % озонир. обр. № 02 .	6,2	38	—
Исход. сланцевое диз. топливо + 10 % озонир. обр. № 01 .	6,2	35	—

Последние должны способствовать уменьшению индукционного периода, т. е. быстрейшему самовоспламенению топлива. При проведении опытов в бомбе Неймана оказалось, что при соприкосновении с нагретыми трубопроводами озонированные образцы становятся очень клейкими и нарушают нормальную работу насоса. В таблице 53 приведены данные по характеристике воспламенения озонированных образцов.

Позднее А. М. Смирнов и Л. А. Петров[36]) вновь исследовали добавку озонированных образцов к исходному сланцевому дизельному топливу. Эти данные приведены в таблице 54.

Таблица 54.

Образцы	Определение в бомбе при P = 27 ата			Т-ра самовоспламенения по Иенчу в кислор.	Определение на ВОКЕШе ВНИГИ.	
	Индукц. период в м/сек	Цетеновое число	Т-ра воспламен.		Крит. степень сжатия	Цетеновое число по крит. степ. сжатия
Сланцевое диз. топливо	7,7	29	230	297	9,45	42,5
Сланцевое диз. топл. + 2% озон. образ.	6,4	39	—	292	—	—
Сланцевое диз. топл. + 5% озон. образ.	5,3	47	220	292	9,32	43,5
Сланцевое диз. топл. + 10% озон. образ.	5,3	47	220	292	9,22	45,0
Сланцевое диз. топл. + 25% озон. образ.	—	—	—	—	8,94	50,5
Сланцевое диз. топл. + 50% озон. образ.	5,0	49	—	290	8,80	53,0

Хотя абсолютное значение цифр двух приведённых исследований трудно сравнивать, всё же становится очевидным, что озонирование не оказывает эффективного воздействия на детонационные свойства сланцевых дизельных топлив. Сланцевое дизельное топливо с присадкой озонированных образцов в количестве до 25% испытывалось Смирновым и Петровым на быстроходном дизеле Ч 95/130, причём авторы пришли к выводу, что практического улучшения работы двигателя, по сравнению с исходным сланцевым дизельным топливом, они не наблюдали.

Следует заметить, что озонирование сланцевого топлива не уменьшило, а увеличило отрицательным свойства последнего.

А. М. Смирнов и Л. А. Петров[36]) исследовали антидетонационные свойства сланцевых дизельных топлив с присадкой нормального гептилового эфира, имевшего следующие константы:

Удельный вес $d\ \frac{23}{15}$ 0,801
Вязкость по Энглеру, при 20 °С . 1,27
Температуру кипения, в °С . . . 252—254
Температуру застывания, в °С . —23

Детонационная характеристика сланцевого дизельного топлива с присадкой гептилового эфира дана в таблице 55.

Таблица 55.

Образцы	Определение в бомбе			Т-ра самовоспл. по Иенчу в кислороде	Определение на двигателе ВОКЕ-Ше во ВНИГИ	
	Индукц. период в миллисек.	Цетен. число по бомбе.	Т-ра воспл. при Рнач. = = 27 ата.		Крит. степ. сжат.	Цетен. число по ε кр.
Сланцевое диз. топливо без присадки	7,7	29	230	297	9,15	42,5
Сланцевое диз. топливо + 5% гепт. эфира	6,5	36	220	291	8,7	46,5
Сланцевое диз. топливо без присадки						
Сланцевое диз. топливо + 10% гепт. эф.	5,8	41	190	290	8,15	54,0
Сланцевое диз. топливо + 25% гепт. эф.	5,5	46	—	258	7,6	63,0
Сланцевое диз. топливо + 50% гепт. эф.	4,4	58	—	232	5,96	100
н-гептиловый эфир	2,2	100	160	220	не определялось	
Синтин	2,7	100	—	232	6,02	100
Цетен	3,4	100	--	—	6,12	100

Вышеуказанными авторами был взят за исходное образец сланцевого дизельного топлива, очищенного путём дефеноляции. На этой основе был изготовлен образец с присадкой 10% гептилового эфира, образец селективной очистки фурфуролом, и для сравнения взяты нефтяной газойль и соляр.

Физико-химическая характеристика этих образцов представлена в табл. 56.

Таблица 56.

Константы	Сланцевое диз. топливо (исходное) образец 1939 г.	Сланцевое диз. топливо селективной очистки фурфуролом	Сланцевое диз. топливо + 10% гептилового эфира	Нефтяной газойль	Нефтяной соляр
Удельный вес	0,894	0,868	0,891	0,862	0,884
Вязкость по Энглеру при 20° С	1,43	1,42	1,39	1,54	2,44
„ „ „ „ 50° С	1,15	1,20	1,15	1,21	1,42
Детонационные свойства:					
Т-ра самовоспламенения по Иенчу в струе кислорода, в °С	297	280	290	260	257
Т-ра самовоспламенения в бомбе при $P_{нач.} = 27$ ата, в °С	230	—	190	195	210
Крит. степ. сжатия по ВОКЕШу ВНИГИ	9,15	8	8,15	7,6	7,85
Цетеновое число по критич. степ. сжатия	42,5	57	54	64	59
Т-ра всп. по МП, в °С	96	96	96	83	108
Т-ра застывания, в °С	—25	—38	—25	—38	—38
Содержание воды по Д/С, в %	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
Кокс по Конрáдсону, в %	0,35	0,30	0,30	0,021	0,01
Минеральных кислот и щёлочей	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
Органическая кислотность в мгр КОН	0,3	0,3	0,25	0,20	0,14
Фенолов, в %	нет	нет	нет	нет	нет
Асфальтенов в %	0,1	нет	0,1	нет	нет
Фракционный состав:					
Начало кипения, в °С	226	221	218	210	241
Выкипает до 250, в %	30	27	35	13	—
„ „ 275, „ „	—	65	71	36	8
„ „ 300, „ „	91	87	89	60	26
„ „ 325, „ „	99	97	96	85	50
„ „ 350, „ „	—	—	—	97	75
Конец кипения, в °С	330	338	330	350	не опр.
Элементарный состав:					
Содержание С в %	86,0	85,4	85,0	86,7	86,8
„ Н „ „	12,04	12,6	12,2	12,8	12,8
„ S „ „	0,95	0,70	0,80	0,08	0,14
„ О + N „ „	1,01	1,29	2,0	0,42	0,25
„ А „ „	0,00	0,006	00,0	0,00	0,0
Теплотворная способность Q_B^C кал/кг	10425	10625	10300	10800	10870

Константы	Сланцевое диз. топливо (исходное) образец 1939 г.	Сланцевое диз. топливо селективной очистки фурфуролом	Сланцевое диз. топливо + 10% гептилового эфира	Нефтяной газойль	Нефтяной соляр
Теплотворная способность Q_H^P кал/кг	9775	9945	9650	10180	10140
Запах	резкий	резкий	слабый	нефтяной	слабый
Групповой состав:					
Молекулярный вес (средний)	215	200	—	—	253
Бромное число	30	22	—	44	—
Содержание непредельных по бромному числу в %	40	35	—	6	8
Непред. + ароматич. (сульфт. по Катвинкелю), в %	58	44	—	15	16
Ароматических (по разности), в %	18	9	—	8	8
Парафинов + нафтенов (по разн.), в %	42	56	—	86	84

Образцы таблицы 56 были испытаны на быстроходном дизеле Ч 95/130, двигатель четырёхтактный, струйного распыливания, развивает постоянное число оборотов независимо от нагрузки.

Основные данные двигателя следующие:

Мощность двигателя	8 л. с.
Число оборотов	1500 об/мин
Диаметр цилиндра	95 мм
Ход поршня	130 мм
Т-ра охлаждающей воды	55—85° С
Давление сгорания	65—70 атм.
Расход топлива при полной мощности	250 г/э. л. с. ч
„ смазки при полной мощности	15 г/э. л. с. ч.

В результате испытаний, авторы пришли к следующему заключению:

Присадка гептилового эфира к сланцевому дизельному топливу в количестве 5 и 10% даёт снижение периода индукции, соответственно увеличению % присадки, причём это снижение в гораздо большей степени сказывается для меньших степеней сжатия двигателя. Жёсткость работы двигателя также уменьшается с увеличением присадки.

Сланцевое дизельное топливо селективной очистки (фурфуролом) дало положительные результаты при работе на двигателе в смысле

уменьшения периода индукции, жёсткости работы и удельного расхода топлива. Поэтому оно может быть рекомендовано в качестве заменителя газойля и соляра для работы на быстроходных дизелях.

Выше приведены работы по улучшению антидетонационных свойств топлива путем присадки веществ-антидетонаторов. Следует заметить, что все эти работы не достигли решающих успехов, и вся проблема антидетонаторов для дизельных топлив ещё должна углублённо изучаться.

Существует другой путь повышения антидетонационных свойств сланцевых дизельных топлив — путь компаундирования их с значительными количествами высокоцетановых компонентов. В этом свете особый интерес представляют дизельные фракции синтина, обладающие высоким цетановым числом. В таблице 55 уже было отмечено, что синтин имеет цетановое число выше 100, критическую степень сжатия = 6,02, т. е. ниже цетена, у которого ε кр. = 6,12. Химическая технология синтина достаточно изучена ещё до Отечественной войны. Таким образом, компаундирование сланцевого дизельного топлива с синтином является реальной перспективой ближайших лет. В таблице 57 приведены данные Н. В. Ершова по характеристике узких фракций синтина, выкипающих от 200 до 350° С.

Таблица 57.

Т-ра выкипания фракции в °С	Удельный вес при 20° С	Т-ра помутн. в °С	Т-ра застыв. в °С	Анилиновая точка в °С	n_D^{20}	Индукц. период в миллисекундах	Цетеновое число
200—210	0,7478	—25	—45	79,8	1,4170	2,7	
210—220	0,7499	—19	—34,5	81,8	1,4190	3,2	
220—230	0,7516	—15	—32,5	83,5	1,4212	2,9	
230—240	0,7564	— 8	—27,5	85,2	1,4235	2,5	
240—250	0,7600	— 3	—18,0	87,2	1,4255	2,4	Более 100
250—260	0,7620	0	—13,5	88,1	1,4270	2,3	
260—270	0,7682	+ 3	— 7	89,5	1,4285	2,2	
270—280	0,7716	+ 8	— 1	91,8	1,4310	2,4	
280—290	0,7751	+12,5	+ 6	93,5	1,4330	2,3	
290—300	0,7784	—15,5	+11,5	95,4	1,4350	2,3	
300—310	0,7808	—18,5	+14	97,5	1,4370	2,4	
310—320	0,7859	+26	+20,5	99,7	1,4385	2,5	
320—330	0,7983	+27	+24,5	101,8	1,4400	2,4	
330—340	0,8191	+32	+28	103	1,4415	2,3	
340—350	0,8376	+35,5	+32	105,2	1,4425	3,5	

Как видно из приведённых данных, отрицательным качеством синтиновых фракций является их высокая температура застывания, но в смеси с сланцевым дизельным топливом это свойство не носит резко выраженного характера. Любая фракция из приведённых в таблице 57 имеет цетеновое число более 100. Индукционный период, т. е. период задержки самовоспламенения (по бомбе) составляет от 2,2 до 2,9 милли-

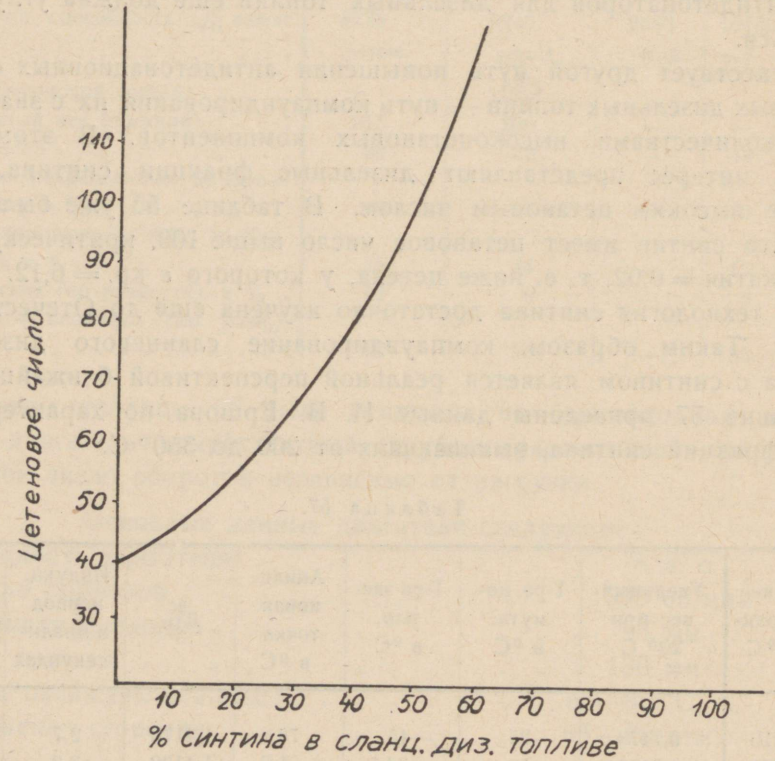


Рис. 66.

секунд, за исключением фракции 210—220° С ($\tau = 3{,}2$) и 340—350° С ($\tau = 3{,}5$). В пределах выкипания хорошего дизельного топлива, т. е. в пределах 220—340° С нет узкой фракции, имеющей индукционный период более 2,9 миллисекунды. С точки зрения способности к самовоспламенению, такое топливо следует считать превосходным. Ниже приводим кривую (см. рис. 66) зависимости цетеновых чисел сланцевого дизельного топлива от количества прибавленной к нему синтиновой фракции в пределах кипения 225—320° С. Цетеновые числа определены на ВОКЕШе по методу критической степени сжатия.

В таблице 58 даны значения цетеновых чисел смесей сланцевого дизельного топлива с синтином, определённых не на моторе ВОКЕШе, а в бомбе Неймана. Буквальное несоответствие цифр графика и таблицы объясняется различием методики определения, но это не искажает представления об общей закономерности результатов компаундирования сланцевого дизельного топлива с синтином.

Здесь вообще уместно заметить, что расхождения значения цетеновых (цетановых) чисел, при определении в параллельных пробах, на одном и том же ВОКЕШе, к сожалению, часто достигает нескольких целых единиц. Это обстоятельство затрудняет производство сравнительного анализа.

Таблица 58.

Наименование образца	Удельный вес при 20° С	Анилин. точка в °С	n_D^{20}	Индукц. период в бомбе P = 27 ата	Цетеновое число по бомбе
Сланцевое диз. топливо	0,9010	19,6	1,4995	5,2	48
„ „ „ + 10 % синт.	0,8837	30,7	1,4920	5,0	50
„ „ „ + 20 „ „	0,8790	40,5	1,4840	4,5	57
„ „ „ + 30 „ „	0,8556	49,1	1,4765	4,0	68
„ „ „ + 50 „ „	0,8268	63,5	1,4615	3,4	100
„ „ „ + 80 „ „	0,7877	81,0	1,4401	2,9	> 100
Фракция синтина 220—300° С	0,7661	89,9	1,4295	2,4	> 100

На основе этих работ Н. В. Ершовым был изготовлен крупный образец компаундированного дизельного топлива, состоящий из 80% обычного обесфеноленного сланцевого дизельного топлива из гдовской смолы, полученной на тоннельной печи и 20% синтиновой фракции 225—320° С. Цетеновое число исходного сланцевого дизельного топлива составляло 37, а с 20% синтина было равно 65.

Позднее, в 1940 г., Н. В. Ершовым вновь был создан образец сланцевого дизельного топлива и вместе с образцом синтина представлен испытаниям.

А. С. Шустер, А. М. Алексеев и В. А. Завьялова[37]) провели испытание сланцевого топлива с присадкой 10 и 20% синтина, кроме того, для сравнения, работали с нефтяным газойлем на быстроходном дизеле„ Рустон — 75“. Сравнительная характеристика образцов топлива представлена в таблице 59.

Таблица 59.

Константы	Синтин	Сланцевое диз. топл. ИГИ. XII 1939	Сланцевое диз. топл. 90% + 10% синтина	Сланцев. диз. топл. 80% + 20% синтина	Нефтяной газойль
Удельный вес при 20° С	0,756	0,875	0,854	0,820	0,862
Вязкость по Энглеру при 20° С	1,23	1,37	1,36	1,30	1,54
„ „ „ „ 50° С	1,08	1,16	1,15	1,13	1,21
Цетеновое число на ВОКЕШе ВНИГИ	95	41	48	51	56
Дизельный индекс	106	—	28,9	43,8	—
Анилиновая точка в °С	90	—	31,6	43	—
Т-ра всп. по МП, в °С	72	93	91	85	83
Т-ра заст., в °С	—11	ниже —18	ниже —18	ниже —18	—
Фракционный состав:					
Начало кипения, в °С	200	219	—	—	210
Выкипает до 225° С, в %	21	—	—	—	3
„ „ 250° „ „	54	25	—	—	13
„ „ 275° „ „	77	57,5	—	—	36
„ „ 300° „ „	91	80	—	—	60
„ „ 325° „ „	97	—	—	—	85
„ „ 350° „ „	—	—	—	—	97
Конец кипения, в °С	325	—	—	—	350
Серы по бомбе, в %	нет	0,53	—	—	0,081
Органическая кислотность	нет	нет	—	—	—
Докторская проба	выдерживают				
Воды по Д/С	отсутствие				
Теплотворная способность высш. кал/кг	11320	10330	—	—	10800
Теплотворная способность низш. кал/кг	10480	9680	9760	9840	10136

Дизель „Рустон-75“, 6-цилиндровый, бескомпрессорный, мощностью 75 л. с., число оборотов 1450 об/мин; средняя скорость поршня = 6,45 м/сек; среднее эффективное давление = 6 кг/см^2; степень сжатия = 14,5—15. Удельный расход топлива, при нормальной мощности = 210—220 г/э. л. с. ч. Испытание проводилось при разных нагрузках. На каждом режиме дизель работал по 1,5 часа.

Авторы отмечают, что пусковые свойства топлива у всех 3 образцов были одинаковыми. Работа двигателя на смеси с 20% синтина проходила хорошо. Давление вспышки не превышало 65 ат (при полной нагрузке). Расход топлива был меньше, чем при работе двига-

теля на нефтяном газойле. Работа на смеси с 10% синтина проходила жёстко. Давление вспышки доходило до 80 ат, температура отходящих газов доходила до 580° С. Работа двигателя на смеси с 20% синтина не уступает работе на нефтяном газойле, а по некоторым показателям (расход топлива, давление вспышки) даже превосходит таковые на нефтяном газойле.

Интересно отметить способность сланцевых топлив к коррозии металлов. Медь, алюминий, дюралюминий и сталь, находящиеся в течение 48 дней в сланцевых бензине и дизельном топливе, при интенсивной аэрации, не подверглись коррозийному воздействию. Значительному разрушению подверглась латунь в сланцевом дизельном топливе и несколько меньше в нефтяном соляре.

5. Сланцевый мазут.

Мазуты обычно представляют собой остаточные продукты при разгонке нефти и сланцевых смол. Практическое применение мазутов сводится к сжиганию их в качестве топлива под паровыми котлами или в специальных печах, чаще всего металлургических. (В данном случае не разбираются мазуты как сырьё для крекинговых и масляных производств).

Мазуты как жидкое топливо являются наиболее ценным видом топлива. Теплосодержание нефтяных мазутов обычно составляет около 10 500 кал. на кг. Жидкая консистенция этого топлива и возможность подавать его в топочный объём через форсунки устраняет инерцию топочного процесса и позволяет быстро форсировать процесс горения или так же быстро уменьшать его, в зависимости от необходимости.

Последнее свойство очень важно при производстве различного рода обжигательных и закалочных операций, а также широко используется в военно-морских флотах, при обеспечении переменного хода и маневрирования кораблей.

Мазуты должны обладать хорошей текучестью и не терять её при низких температурах. Применение мазутов, имеющих высокие температуры замерзания требует больших и сложных подогревательных устройств, что не везде возможно обеспечить. Кроме того, после транспортировки в железнодорожных цистернах, высокозастывающие, вязкие мазуты не могут быть слиты простым открыванием нижнего сливного устройства цистерны, а требуют предварительного разогрева для уменьшения вязкости и приобретения свойства текучести. Разогрев мазута в железнодорожных цистернах обычно ведётся острым паром, который конденсируется в холодном мазуте и обводняет последний.

Вода нежелательная примесь в мазуте. Её наличие в мазуте снижает теплопроизводительность единицы веса рабочего топлива и приводит к нежелательным расстройствам топочного процесса. Считается, что даже до 10 % воды, равномерно взвешенной в объёме мазута, не влияет на нормальное течение и регулирование топочного процесса. Но так как вода очень часто находится в мазуте не в виде равномерной взвеси, а слоями и гнездами, то в этих случаях проскоки воды через форсунки в горячую топку приводят к прерыванию факела, тряске, хлопкам, выбросу пламени к фронту котла и даже к взрывам в хвостовом устройстве котельного агрегата, на пути к дымоходу. Из сказанного следует, что вода нежелательная примесь в мазуте.

Нежелательно и высокое содержание серы в мазуте, хотя её содержание иногда и доходит до 6 %. Высокое содержание сернистых окислов в топочных газах в известной мере может вызывать коррозию холодных металлических деталей дымового тракта, особенно в случаях частых остановок и розжига форсунок вновь. Кроме того, окислы серы придают излишнюю токсичность дымовым газам.

Наконец, очень желательно, чтобы в мазуте не содержалось веществ, способных закоксовывать наконечники форсунок, а также должны отсутствовать механические примеси, способные засорять подводящую к топке мазутную линию.

Таблица 60.

Константы	Мазут флотский ГОСТ 1626—44.		Мазут топливо ГОСТ 1501—42			
	12	20	10	20	40	80
Вязкость по Энглеру при 50° С не более	12	—	—	—	—	—
Вязкость по Энглеру при 75° С не более	—	6	3,6	6,0	10,0	16,5
Т-ра вспышки по Бренкену, в °С, не ниже	90*)	90*)	65	80	100	110
Т-ра заст., в °С, не выше	—8	—5	+5	+5	+10	+25
Золы, в %, не более	0,15	0,15	0,3	0,3	0,3	0,3
Серы, в %, не более	0,8	0,8	4	4	4	4
Воды, в %, не более	1	1	2	2	2	2
Механических примесей, в % не более	0,5	0,5	—	—	—	—
Акцизных смол, в %, не более	50	60	—	—	—	—
Водорастворимых кислот и щёлочей	отсутствие					

*) по Мартенс-Пенскому.

Для сравнения качеств сланцевого мазута с нефтяными в таблице 60 приведены требования, предъявляемые к нефтяным мазутам.

Данные для сланцевых мазутов приведены в таблице 61.

Таблица 61.

Константы	Среднее топочн. масло завода Кохтла Ярве-44	Сланцевый мазут завода Силламяэ, начало 1941 г.			По нормам ЭССР 1946 г.		
		7,5	15	40	20	40	60
Удельный вес, при 20° С, не более .	0,9994	1,02	1,04	1,06	1,08	1,10	1,12
Вязкость по Энглеру при 50° С не более	6,27	7,5	—	—	20	40	60
„ „ „ „ 75° С „ „	—	—	4,0	12,5	—	—	—
„ „ „ „ 80° С „ „	2,06	—	—	—	—	—	—
Т-ра всп. по Бр. в °С, не ниже . .	—	80	120	165	—	—	—
Т-ра всп. по МП в °С, не ниже . .	88	—	—	—	70	80	80
Золы, в %, не более	0,14	0,05	0,1		—	—	—
Т-ра заст. в °С, не выше	—25	—15	+5	+10	—	—	—
Серы, в %, не более	0,89	1,0	1,0	0,7	1,0	1,0	1,0
Мех. примесей, в %, не более . . .	—	—	—	—	0,8	0,8	0,8
Воды, в %, не более	0,5	1,5	1,5	1/0	1,5	1,5	1,5
Нерастворимых в бензоле, в %, не более	—	—	—	—	1,0	1,0	1,5
Реакция водной вытяжки	нейтр.	—	—	—	—	—	—
Кислотное число в мгр/гр	0,62	—	—	—	—	—	—
Число омыления	3,10	—	—	—	—	—	—
Кокс по Конрадсону, в %	5,3	—	—	—	—	—	—
Фенолов, в %	18,88	—	—	—	—	—	—

На заводе Кивиыли в последнее время выпускают мазуты с удельным весом при 20° С от 1,019 до 1,025 и с вязкостью по Энглеру при 50° С от 13 до 20. Выход мазута на смолу тоннельной печи составляет приблизительно 60 %.

Ниже приводятся данные изменения вязкости в зависимости от температуры для трёх марок сланцевого мазута:

1. Сланцевый мазут 7,5.

Вязкость при + 45 С, в градусах Энглера 11,22 (в конце истечения — капли).

„ „ + 55 „ „ „ 5,45

„ „ + 65 „ „ „ 4,69

„ „ + 75 „ „ „ 2,42

„ „ + 85 „ „ „ 1,99

Вязкость при + 95 „ „ „ 1,66
„ „ +105 „ „ „ 1,48

2. Сланцевый мазут 15.

Вязкость при + 45 С, в градусах Энглера 21,76 (в конце истечения — капли).
„ „ + 55 „ „ „ 10,46
„ „ + 65 „ „ „ 5,26
„ „ + 75 „ „ „ 3,70
„ „ + 85 „ „ „ 2,42
„ „ + 95 „ „ „ 2,03
„ „ +105 „ „ „ 1,71

3. Сланцевый мазут 40.

Вязкость при + 65 С, в градусах Энглера 19,52 (в конце истечения — капли).
„ „ + 75 „ „ „ 10,27
„ „ + 85 „ „ „ 5,84
„ „ + 95 „ „ „ 3,82
„ „ +105 „ „ „ 2,55

Из приведённых данных видно, что по физическим константам сланцевые мазуты близко подходят к нефтяным. Однако, следует заметить, что в силу значительного содержания кислородных соединений, теплотворную способность сланцевого мазута следует ожидать несколько меньшей, нежели для нефти. Правда, этот недостаток в некоторой мере должен сглаживаться высоким удельным весом сланцевого мазута, что позволяет создать больший весовой запас топлива при том же объёме цистерн.

Следует отметить, что в случаях смешения сланцевых мазутов с нефтяными иногда наблюдалось выпадение сгустков, нарушающих однородность топлива. Это явление, вероятно, следует объяснить известным влиянием парафина, содержащегося в нефтяных мазутах, на выпадение асфальтенов, содержащихся в сланцевых мазутах. Поэтому подобное смешение не следует рекомендовать. К достоинствам сланцевых мазутов следует отнести незначительное содержание в них серы. Когда говорят о сланцевых топливах, то обычно имеют в виду их повышенную сернистость. Но в данном случае следует отметить обратное. Если количество сернистых соединений в нефтях возрастает с повышением молекулярного веса фракции, то распределение сернистых соединений в фракциях сланцевой смолы таково, что с повышением среднего моле-

кулярного веса фракции количество содержащейся в ней серы почти не возрастает. В результате в нефтяных мазутах содержание серы допускается до 3, 4, а иногда до 6%, тогда как в мазутах из прибалтийских сланцев содержание серы обычно не превышает 1%. О сернистых сланцевых продуктах типа кашпирских в данном случае не говорится, так как эти смолы не служат сырьём для производства жидких топлив.

Следует отметить ещё одно положительное свойство мазута из сланцев прибалтийского района, — это его способность к текучести при относительно низких температурах. Сланцевый мазут с вязкостью 12—15° Энглера при 50° С можно слить из железнодорожных цистерн без разогрева, самотёком, при температурах окружающего воздуха порядка —15—17° С.

* *
*

В заключение следует указать, что автор не придерживался и не утверждал какой-либо одной схемы переработки сланцевой смолы на жидкое топливо и ставил своей задачей представить реальное состояние переработки, не настаивая на предпочтении того или другого из существующих проектов.

В настоящее время проектов схем переработки смолы немногим меньше числа химиков и технологов, имеющих касательство к исследованию сланцев.

Однако, трудно представить какую-либо универсальную схему, так как совершенствование конструкций швелевания сланца и методов очистки смоляных фракций, а также новые запросы развивающегося народного хозяйства несомненно всё время будут изменять однажды выбранную схему.

В заключение хочется отметить, что на ближайшие годы любая схема окажется непрактичной, если в ней не будет предусмотрено получение основного вида жидкого топлива из сланцев — сланцевого мазута.

Список литературы.

1. Мак-Ки и др. „Сланцы“, 1934 г., стр. 59 и сл.
2. Харт „Chem. Zeitschrift“. 1906. 30, 1204.
3. Когерман П. К. и др. „Химия эстонских сланцев“, 1934 г., стр. 27 и сл.
4. Вайнштейн Я. И. Диссертация „Влияние некоторых факторов на термическое разложение гдовского сланца“.
5. Робертс Д. и Иенкер А. „Коксование и полукоксование углей“, 1938 г., стр. 97—98.
6. Jones E. C. „Journ. Franklin Inst.“, 1914 г.
7. Porter and Taylor. Proc. Amer. Gas. Inst., 1914, том IX, часть I, стр. 234.
8. Лутс К. „Химия эстонских сланцев“, 1934 г., стр. 109—10.
9. Попов Н. В. и Цибасов В. П. Журнал „Горючие Сланцы“, 1931 г. № 1, стр. 23.
10. Попов И. М. „Минеральная сырьевая база СССР“, 1936 г., вып. 24.
11. Робертс Д. и Иенкер А. „Коксование и полукоксование углей“, 1939 г., стр. 210 и др.
12. Гиттис В. „Сланцы и сланцевые смолы как топливо для двигателей внутреннего сгорания“, 1932 г. Энергоиздат.
13. Жунко, Заглодин и Лазебник. „Краткий очерк химической технологии сланцев“, 1934 г., стр. 44 и сл.
14. Цейдлер Р. „Новые пути использования горючего сланца“, 1935 г., стр. 76—82, стр. 121—122.
15. Сборник „Труды Московского нефтяного института“, 1946 г.
16. Когерман П. К. и др. „Химия эстонских сланцев“, 1934 г., стр. 46—58.
17. Андреевский и Чагис. Журнал „Химия твёрдого топлива“, журнал Т. IV; В-5, стр. 460.
18. Гутцайт А. и Чёрный. Журнал „Химия твёрдого топлива“, апрель 1934 г. Т-V, В-3.
19. Лоханский И. И. „Основы коксования и улавливания побочных продуктов“.
20. Хисин Я. И. Журнал „Горючие сланцы“, 1932 г., № I.
21. Ершов Н. В. „Журнал прикладной химии“, 1939 г. Т. XII, № 6, стр. 868.
22. Ершов Н. В. „Журнал прикладной химии“, 1939 Т-XII, № 6, стр. 872.
23. Кожевников А. В. и Грачев И. Я. „Журнал прикладной химии“ 1938 г. Т-XI, стр. 962.
24. Ершов Н. В. и Меерзон. „Журнал прикладной химии“, 1939 г. Т-XII, № 1, стр. 50.
25. Джодж А. „Быстроходные дизели“, 1938 г., стр. 82. ОНТИ. НКТП.
26. Еланский В. И. „Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов“, 1945 г., стр. 259—260.

27. Смирнов А. М. „Испытание опытных образцов сланцевых дизельных топлив на двигателе 38-ВК-1“, 1938 г. ЦНИИ им. акад. Крылова.
28. Schweitrer, „ATZ“, 1931, № 19.
29. Ricardo H. R. „Automobil Engineer“, 1930, 20, 151.
30. Ершов Н. В. и Зеленин Н. И. „Сланцевое дизельное топливо“, „Журнал прикладной химии“, 1947 г. Т. XX, № 9, стр. 841.
31. Морозов Г. А. „Испытание опытной партии сланцевого дизельного топлива, на станде, на двигателе 38-ВК-2“, 1939 г., ЦНИИ им. акад. Крылова.
32. Морозов Г. А. „Лабораторное исследование образцов сланцевых дизельных топлив от Ак. наук“, 1939 г. ЦНИИ им. акад. Крылова.
33. Морозов Г. А., Шустер и др. „Испытание опытного образца сланц. диз. топлива, от Ак. наук, на двигателе 38-ВК-2“, 1939 г., ЦНИИ им. акад. Крылова.
34. Смирнов А. М. и Морозов Г. А., „Сланцевое дизельное топливо гдовского завода“, 1940, ЦНИИ им. акад. Крылова.
35. Дьяков Д. Н. и Ждановский Н. С. „Сравнительное исследование работы тракторного дизеля типа М-17, на сланцевых топливах“, 1941 г. Лен. инст. мех. с/х.
36. Смирнов А. М. и Петров Л. А. „Сланц. диз. топл. для быстроходных дизелей“, 1940 г., ЦНИИ им. акад. Крылова.
37. Шустер А. С., Алексеев А. М. и Завьялова В. А. „Лабор. исслед. и испыт. на двиг. „Рустон-75“ смесей сланцев. диз. топл. с синтином“, 1940 г., ЦНИИ им. акад. Крылова.
38. Когерман П. World Petroleum Congress, Proceedings, 1933 г. Том II, стр. 113.

Оглавление.

Стр.

Предисловие 3
I. Изменение горючих сланцев при нагревании 4
1. Теоретические предпосылки 4
2. Физические изменения 9
3. Химические изменения 17
II. Технология швелевания сланцев 27
1. Введение 27
2. Хранение горючих сланцев 27
3. Обогащение горючих сланцев 29
4. Элементы конструирования печей 30
III. Главные типы печей для швелевания 32
1. Принципы наружного и внутреннего обогрева 32
2. Печи с внешним обогревом 33
3. Печи с внутренним обогревом 41
IV. Переработка смолы 89
1. Предварительные замечания 89
2. Конденсация 96
3. Обезвоживание 100
4. Обесфеноливание 105
5. Получение сырых фракций 109
6. Улавливание газового бензина 120
7. Очистка фракций 124
8. Перегонка лёгкого масла на бензин, лигроин и моторный керосин . . 127
9. Отгонка от лёгкого масла дизельного топлива 131
10. Мазут и пек 133
V. Получение жидких топлив 136
1. Опыт получения лёгких бензинов 136
2. Автомобильный бензин 145
3. Моторный керосин 149
4. Дизельное топливо 151
5. Сланцевый мазут 181
Литература 186

Vastutav toimetaja P. Kogerman.
Tehniline toimetaja A. Pill.

Ladumisele antud 6. XI 1948. Trükkimisele antud 5. I 1949. Paberi kaust 67×95. 1/16. Trükipoognaid 11 3/4. Autoripoognaid 9,46. Arvestuspoognaid 12,01. MB 00081. Laotihedus trpg. 41 300. Tiraaž 1200. Trükikoja tellimus nr. 2184. Trükikoda „Hans Heidemann", Tartu, Vallikraavi tn. 4.

Опечатки.

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать	По чьей вине
27	1 сверху	Технология швелевания сланцев.	Введение в технологию швелевания сланцев.	Автора
75	1 снизу	163	164	»
126	Рис. 53		Рис. 53 перевернуть	Типографии
166	Таб. 49	Т-ра заст. в °С, ниже 20. . . 20	Т-ра заст. в °С, ниже —20. . . —20	Автора

Цена 20 руб.

Est.
A-9925 IV
TÜ RAAMATUKOGU
1 0300 01152975 9