

Kapitel IV.

Die Ölgewinnung aus dem Brennschiefer.

Allgemeine Bemerkungen über Schieferöle.

Schieferöle unterscheiden sich von Erdölen und Gasteerölen. Ihrer Zusammensetzung nach sind sie eher mit Braunkohlenteerölen verwandt, besonders mit solchen, die bei Tieftemperatur-Destillation gewonnen werden. Bezeichnend für Schieferöle sind: ein hohes spezifisches Gewicht, eine intensive dunkle Färbung, grüne Fluoreszenz, grosser Gehalt an Phenolen, sehr geringe Sättigung, grosse Jodzahlen, ein beträchtlicher Sauerstoffgehalt und, schliesslich, eine niedrigere Verbrennungswärme als bei Erdölprodukten. Hiermit sind aber nur die wichtigsten Unterschiede aufgezählt.

Wenn die Schieferöle auch alle derselben natürlichen Gruppe angehören, so sind sie doch untereinander, je nach der Art ihrer Gewinnung, recht verschieden. Das Schwelverfahren und die verwendete Apparatur sind hier von grossem Einfluss. So ergibt in einem Aluminiumapparat nach F. Fischer Destillation mit Wasserdampf oder einem neutralen Gas Öle von grösserem spezifischem Gewicht und höherem Gehalt an Phenolen als Trockendestillation.

Verschiedene Destillationsarten.

Destillation:	trocken	mit CO ₂	mit Wasserdampf
	%	%	%
Ölertrag aus der org. Substanz	62,6	65,3	76,0
Gehalt an Phenolen	27,7	41,9	49,6
Gehalt an ungesättigten Verbindungen	74,4	89,6	94,3
Spez. Gew. des Öles	0,92	0,95	0,96

Auch der Aschengehalt des Schiefers beeinflusst das Ergebnis: bei grösserem Aschengehalt erhält man Öl von geringerem spezifischem Gewicht und in geringerer Menge.

Beimischung von CaCO_3 .

	E. Schicht CaCO_3 1:6	E. Schicht CaCO_3 1:3	E. Schicht CaCO_3 2:1	E. Schicht ohne Bei- mischung	E. Schicht m. Säure be- arbeitet	Asche m. Zentrifuge entfernt
	%	%	%	%	%	%
CO_2	38,8	30,6	—	0,1	—	1,3
Mineralasche	52,3	49,8	—	32,7	21,8	11,3
Gesamtasche	91,1	80,4	01,0	41,8	21,8	12,6
Organische Stoffe	8,9	19,6	39,0	58,2	78,2	87,4
Ölertrag aus dem Schiefer	5,4	12,3	25,5	39,4	55,1	62,5
Ölertrag aus dem organischen Teil	60,7	62,7	65,4	69,1	71,5	71,7
Spez. Gew. d. Öles	0,73	0,80	0,91	0,93	0,94	0,93

Die Dauer der Destillation und der Füllungsgrad der Retorte sind ebenfalls für den Ölertrag massgebend. Verzögerte Destillation vermindert den Ertrag, stärkere Füllung vergrössert ihn.

Einfluss der Füllung eines Apparates für 20 g Substanz:

Füllung	20 g	30 g	40 g
Ölertrag aus dem organischen Teil	62,7%	64,9%	65,2%

Was bewirkt nun diese Unterschiede? Anfänglich glaubte Verfasser sie mit einer Krackung der Öldämpfe in der Retorte erklären zu können: je länger die Dämpfe in ihr verbleiben, desto stärker ist ihr Zerfall. Schnelles Abführen der Öldämpfe durch Wasserdampf- und neutrale Gase oder Beschleunigung der Destillation sollte danach den Zerfall vermindern und damit den Ölertrag heben, was durch die vorliegenden Versuche scheinbar auch bestätigt wurde.

Doch musste diese Vermutung bald fallen gelassen werden. Es handelt sich nämlich hierbei nicht um einen Krackprozess, sondern um eine Reaktion zwischen dem gebildeten Öl und dem Mineralteil des Schiefers. Der Mineralteil des Ölschiefers enthält, bekanntlich, stets mehr oder weniger CaCO_3 . So enthielt z. B. der getrocknete Stückschiefer I. Sorte 20—27% CaCO_3 , der Feinschiefer III. Sorte aber schon 27—35%. In bituminösen Schichten ist die Menge des CaCO_3 noch grösser; sie beträgt manchmal bis zu 90% der anorganischen Substanz. Dieser kohlen saure Kalk tritt nun mit den Phenolen und organischen Säuren des Öles in Reaktion und bildet

Kalziumsalze, die teils mit hinüberdestilliert werden, teils in der Retorte verbleiben und weiter zersetzt werden. Da letztere bei der Zersetzung aber keine Säuren zurückbilden, sondern in neutrale Öle (Ketone) übergehen, so erklärt sich dadurch der verminderte Phenolgehalt und das geringere spezifische Gewicht. Wenn nun auch Phenole Verbindungen einer schwächeren Säure sind, so wird die Kohlensäure durch sie dennoch verdrängt, schon deswegen, weil letztere bei höheren Temperaturen flüchtig wird. Bei Temperaturen um 500° wird ein Teil des kohlen-sauren Kalkes dissoziiert sein und das freigewordene Kalziumoxyd tritt dann weiter mit den Phenolen und den organischen Säuren in Reaktion.

Weiter: je länger die Öldämpfe mit dem CaCO_3 in Berührung bleiben, in desto grösserem Masse muss die Reaktion vor sich gehen, um so geringer wird also der Ölertrag aus der organischen Substanz. So lässt sich die Wirkung einer verschiedenen Füllung des Apparates erklären.

Um nun von vornherein nachzuweisen, dass beim Vorgange eine Krackung der Öldämpfe nicht stattfindet, wurde der Ölschiefer nicht mit CaCO_3 , sondern mit Quarzsand gemischt destilliert. Hierbei war dann von der scheinbaren „Krackung“ fast nichts zu bemerken. Bei diesem Versuch wurde Schiefer aus der E-Schicht mit 9,4% CO_2 und 33,3% Mineralasche, also einem Gehalt an Gesamtasche von 42,7%, verwendet.

Ölertrag bei verschiedener Beimischung von Sand.

	Ohne Beimischung	mit 60% Sand	mit 80% Sand
Ölertrag des Schiefers	41,4%	40,8%	41,1%
Ölertrag der org. Substanz	72,2%	71,2%	71,7%

Wie man sieht, sind die Differenzen der Ölerträge und folglich die Krackung minimal.

Nachdem nun der Einfluss des CaCO_3 auf den Ölertrag dargelegt worden ist, bleibt noch übrig die Einwirkung der Destillationsdauer bei verschiedenen CaCO_3 -Beimengungen genauer zu untersuchen. Wie schon früher gezeigt wurde, bringt eine verlängerte Destillation bei Anwesenheit von CaCO_3 einen geringeren Ölertrag mit sich, der sich durch die länger an-

dauernde Einwirkung des CaCO_3 auf die Öldämpfe erklären lässt. Die folgende Tabelle zeigt den Ölertrag bei normaler und verlängerter Destillation.

Wirkung der Destillationsdauer:

Dauer der Destillation	45 Min.	90 Min.
Ölertrag aus dem Schiefer	37,6%	35,6%
Ölertrag aus der organischen Substanz	61,5%	57,1%
Spez. Gewicht des Öles	0,93	0,92

Hier sind die Unterschiede schon deutlich zu sehen. Würde aber derselbe Ölschiefer zwecks Beseitigung des CaCO_3 vorher mit Salzsäure bearbeitet, so verschwanden diese Unterschiede. In diesem Falle betrug bei normaler Destillation (45 min) die Ölmenge aus der organischen Substanz 72,6%, bei verlängerter Destillation (90 Min.) 72,1%. Wie man sieht, ist die Differenz sehr klein. Sie lässt sich wohl auch auf Versuchsfehler oder auf eine jedenfalls ganz geringe Krackung zurückführen.

Es wurden auch direkte Versuche mit Beimischungen verschiedener Oxyde angestellt. So wurde der Ölschiefer vor der Destillation in verschiedenen Verhältnissen mit gebranntem Kalk gemischt. Auch hier zeigte sich dasselbe: je grösser die Beimischung, um so geringer der Ölertrag auf Kosten der verlorengegangenen Phenole.

Ölertrag bei verschiedenen CaO -Beimischungen.

Zusammensetzung des Schiefers.	Ölertrag		
	mit 6% CaO	mit 3% CaO	ohne CaO
CO_2	9,2%	63,7%	66,9%
Mineralasche	39,1%		70,7%

Bariumoxyd wirkte ähnlich. So ergab Ölschiefer mit 58% Asche in der trockenen Substanz ohne jegliche Beimengung 61,5% Öl mit dem spez. Gewicht 0,90. Derselbe Schiefer ergab aber zu 50% mit Bariumhydroxyd gemischt nur 53,8% Öl mit einem spez. Gewicht von 0,87 und mit nur 14,1% Phenolen anstatt der gewöhnlichen 30%.

Die Einwirkung von Bariumhydroxyd auf die Öldämpfe wurde ein anderes Mal noch deutlicher erwiesen. Zu diesem Zwecke wurden Öldämpfe durch eine mit Bariumhydroxyd gefüllte und auf 330—350° erhitzte Röhre bei Anwesenheit von Wasserstoff geleitet. Der Phenolgehalt betrug ursprünglich 13,7%, nach dem Versuch war er auf 1,5% gesunken. Die Ölmenge

betrug zum Schlusse 92% der ursprünglichen Menge. Im Laufe von 30 Minuten wurden für 51 cm³ Öl 4 Liter Wasserstoff verbraucht. Ein entsprechender Versuch mit Kalziumoxyd ergab Öl mit 3,2% Phenolgehalt.

Der Einfluss der Destillationsart auf die gewonnene Ölmenge ist nicht nur für den Kukersit charakteristisch, sondern ebenso auch für andere Ölschiefersorten. Dies haben unsere Versuche bewiesen, die an schottischen und französischen Schiefen gemacht wurden.

Destillation des Ölschiefers aus Autun.

	Trockene Destillation	Destillation mit Wasserdampf
Spez. Gew. des Oles	0,840	0,856
Phenole	0	0
Konsistenz	flüssig	zäh
Ungesättigt	52,5%	83,8%
Ertrag aus d. org. Substanz	52,1%	55,7%

Hierbei finden wir ebenfalls, dass bei Gewinnung schwererer Öle der Ertrag grösser ist als bei Gewinnung leichterer, und zwar nicht nur im Laboratorium, sondern auch in der Technik. Dies erhellt aus Versuchen, die an schottischen Schmelöfen angestellt wurden (Stewart: „The Oil-Shales of the Lothians“). Bei einem spez. Gewicht von 0,880 betrug die gewonnene Ölmenge 17,3 Gallonen pro Tonne Rohschiefer, bei einem spez. Gewicht von 0,868 dagegen 15,0 Gallonen. Dieselbe Ertragverminderung bei der Gewinnung leichterer Öle mittels Krackung ergab auch die Destillation von Braunkohle unter starkem Druck. Hier sank die gewonnene Ölmenge mit steigendem Druck von 41,2% auf 23,3% (Seite 67. Siehe hierzu auch die Arbeit von Pezold).

Nach diesen Betrachtungen können wir uns nun fragen: wie sieht das ursprüngliche primäre Schieferöl aus, das am wenigsten durch mineralen Anteil und Krackung verändert worden ist?

„Das normale primäre Schieferöl besitzt ein spez. Gewicht von ca. 0,97. Es ist recht viskos und in Benzol vollständig löslich. Die Menge der Phenole und organischen Säuren beträgt etwa 30%. Seine Löslichkeit in Schwefelsäure ist gross (über 85%). Man bekommt manchmal auch leichtere Öle, aber dann ist stets eine Reaktion mit der anorganischen Substanz oder,

besonders in grossen Retorten mit Aussenheizung, eine gewisse weitere Krackung vor sich gegangen. In beiden Fällen erhält man weniger Öl mit weniger Phenolen. Eine Retorte, die bei sonst gleichen Bedingungen ebensoviel oder gar mehr leichteres Öl ergibt, existiert nicht.“

Über die Ölerträge in den verschiedenen Fabriken kann man sich leider kein genaues Bild machen, da hierzu feste Unterlagen fehlen.

Man wird aber wohl nicht viel fehl gehen, wenn man annimmt, dass trotz der mannigfachen baulichen Unterschiede, Vorzüge und Fehler der Ölertrag bei allen Ofensystemen ungefähr der gleiche sein wird. Die Unterschiede können höchstens 3% betragen. Die vorkommenden Unterschiede liegen mehr in der Zusammensetzung und dem spezifischen Gewichte des Öles. Der Ölertrag im technischen Betriebe wird, natürlich, nie so gross sein wie im Laboratorium; er wird 75—90% vom letzteren betragen.

Wenn in der Braunkohlenliteratur betriebsmässige Erträge von 100 und 110% gegenüber dem entsprechenden Ertrag im Laboratorium angegeben werden, so bezieht sich dies auf Daten, die mit Hilfe einer Glasretorte nach Graefe gefunden wurden. Eine solche Retorte ergibt stets weniger Öl als der Apparat von Fischer.

Wenn man annimmt, dass der entsprechende Ertrag im Aluminiumapparat etwa 62%—66% ausmacht, so wird der Ölertrag in allen Retorten etwa 45%—55% der organischen Substanz betragen. Bei 13% Feuchtigkeit ergibt das für den Rohschiefer einen Ölertrag von 17—20%.

Die Ölgewinnung in der Technik.

Aus den vorhergegangenen Betrachtungen über die thermische Zersetzung des Ölschiefers ergeben sich die Aufgabe und die Schwierigkeit der technischen Ölgewinnung. Die Aufgabe besteht darin, so viel wie möglich organische Substanz in Öl umzuwandeln und dabei so wenig als möglich Koks und gasförmige Produkte zu hinterlassen. Die Schwierigkeit besteht in der schnellen gleichmässigen Erwärmung grosser Schiefermengen unter Vermeidung der lästigen und für den Brennschiefer charakteristischen Asphaltbildung. Viele Öfen haben wegen dieser Schwierigkeit versagt, denn bei stehenden Öfen mit Aussenheizung behindert der klebrige Asphalt die Abwärtsbewegung der Füllung, bei liegenden Drehöfen aber bildet sich an den

Wänden eine dicke Asphaltkruste, die festbrennt und schliesslich jede Wärmezufuhr zum Ofeninhalt sperrt. Die Wände einer solchen Anlage glühen in der Regel durch. In der deutschen und englischen Steinkohlenindustrie verschwelt man bei der Halbverkokung nicht gerne backende Kohle, sondern sucht nach nicht backenden Sorten. Beim Kukersit ist eine solche Auswahl nicht möglich. Man kann höchstens reichere und ärmere Sorten unterscheiden, die aber beide mehr oder weniger leicht backen. Ein solches Backen kann man entweder mechanisch durch Kratzen oder durch Mischen des Schiefers mit dem beim Schwelprozess entstandenen Halbkoks vermeiden, oder durch Verwendung von Mischungen mit grösserem Aschengehalt. Das wirksamste Mittel besteht aber darin, den für die Asphaltbildung günstigen Zustand durch schnelles Erwärmen zu überschreiten und so den sich bildenden Asphalt gleich wieder zu Öl zu zersetzen. Dies wird bei Öfen mit innerer Heizung durch Dampf, Heiz- oder Destillationsabgase erreicht.

Die ersten Schwelversuche mit Schiefer in Estland wurden mit verkleinerten Nachbildungen schottischer Schwelöfen gemacht. Sie misslangen vollständig. Da die Öfen von aussen geheizt wurden und der Ölschiefer ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, so mussten die äusseren, an den Wänden liegenden Füllungsschichten sehr stark und lange erhitzt werden, bevor die Wärme bis ins Innere drang. Dadurch wurde der Schiefer der gefährlichen Temperatur von 360° — 410° zu lange ausgesetzt und es trat reichliche Asphaltausscheidung ein. Der Inhalt der Retorte bildete bald einen flüssigen Brei, der mit Eimern ausgeschöpft werden musste. So haben drei kleine stehende Retorten Fiasko erlitten. Später wurde eine grössere, liegende, rotierende Fusionsretorte bei der Grube von Wanamöis erprobt. Da man nun die Gefahr der Asphaltbildung kannte, wurde in den Ofen ein langer eiserner Schaber eingebaut, der von den rotierenden Schiefermassen mitgehoben werden und die an den Wänden ausgeschiedene Kruste beim Herunterfallen abkratzen sollte. Der Mechanismus erfüllte jedoch seine Aufgabe nicht; die Wände bedeckten sich doch bald mit einer dicken Asphaltsschicht. Die Beheizung musste verstärkt werden und schliesslich brannten die Wände durch.

An diesen Misserfolgen erkannte man damals, dass Retorten mit Aussenbeheizung für die Destillation von Ölschiefer

nicht geeignet wären. Nun arbeiten aber die bei Gold-Fields aufgestellten Davidson-Retorten dank den starken Kratzern doch ganz zufriedenstellend und beweisen, dass auch die Aussenbeheizung bei gewissen Vorbedingungen möglich ist. Dafür versagten ebenda wieder die grossen 75-Tonnen-Öfen.

Die Schwelöfen der Staatlichen Brennschieferindustrie, Bauart Pintsch.

Während der Jahre 1921 bis 1925 arbeitete bei der Staatlichen Brennschieferindustrie ein Versuchsofen mit einem täglichen Durchsatz von 7 Tonnen. Seit 1925 besteht eine grosse Anlage mit einem Durchsatz von 200 Tonnen.

Zur Anlage gehören sechs Generatoren. Der obere Teil jedes Generators bildet den Schwelraum, der untere — den Verbrennungsraum für die Schwelrückstände. Beide Teile sind durch einen konischen Zwischenschacht miteinander verbunden. Oberhalb dieses Zwischenschachtes liegt der sogenannte Ringkanal, durch den alle Heizgase aus dem unteren Teil des Ofens in den Schwelraum dringen.

Der Schwelprozess verläuft folgendermassen. Der im Steinbrecher (2) zerkleinerte und in den Siebtrommeln (3) entsprechend gesiebte Ölschiefer wird vom Elevator (1) in den Bunker (5) gefördert. Von hier gelangt er nach nochmaligem Sieben in die elektrisch angetriebenen Laufkatzen (7). Mit deren Hilfe wird jeder Generator 4—5mal in der Stunde nachgefüllt. Im Schwelraum (8) sinkt der Schiefer langsam nach unten und wird dabei allmählich erwärmt. Bei einer Temperatur von 400° setzt die Ölbildung ein und die ausgeschiedenen Öldämpfe treten zusammen mit Wasserdampf und Heizgasen durch den Ölsumpf in den Kühler (13). Dort wird der grösste Teil der Öldämpfe kondensiert. Etwaige noch übrig gebliebene Teile des Öles werden im Exhaustor (14) und Teerscheider (15) abgefangen. Das Gemisch, das jetzt nur noch geringe Mengen von Leichtöldämpfen enthält, wird in den 3 Nachkühlern (16) auf 25° abgekühlt und in den sogenannten Benzinwäschern (19) mit Rohöl nachgewaschen.

Das in diesem Prozess gewonnene Öl-Wassergemisch wird in geräumigen Gefässen (23) bis zu 60° angewärmt, damit sich das Wasser recht vollständig abscheide, mit verdünnter Natronlauge neutralisiert (24) und nach nochmaligem Abscheiden des Waschwassers als fertiges Rohöl (27) in die Tanks weitergepumpt.

SHEEN.

№ 1.250.

- | | |
|------------------------|-----------------------------------|
| 1. Ewaporator. | 17. Oileratziya. |
| 2. Kivipirustaya. | 18. Zashchitnyy. |
| 3. Sozdaniye. | 19. Kuchimennyye. |
| 4. Kontrolnyy apparat. | 20. Gornyye steny s obshchimi. |
| 5. Pustyn. | 21. Gornyye steny. |
| 6. Stroyki dlya. | 22. Stroyki dlya steny s gornymi. |
| 7. Tselnyy apparat. | 23. Stroyki dlya gornymi. |
| 8. Ustoychivyye. | 24. Stroyki dlya gornymi. |
| 9. Kuchimennyye. | 25. Stroyki dlya gornymi. |
| 10. Stroyki dlya. | 26. Stroyki dlya gornymi. |
| 11. Stroyki dlya. | 27. Stroyki dlya gornymi. |
| 12. Stroyki dlya. | 28. Stroyki dlya gornymi. |
| 13. Stroyki dlya. | 29. Stroyki dlya gornymi. |
| 14. Stroyki dlya. | 30. Stroyki dlya gornymi. |

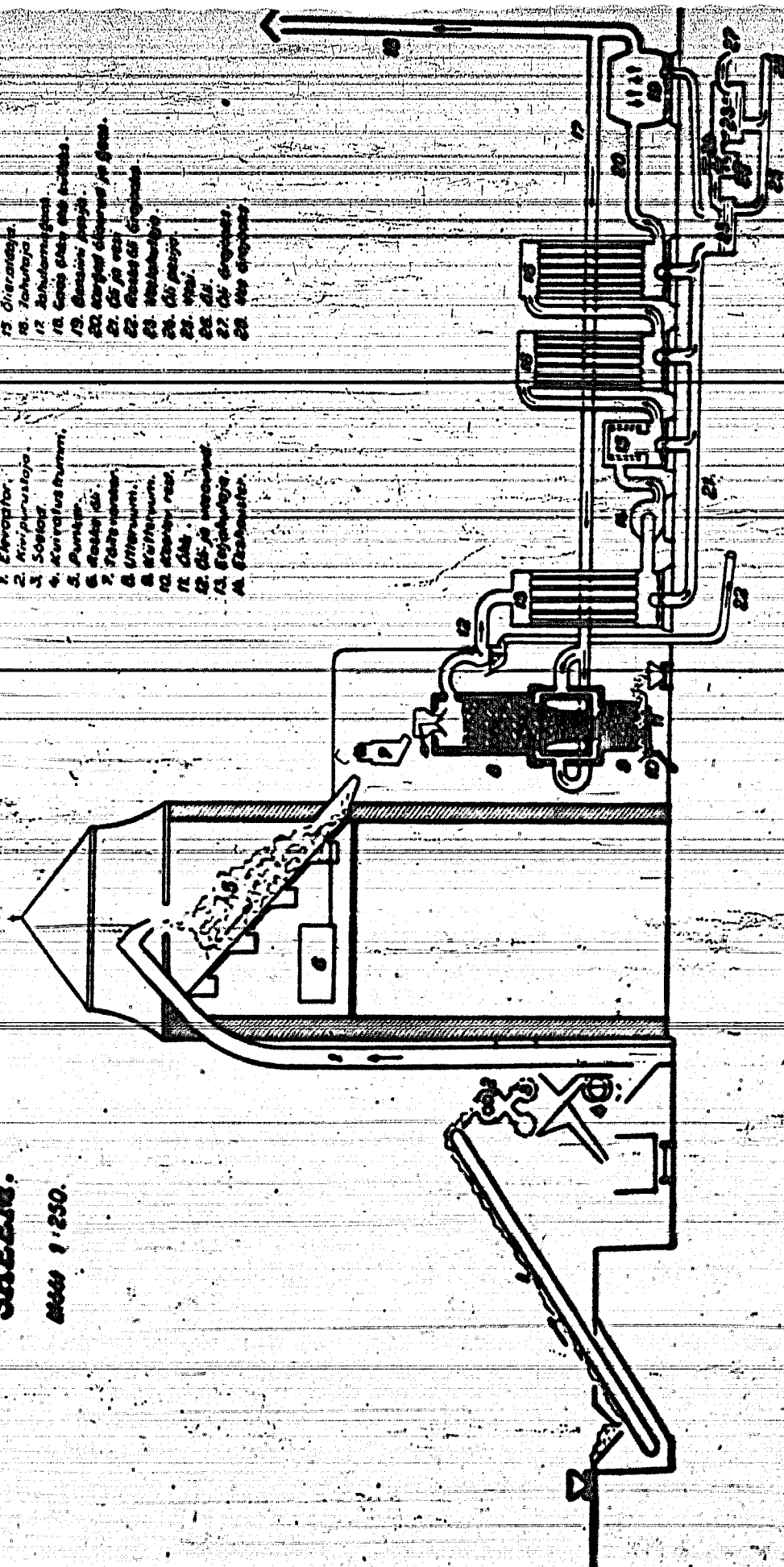


Abb. 18. Schematische Darstellung des Schwelprozesses in den P i n t s c h - S c h m e l z e n (Ölfabrik Koihla).

Die abgeschwelten 500–600° heißen Rückstände fallen durch den Zwischenschacht in den Verbrennungsraum (9) und erzeugen dort, da sie noch 10–15% brennbare Stoffe enthalten, die für den Schwelprozess nötige Wärme. Die übriggebliebene Asche wird durch einen Drehteller (10) ins Freie und mit bereit gestellten Wagen auf die Schutthalde befördert. Die Temperatur im Verbrennungsraum beträgt etwa 800–1000°. Um die Temperatur der austretenden Heizgase nach Belieben regeln zu können, wird ein Teil des übriggebliebenen Kaltgases (17) denselben zugemischt. Bei der Übernahme der Anlage wurden Ölertrag und Durchsatz zwei Wochen lang genau kontrolliert. Die Ergebnisse waren folgende:

Verarbeitete Schiefermenge	2.802.361 kg
Wassergehalt	13.2%
Täglicher Durchsatz eines Generators	33.4 t
Erhaltene Ölmenge	485.760 kg
Prozentueller Ölertrag	17.3%
Ölertrag aus dem Organischen	41.4%
Ölertrag aus dem Organischen im Fischer-Apparat	60.8%
Verhältnis der Ölerträge in Fabrik und Laboratorium	68.0%
Wassergehalt des Öles	1.1%
In Benzol unlösliche Bestandteile	0.3%
Flammpunkt nach Martens-Pensky	83° C
Viskosität nach Engler bei 50° C	5.7° E
Menge der unkondensierbaren Abgase bei 0° und 760 mm Hg.	0.644 m ³ pro kg Schiefer
Menge der leichten Benzine in den Abgasen	20,6 g pro m ³
Verbrennungswärme der Abgase im Kalorimeter nach Junkers	1242 cal pro m ³

	Elementaranalysen		
	des Schiefers	des Halbkokes	der Asche
	%	%	%
C	74.8	80.4	79.7
H	8.8	6.5	6.6
O + S + N + Cl	16.4	13.1	13.7
	100.0	100.0	100.0

**Die Verbrennungswärme
des Schiefers — des Halbkokes — der Asche**

Verbrennungswärme von 1 g Substanz	3565 cal	1473 cal	821 cal
Verbrennungswärme der org. Substanz	8500 cal	8284 cal	8274 cal

Die Elementaranalysen und Bestimmungen der Verbrennungswärme der org. Substanz wurden an Proben angestellt, die durch Aufschwemmen in schyveren Lösungen angereichert worden waren.

Elementaranalyse des getrockneten Öles. %

C	82.98
H	9.66
S	0.89
Cl	0.21
O + N	6.36

Die Verbrennungswärme des Öles betrug in der kalorimetrischen Bombe 9600 cal.

Die Trockendestillation des wasserfreien Schiefers im Aluminiumapparat nach Fischer ergab folgende Daten:

	Ertrag aus d. Schiefer	aus d. org. Substanz
	%	%
Öl	29.3	60.8
Wasser	2.2	4.5
Koks	59.1	15.3
Gas	9.4	19.5

Die mittlere Temperatur des aus den Öfen austretenden Gasgemisches betrug 140° C.

Zusammensetzung der Abgase.	%
CO ₂ + H ₂ S	18.0
O ₂	1.0
CO	6.7
C ₂ H _m	1.4
H ₂	7.8
CH ₄	1.4
C ₂ H ₀	1.1
N ₂	62.6
	100.0

Bei dem Probetrieb waren die Benzinwäscher noch nicht in Tätigkeit, daher die grosse Menge verlorengegangenen Benzins, die mit 20,6 g pro m³ in 24 Stunden schon 2,5 Tonnen ausmacht. Das spez. Gewicht dieses Benzins betrug 0,73, seine Siedegrenze etwa 40°—120° C.

Die Analyse der Heizgase beim Eintritt in den Schwelraum ergab:

	%
CO ₂	15,9
O ₂	2,2
CO	6,2

Der zur Füllung der Retorten verwendete Ölschiefer, der beim Schwelprozess entstandene Halbkoks sowie die zurückgebliebene Asche wurden ebenfalls analysiert. Die mittleren Ergebnisse der 14 Probetage waren:

	Schiefer	Halbkoks	Asche
	%	%	%
Feuchtigkeit	13,2	—	—
CO ₂	10,9	18,0	13,2
Mineralasche	34,3	62,4	75,7
Organische Stoffe	41,6	19,6	11,1
	100,0	100,0	100,0

Hieraus lässt sich die bei der Verschwelung von 100 kg Schiefer erhaltene Menge von Halbkoks und Asche errechnen — wenn man annimmt, dass der Gehalt an Mineralasche in allen drei Produkten gleich sei.

Es ergibt sich auf 100 kg Ölschiefer:

	Schiefer	Halbkoks	Asche
	kg	kg	kg
Feuchtigkeit	13,2	—	—
CO ₂	10,9	9,9	5,9
Mineralasche	34,3	34,3	34,3
Organische Stoffe	41,6	10,7	5,1
	100,0	54,9	45,3

An Hand dieser Zahlen können wir uns die Wärmebilanz der Pintsch'schen Schwelöfen nach den Angaben von 1926 folgendermassen vorstellen:

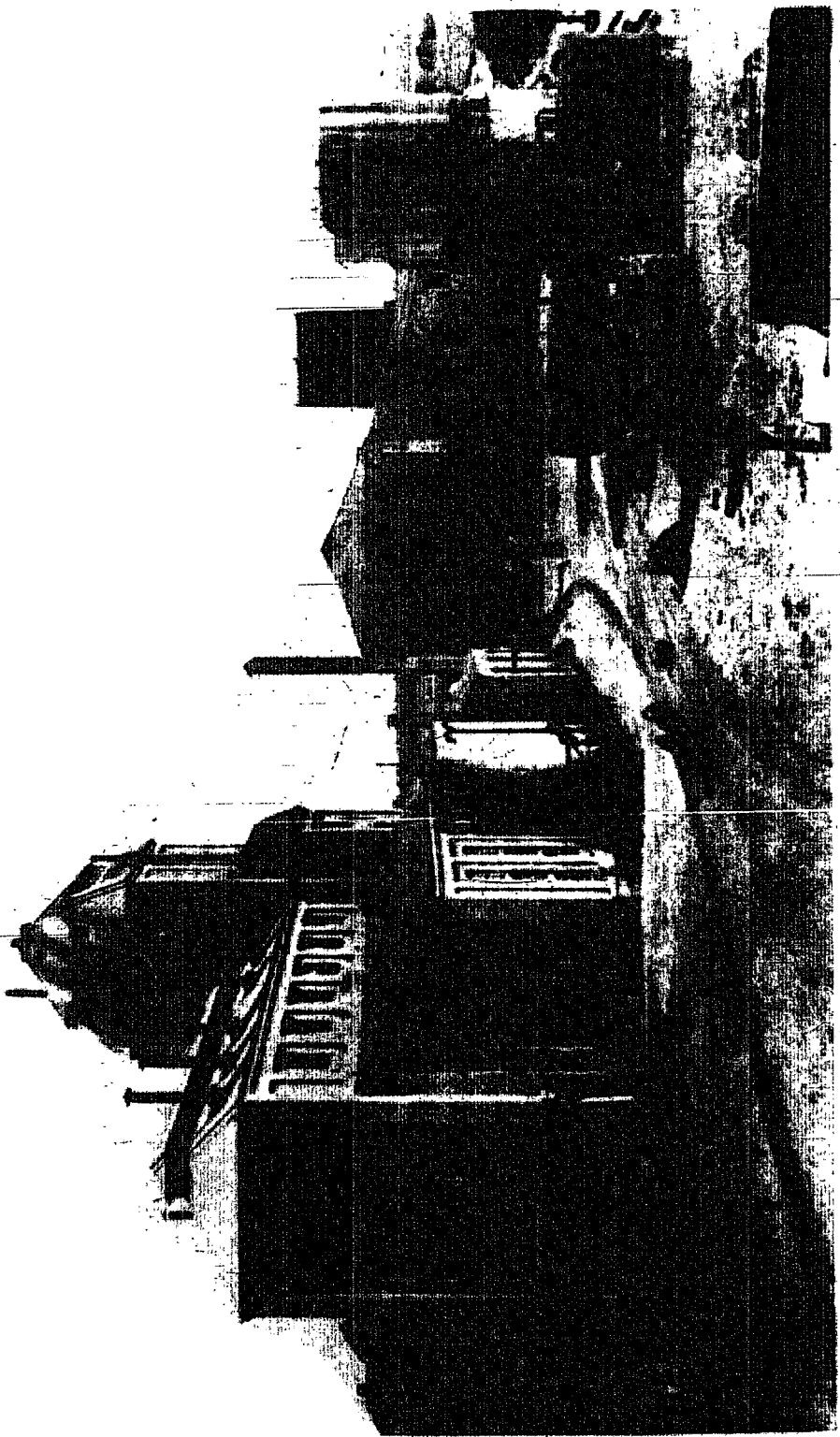


Abb. 19. Ansicht des staatlichen Betriebes.

Füllung der Retorten mit 13,2% Feuchtigkeit enthält	356.500 cal
Erhaltenes Öl (17,3 kg zu 9600 cal) enthält	166.100 „
Abgase (644 m ³ zu 1242) enthalten	79.995 „
Asche (45,3 kg zu 821 cal) enthält	37.191 „
Im heissen Öl fühlbare Wärme	1.210 „
In der heissen Asche fühlbare Wärme	2.100 „
Im heissen Gas fühlbare Wärme	3.740 „
Verdampfen des Wassers [13,2 kg zu (637 + 20) cal]	8.670 „
Für die Spaltung des CaCO ₃ verbrauchte Wärme	5.100 „
Strahlungsverlust der Öfen (zu 10% angenommen)	35.650 „
	338.746 cal
Unbekannte Verluste (betragen 5%)	17.754 „
	356.500 cal

Die „unbekannten“, nicht errechenbaren Verluste betragen somit 5% der Gesamtwärme, und werden durch verschiedene Umstände herbeigeführt, wie z. B. Abkühlung des Heizraumes durch den eintretenden Dampf. Nachbrennen der Asche auf dem Drehteller, Löschen der heissen Asche mit Wasser, Verluste an Gas beim Füllen der Generatoren und anderes.

Der Wirkungsgrad der Anlage betrug

auf das gewonnene Öl bezogen	46,6%
auf Öl und Abgas bezogen	72,5%

Die Wärmebilanz für den Schwelraum allein zeigte einen recht grossen Fehlbetrag an Wärme.

Aufgewendet sind 100 kg Schiefer mit 356.500 cal.

Erhalten sind:

als Öl	166.100 cal
als Halbkoks (54,9 kg zu 1473 cal.)	80.868 „
als Abgas (90% seiner Gesamtwärme)	71.987 „

318.955 cal

Fehlbetrag 10,5% 37.545 „

356.500 cal

Später wurde im Betrieb eine weitere Siebanlage eingebaut, mit der das Schieferklein bei dem Austritt aus dem Bunker nochmals abgesiebt wurde. Diese Anlage erhöhte den Wirkungsgrad der Ölfabrik, so dass jetzt der Ölgewinn 70—75% des Ertrages im Laboratorium beträgt. Der thermische Nutz-

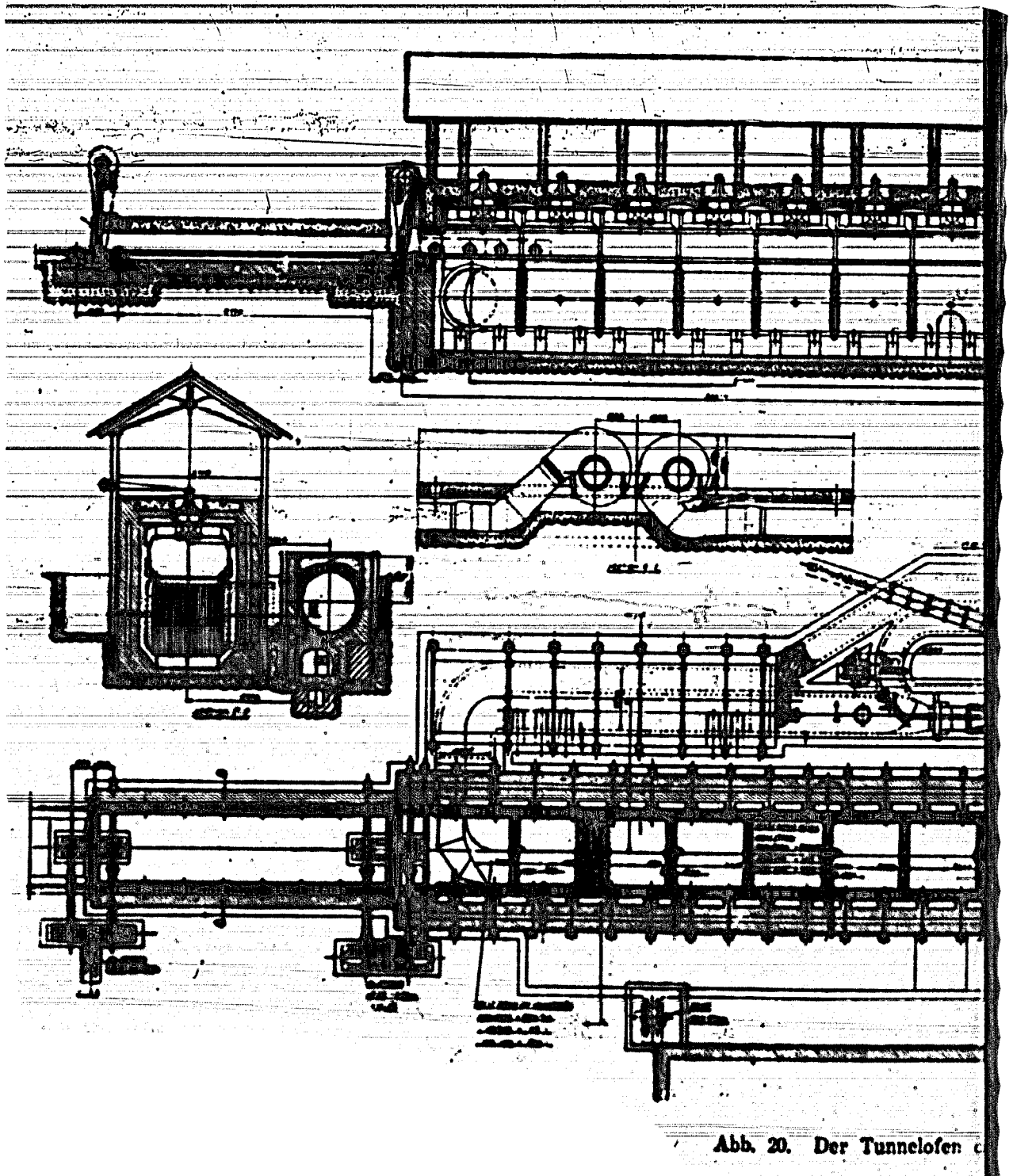


Abb. 20. Der Tunnelofen c

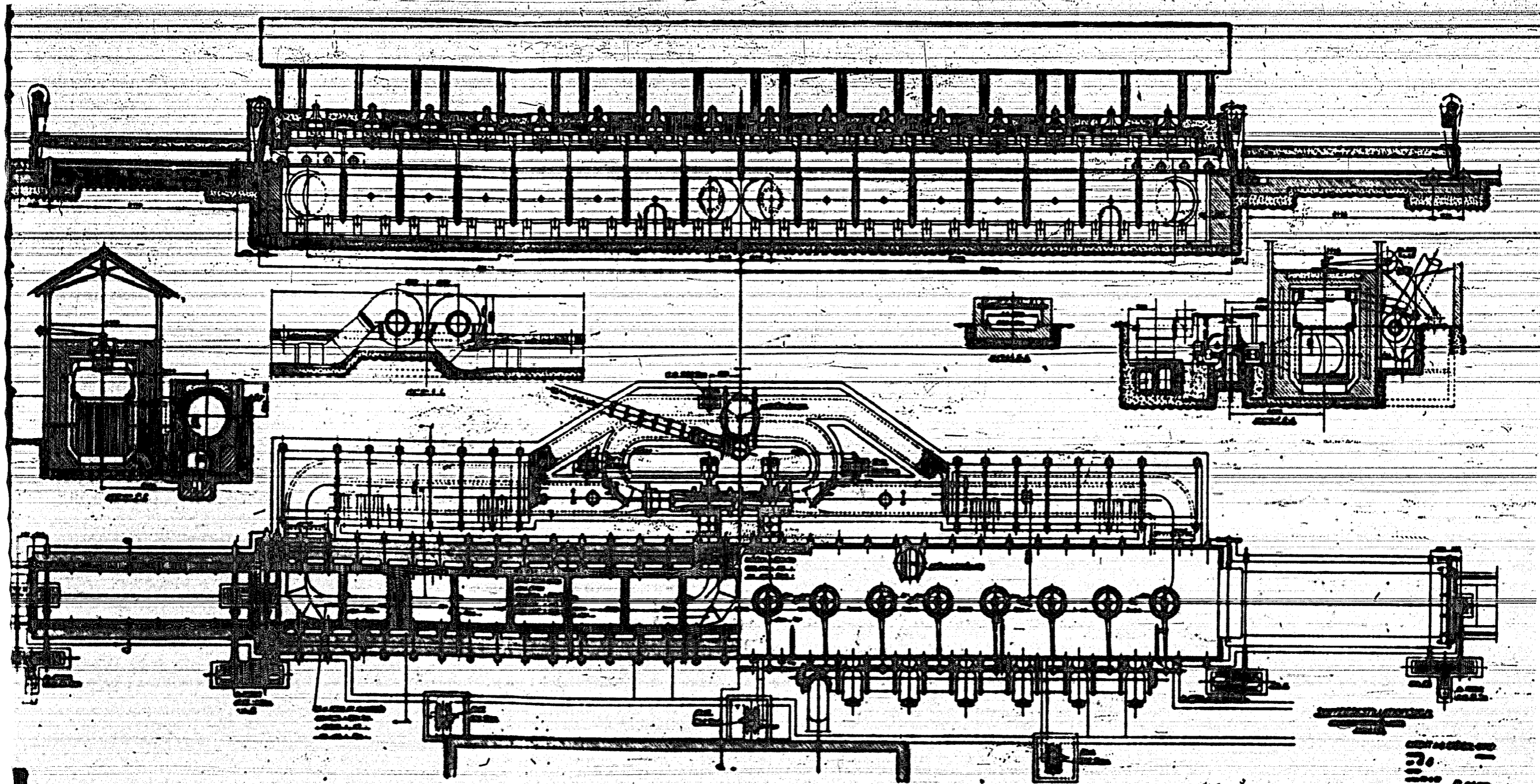


Abb. 20. Der Tunnelofen des estländischen Ölschieferkonsortiums.

8907

effekt der Schwelanlage stieg damit auf 75%. Auch der Durchsatz vergrösserte sich und beträgt schon 35—37 Tonnen.

Eine weitere Verbesserung des Wirkungsgrades brachten die Benzinwäscher mit sich. In ihnen wird das Rohöl um 5—10% seiner ursprünglichen Menge mit Leichtöl angereichert.

Die für die Verschmelzung von 1 kg Ölschiefer benötigte Wärmemenge beträgt bei den Pintsch'schen Generatoren etwa 190 cal (siehe Seite 69). Ein Tunnelofen benötigt etwa 350 bis 450 cal.

Die Vorteile der hier beschriebenen Öfen liegen in ihrer einfachen Bau- und Arbeitsweise. Ihre Nachteile bestehen darin, dass ihr Inhalt bei ungleichmässiger Aufschüttung und verschieden grossen Schieferstücken leicht backt. Hierbei gehen die langsam erwärmten Teile in Asphalt über und gelangen unverschwelt in den unteren Generatorraum. Ausserdem erfordern die von den Abgasen mitgenommenen Benzindämpfe eine Erweiterung der Waschanlagen, wenn man sie vollständig gewinnen will.

Das Schwelwasser enthält 0,32% NH_3 .

Die Anlage des estländischen Ölschieferkonsortiums in Sillamäe ¹⁾.

Die Anlage ist auf der Abb. 20 dargestellt. Der Schwelofen ist ein Tunnelofen von ca. 50 m Länge, mit einer Eintrittskammer und Austrittskammer von je ca 11 m Länge, welche durch Schleusentore von der Aussenluft und voneinander getrennt sind.

Durch den Ofen führt ein Gleis von 2700 mm Spurweite, auf welchem flache Wagen mit durchbrochenem Boden und seitlichem Sandabschluss von 2700 mm Breite, 2500 mm Länge und 300 mm Schütthöhe den Ofen durchwandern. Jeder Wagen enthält ca 1500 kg Schiefer. Im Schwelraum haben zwanzig Wagen Platz, in der Vorkammer und Austrittskammer je vier Wagen. Im Schwelofen beträgt folglich die Schiefercharge bei voller Füllung der Wagen bis zu 30 Tonnen Schiefer, und können bei $2\frac{1}{2}$ -stündiger Schwelzeit maximal bis zu 288 Tonnen in 24 Stunden durchgesetzt werden. Dieses geschieht so, dass jede halbe Stunde je vier Wagen aus der Austrittskammer austreten, die Wagenreihe im Schwelofen um vier Wagen vorwärts

¹⁾ Nach R. Zeidler. „Neue Wege der Verwertung des Ölschiefers.“

geschoben wird und vier Wagen in die Austrittskammer eintreten, worauf aus der Eintrittskammer vier Wagen in den Schmelofen und vier neue Wagen in die Eintrittskammer geschoben werden.

Der Vorschub der Wagen geschieht durch elektrisch angetriebene Zahnräder, welche in Zahnstangen am Boden der Wagen eingreifen.

Die Beheizung erfolgt durch zwei getrennte Stränge von Heizkörpern, welche unter den Wagen angeordnet sind. Die Heizkörper haben einen rechteckigen Querschnitt von 2500 mm Breite bei 2000 mm Höhe und sind aus starkem Blech genietet und untereinander durch Kompensatoren verbunden. In jedem Heizkörper sind vertikale Rohre von 95 mm innerem Durchmesser eingewalzt, durch welche die zirkulierenden Schmelddämpfe ziehen. Die Heizgase ziehen durch die verbundenen Heizkörper und umspülen die Rohre von aussen. Die Gesamtheizfläche der Heizkörper beträgt ca. 1600 m². Die den beiden Feuerungen nächstgelegenen Heizkörper sind aus feuerfestem rostfreiem Stahl hergestellt.

Der Ofen hat einen Aussenmantel aus zusammengeschweissten Blechen und ist von der Aussenluft vollständig isoliert. Beim Eintritt und Austritt der Heizgase in den und aus dem Ofen sind Krümmer als Heizkörper angeordnet, welche ebenfalls an den Aussenmantel geschweisst sind und eine vollständige Isolierung der Heizgase von den Schmelgasen herbeiführen.

Die Beheizung erfolgt in der ersten Hälfte des Ofens im Gleichstrom der Heizgase und des Schiefers, in der zweiten Hälfte im Gegenstrom. In der Mitte des Ofens saugen zwei Exhaustoren die Heizgase aus den Heizkörpern und jagen sie zum grösseren Teil als Rücklaufgas zurück in die Feuerungen, um hier die erwünschte Temperatur zu erhalten, während jener Teil der Heizgase, welcher in den Feuerungen hinzukommt, durch einen Ljungström-Luftvorwärmer in den Trockenofen für Nodulen mit ca. 170—200° aus dem Kreislaufe austritt.

Die zwei Feuerungen bestehen aus langgestreckten horizontalen Kammern von kreisförmigem Querschnitt, welche längs des Ofens angeordnet sind, und werden mit dem permanenten Schmelgase, vorgewärmter Luft und etwas Öl beheizt, da das Schmelgas nicht vollkommen für die Beheizung ausreicht. Aus

den Rücklaufkanälen treten die Rücklaufgase in die Feuerungen durch seitlich im Boden der Feuerungen offen gelassene Schlitzte ein und mischen sich mit den frischen Heizgasen in einem solchen Verhältnis, dass sich die erwünschte Temperatur bildet. Die Heizgase treten in die Heizkörper aus der ersten Feuerung mit ca. 800—900° ein, aus der zweiten Feuerung mit ca. 600—700° und treten in der Mitte mit ca. 450—500° aus. Dank dem Prinzip der Rücklauffeuerung und der Anwendung eines Luftvorwärmers können die Temperaturen beliebig eingestellt werden und beträgt demnach der Essenverlust nicht über 10%.

In die Decke des Ofens sind sechzehn Zirkulationsventilatoren eingebaut mit einer Leistung von je ca. 8,33 m³ pro Sekunde, welche die sich bildenden Schweldämpfe einschliesslich des durch Trocknung des Schiefers sowie durch die Schwelung gebildeten Wasserdampfes durch die Heizkörperrohre und die Schieferwagen von unten nach oben und zurück unter die Heizkörper einen Kreislauf vollführen lassen und die Wärme der Heizkörper auf diese Weise dem Schiefer übertragen. Pro Quadratmeter Wagenfläche kommen somit ca. 1 m³ zirkulierende Schweldämpfe pro Sekunde; doch kann die Intensität des Kreislaufes noch auf ca. 1,5 m³ pro 1 m² Rostfläche vergrössert werden, ohne dass der Kraftverbrauch allzu sehr wächst. Der Kraftverbrauch beträgt pro Ventilator ca. 3—4 PS.

Die ausgeschwollenen Kokswagen werden gelöscht, auf einen fahrbaren Kipper gekippt und auf die Umlaufgeleise geschoben, um den Kreislauf durch den Ofen von neuem zu beginnen.

Der Koks enthält noch ca. 600—800 WE. pro 1 kg Schiefer und soll des weiteren, warm wie er aus dem Ofen kommt, in Generatoren vergast werden, wobei nach Abzug der Verluste ca. 450—500 WE. pro 1 kg Schiefer disponibel werden und ausreichen dürften, um den Wärmeaufwand des Ofens zu decken.

Die Kondensation besteht aus einer Vorlage, in welche sechs seitliche Austrittsrohre aus dem letzten Drittel des Ofens münden und welche nach Belieben durch Ölabschluss geschlossen oder geöffnet werden können.

Die mit ca. 500° in die Vorlage am Ende des Ofens aus tretenden Schwelprodukte gelangen mit ca. 300° in den Rieselkühler, in welchem die Temperatur bis ca. 150° sinkt und welcher den Zweck hat das Schweröl niederzuschlagen. Der Kühler hat Raschigringfüllung, durch welche die Schwelgase aufsteigen

und durch auf ca. 100° in einem Ölkühler gekühltes Schweröl berieselt werden.

Die Dämpfe gelangen aus dem Rieselkühler in einen Theissenwäscher, in welchem der Schwerölnebel mechanisch durch Zentrifugalkraft ausgeschieden wird, und durch einen Tropfenfänger mit ca. 125° in die Wasserröhrenkühler.

Das im Theissenapparat und im Tropfenfänger niedergeschlagene Schweröl enthält schon einige Spuren von Wasser und Benzin und muss erst als Rieselöl den Rieselkühler passieren, um wasserfrei und benzinfrei aus dem Rieselkühler als Schweröl mit ca. 200° auszutreten. Im Rieselkühler und Theissenwäscher werden ca. $\frac{2}{3}$ des Gesamtrohölcs niedergeschlagen.

In zwei nachfolgenden Wasserröhrenkühlern wird das Leichtöl und das Schwelwasser nebst der Feuchtigkeit niedergeschlagen und trennt sich das Leichtöl, welches ein spez. Gewicht von ca. 0,8—0,82 hat, leicht vom Wasser. In diesem Leichtöle ist das gesamte Benzin konzentriert und es enthält normalerweise 60—80% Fraktionen unter 200°.

Die auf die Wassertemperatur abgekühlten Schwelgasc streichen darauf durch einen Ströderwäscher und eine gewöhnliche Waschkolonne im Gegenstrom zu dem Waschöle, welches, in den Wäscher oben eingespritzt, aus dem Ströderwäscher angereichert austritt und das Gasbenzin mit sich führt.

Ein Gasgebläse treibt das permanente Gas zu den Ofenfeuerungen.

Bei den gegebenen Verhältnissen ist eine normale Leistung von 240—270 Tonnen pro 24 Stunden erreicht worden, welche 1. von der Schmelzeit, die $2\frac{1}{2}$ Stunden betragen musste um die grösseren, über 100 mm grossen Schieferstücke durchzuschwelen, und 2. von dem Füllungsgrade der Wagen, von denen namentlich die mit Nodulen gefüllten Wagen nicht immer ganz voll waren, abhängig ist.

Das Schwelgas enthält je nachdem, ob schonend oder weniger schonend geschwelt wird, ob organreicherer oder -ärmerer Schiefer zur Anwendung kommt, pro 1 kg feuchten Schiefer zwischen 200 und 500 WE. Im Durchschnitt kann man mit ca. 300 WE. rechnen. Es fehlen also durchschnittlich bei einem Wärmebedarf von ca. 400 WE. und bei einigermassen schonender Schwelung ca. 100 WE. im Gase, welche durch Zuheizung mit ca. 1—1,5% Öl zu ersetzen sind. Tatsächlich hat der

Betrieb erwiesen, dass bei voller Leistung des Ofens je nach der Jahreszeit nur 1,0—2,0% vom allerschwersten Öle zugeheizt werden müssen. Bei nicht voller Leistung des Ofens, feuchterem Schiefer, nicht voller Ausnützung des Gases, — was in Ermangelung eines ausgleichenden Gasholders manchmal vorkam, — stieg, natürlich, der Ölverbrauch bisweilen auf 3—4%.

Technisch kann der Ofen seiner Konstruktion nach etwa 3—4 Wochen lang ununterbrochen arbeiten, und ist daher jeden Monat ein Stillstand von 3—4 Tagen erforderlich, um die Rohre und die Ventilatoren von dem sich in ihnen ansetzenden Koks zu reinigen.

Weitgehende Versuche und Untersuchungen nach verschiedenen Richtungen hin haben erwiesen, dass die Gasbenzinalgewinnung durch grosse Mengen Waschöl jedenfalls unter den gegebenen Verhältnissen die rationellste und wirtschaftlichste Methode darstellt.

Eine künstliche Kühlung bis zu -10° oder -20° dürfte jedoch für die Kondensation des aus dem Waschöle abgetriebenen Gasbenzines durchaus angebracht sein, worauf das Gasbenzin so rasch wie möglich, noch in kaltem Zustande, mit Ölbenzin gemischt werden müsste, damit seine Verluste beim weiteren Lagern möglichst vermindert würden.

Kraftbedarf der Anlage:

1. Zerkleinerung, Aufbereitung und Nodulisierung	27 KW
2. Schwelung:	
Zirkulationsventilatoren	40 "
Exhaustoren	72 "
3. Kondensation	17 "
4. Entbenzinierung und Raffinierung	8 "
5. Bitumenblaseanlage	12 "
6. Pumpwerk und Trommelwerkstatt	13 "
7. Reparaturwerkstatt	14 "
8. Beleuchtung	15 "

Summa 218 KW

Der Kraftverbrauch der Schwelung beträgt folglich pro Tonne Schiefer ca. 10—11 KW-Std., — darunter die Zirkulation ca. 4 KW-Std., der Kraftverbrauch der ganzen Anlage — ca. 20—22 KW-Std.

Die Olausbeuten betragen beim Dauerbetriebe ca. 19%. Eine Rekordausbeute von 22% Öl während 14 Betriebstagen ist von R. Zeidler in seinem Buche beschrieben und diese letztgenannte Zahl liegt allen seinen Kalkulationen des zukünftigen Betriebes zugrunde.

Tunnelofen der A/G „Kiviöli“ - Estn. Steinöl A/G. in Kiviöli.

Abb. 20. zeigt das Gesamtbild der Anlage. Der Schiefer gelangt aus den Gruben zuerst in eine Brech- und Siebanlage, wo der Schiefer durch Schüttelsiebe in drei Sorten geteilt wird und

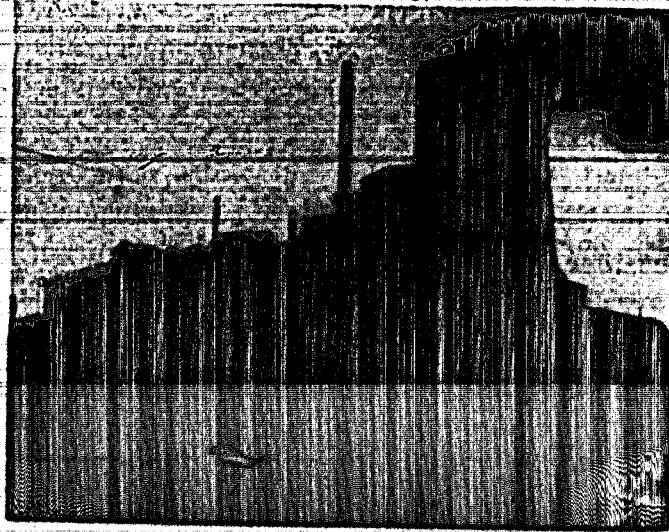


Abb. 20. Schwelanlage in Kiviöli.

zwar: in Stückschiefer von 25—75 mm (60%), in Nusschiefer von 10—25 mm (15%) und in Feinschiefer unter 10 mm (25%). Die Schwelwagen ($2 \times 1,2 \times 1,2$ m, Abb. 21) werden mit Stück- und Nusschiefer proportional bis zu einer Höhe von 1 Meter gefüllt.

Der eigentliche Schwelkanal (Abb. 23) besteht aus einem Eisenrohr von ca. 2,0 Meter Durchmesser und 8 mm Wandstärke (Schnitt nach AB, JK, und LM), Durch drei Schleusen U wird der Kanal in drei Abteilungen geteilt (Schnitt AB) und zwar in einen 13 Meter langen Trockenraum, 26 Meter langen Schwelraum und 5,50 Meter langen Lösraum. Die einzelnen Abteilungen werden durch pneumatisch eingertückte Schleusen U abgedichtet, welche die Bewegung der Wagen längs dem Tunnel gestatten ohne dass

Gase aus einer Abteilung in die andere gelangen können. Die Wagen sind mit je 2 Stützen versehen, denen am Kanalboden ebensolche Stützen entsprechen.

Die Ventilatoren S — von je 20 PS — befinden sich unter den einzelnen Wagen (Abb. 22). Sie saugen aus dem Tunnel das Gasgemisch ab, saugen es durch röhrenförmige Überhitzer, welche in einem besonderen, dem Tunnel parallellaufenden Korridor angebracht sind, und blasen es in die Wagen ein. Die Röhren der am meisten beanspruchten Heizelemente bestehen aus rostfreiem Stahl (Abb. 23, Schnitt nach AB JK).

Im Trockenraum (Abb. 23) wird jeder Wagen ebenso von einem besonderen Ventilator bedient (Schnitt nach LM). Der Ventilator saugt von unten den Wasserdampf aus dem Wagen, zieht ihn durch einen Überhitzer und treibt ihn in den Tunnel über



Abb. 21. Die Beschickung des Wagens.



Abb. 22. Zugang zu den Ventilatoren.

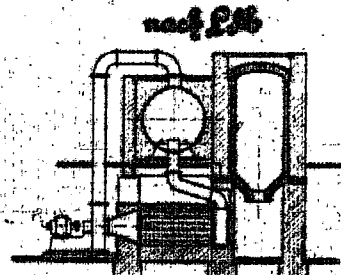
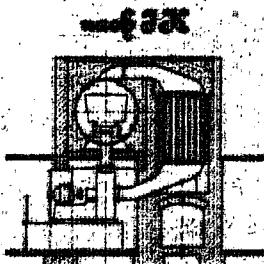
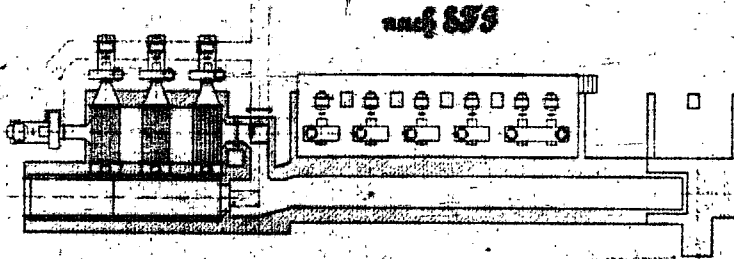
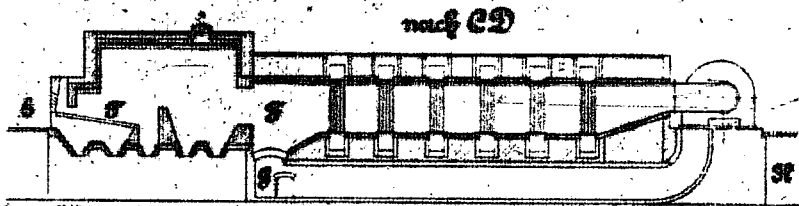
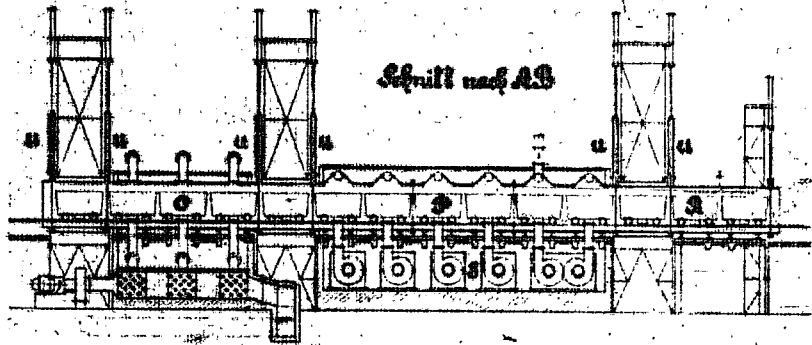


Abb. 23. Schnitte zur Anlage der A/G „Kiviöli“.

dem Wagen. Die Überhitzer des Trockenraumes sind in einem besonderen Korridor unter dem Tunnel aufgestellt.

Die Heizung aller Überhitzer wird durch die Heizgase der neben der Trockenabteilung erbauten Feuerungsanlage geleistet (Abb. 23, Schnitt nach CD, nach EFG und nach LM). Aus der Feuerung werden die Heizgase durch den Korridor mit den Überhitzern der Destillationsabteilung von dem Hauptventilator, der sich am Ausgangsende des Ofens befindet angesaugt (Schnitt nach CD). Der Ventilator treibt die Gase durch einen unter dem Korridor mit den Überhitzern befindlichen Kanal wieder zurück (Schnitt nach CD und EFG und JK). Am Ende des Kanals teilen sich die Gase in zwei Ströme (Schnitt nach CD und EFG), von denen einer in eine besondere Kammer zwischen Feuerungsanlage und Korridor der Überhitzer tritt, wo er sich mit heissen Heizgasen vermischt und vom Hauptventilator von neuem durch die Überhitzer gesaugt wird, — während der andere Gasstrom von einem besonderen Exhaustor in den Überhitzerkorridor des Trockenraumes abgesaugt (Schnitt nach EFG) und dann in den Rauchfang abgestossen wird.

Die Feuerung ist für Feinschiefer eingerichtet, welcher auf einem Wanderrost T verbrannt wird. Es wird ca. 10% Feinschiefer mit 15 bis 20% Wassergehalt verfeuert, ausserdem das entbenzinierte permanente Schwelgas in einer Menge von 25—30 m³ per Tonne mit 7000 cal/m³.

Der zu verschmelzende Schiefer gelangt zuerst in den Trockenraum O (Abb. 23, Schnitt AB und 24) (5 Wagen) daraus werden die Wagen einzeln alle 12—13 Minuten in den Schwelraum geschleust. Im Schwelraum P befinden sich 10 Wagen. Die Schweldauer beträgt ca. 2 Stunden. Die ausge-

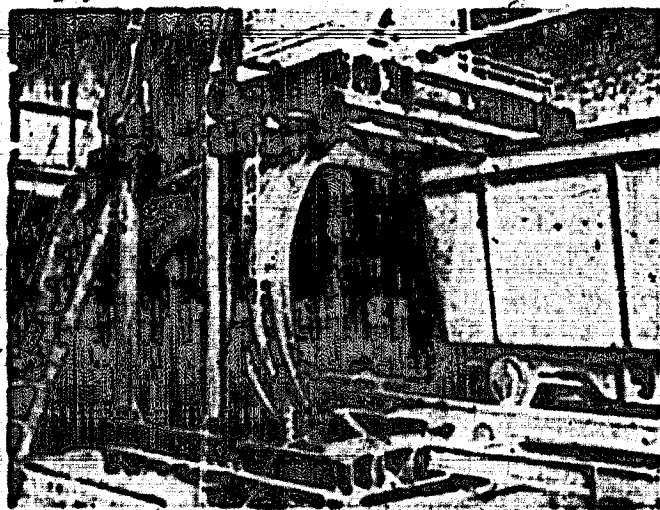


Abb. 24. Eintritt des Wagens in den Schwelofen.

schwelten Wagen werden dann in dem Löschraum R mit Wasser gelöscht und ausgeschleust. Der Rückstand wird auf die Halde abtransportiert. Die 2 Öfen besaßen einen Gesamtdurchsatz von 425 bis 450 Tonnen pro 24 Stunden. Der Durchsatz ist aber im letzten Jahre dank dem Einbau eines Vortrockners wesentlich vergrößert worden.

Der Ofen kann monatlich 25—27 Tage in Betrieb sein. Pro Ofen und Schicht sind 12 Arbeiter beschäftigt.

Die Olausbeute beträgt auf grubenfeuchten Schiefer berechnet 19—21%.

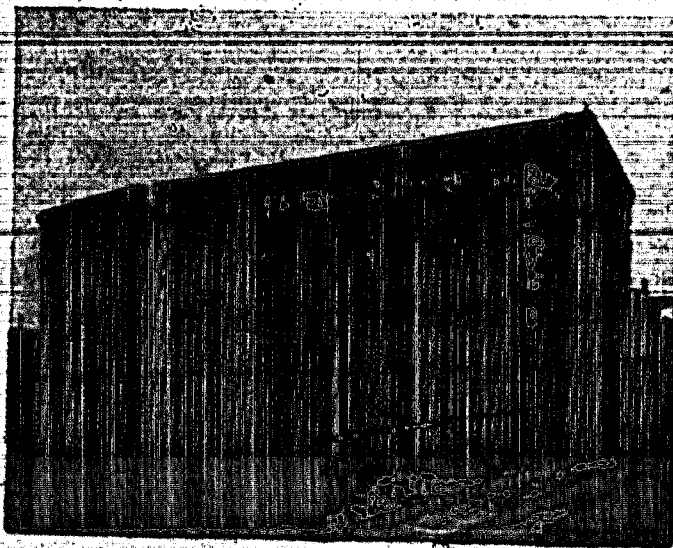


Abb. 25. Die Raffinerie und Gasbenzingerinnungsanlage.

Die Öldämpfe gelangen zuerst in eine Rohrenbatterie, die als Luftkühler dient; hier wird Öl von sp. Gew. 1,03 erhalten, das kein Wasser enthält. Weiter folgt ein kleiner Wasserkühler, der ein noch praktisch benzinfreies Kondensat mit dem spez. Gew. etwas unter 1,0 liefert. Darauf gelangen die Dämpfe in einen weiteren Wasserkühler; hier erhält man ein Öl mit ca. 50% Benzin, und schliesslich gelangen sie in einen Wasserkühler, der das Rohbenzin mit ca. 90% Benzin liefert. Die abfliessenden Kondensationswässer werden zusammen mit dem ölhaltigen Wasser aus dem Löschraum des Schwelofens in eine Fanggrube geleitet.

Die Kondensationsgase gelangen nun in die Gasbenzingerinnungsanlage (Abb. 25). Die Gase werden durch eine

Ammoniakkältemaschine (mit Chlorkalziumlauge als Kühlmittel) auf -15° abgekühlt, wobei ein Teil des Gasbenzins sich abscheidet (bis 100° siedend). Die kalten Gase werden darauf mit ebenfalls auf -5° abgekühltem Waschöl in einer Batterie von Türmen gewaschen. Als Waschöl dient der Entbenzinierungsrückstand des ursprünglich 50% enthaltenden Leichtöles. An Gasbenzin wird 0,8—1,0% vom Schiefer erhalten, etwa 40% davon durch Waschöl, der Rest durch Ausfrieren.

Entbenzinierung. Die Entbenzinierung geschieht in einem Abtreiber. Der Dampfverbrauch beträgt 2,8 Tonnen pro Tonne Rohbenzin.

Es ist interessant, hier zu vermerken, dass die Öle aus Pintschretorten und aus den beiden beschriebenen Tunnelöfen in ihrer chemischen Natur nicht identisch sind. Obgleich alle Brennschieferöle durch Kracken aus dem organischen Anteil entstanden sind, so ist doch das Öl aus den Pintschretorten nur einmaligem Kracken unterworfen gewesen, während die Öle aus den Tunnelöfen ein wiederholtes Kracken in den Überhitzerrohren erlitten haben und dadurch stärker aromatisiert sind.

Die Bamag-Meguine-Retorte¹⁾.

Diese Retorte besteht aus einem sich rasch drehenden Zylinder, an dessen Innenwand der fein gemahlene Schiefer durch die Zentrifugalkraft in einer etwa 4 cm starken Schicht angedrückt wird und durch einen anderen konzentrischen Zylinder von geringerem Durchmesser mit Schraubenwindungen an der äusseren Haut, welcher etwas langsamer rotiert, heruntergeschraubt wird. Die Beheizung geschieht von aussen, von oben nach unten, im Gleichstrom, und die Schwelprodukte werden nach innen abgezogen. Die Versuchsretorte hatte eine tägliche Leistung von ca. 5 Tonnen Staubkohle. Es wurde ein ziemlich verwitterter Schiefer aus den Gruben der Estnischen Steinöl A/G zu den Versuchen verwendet (51% Öl aus der organischen Substanz). Der Schiefer backte darum auch wenig an die Retortenwände an. Die Leistung betrug bei trockenem Schiefer mit 2,3% Feuchtigkeit bis zu 38 kg pro 1 m² und Stunde, bei 10,6% Wassergehalt — 21 kg pro Stunde. Die Retorte lieferte 69—74% der Fischerernte.

¹⁾ Nach R. Zeidler. Neue Wege der Verwertung des Ölschiefers. In Estland ist eine solche Retorte nicht aufgebaut.

Die Resultate von sieben Versuchen sind in der folgenden Tabelle kurz zusammengefasst:

Versuche	A	B	C	D	E	F	G
Organische Substanz des Schiefers in %	46,9	46,9	47,7	48,0	48,2	46,6	49,3
Fischerausbeute auf die org. Substanz berechnet %	52,8	52,8	51,8	53,0	51,8	51,5	51,5
Feuchtigkeit des Schiefers %	2,3	3,3	4,4	3,9	10,6	10,6	10,6
Durchsatz pro 24 Std. kg	4672	4379	4347	4110	3521	2868	2880
pro 1 m ² u. Stunde kg	38	35,3	35	31,5	23,7	21,4	21
Gesamtöl	18,1	18,2	17,0	18,3	18,2	17,4	21,5
Darunter:							
Gasbenzin %	1,5	1,5	1,6	1,2	1,5	1,5	1,5
Ölbenzin %	3,6	4,3	3,3	3,5	3,7	3,3	3,1
Gesamtölausbeute in % der Fischerausbeute	73,0	74,0	69,0	72,0	73,0	72,5	84,5
Schmelgas Liter pro kg	84,2	92,0	82,0	80,5	119	150	134
Oberer Heizwert des Gases	6805	7944	6500	6511	6256	6975	7745
Koksausbeute %	60,0	60,0	59,5	59,5	59,5	56,0	54,5
Koksausbeute d. Fischerschmelzung %	65,2	65,2	65,2	65,0	65,0	66,0	65,4
Heizwert des Kokes	1448	1448	1898	1858	1444	1444	1444
Staubgehalt des Öls %	0,07	0,11	0,23	0,34	0,27	0,33	0,01

Die Davidson'sche Drehretorte.

Die Davidson'sche Drehretorte (Abb. 27) besteht aus einem geneigten Stahlzylinder a von 4 Fuss Durchmesser und 75 Fuss

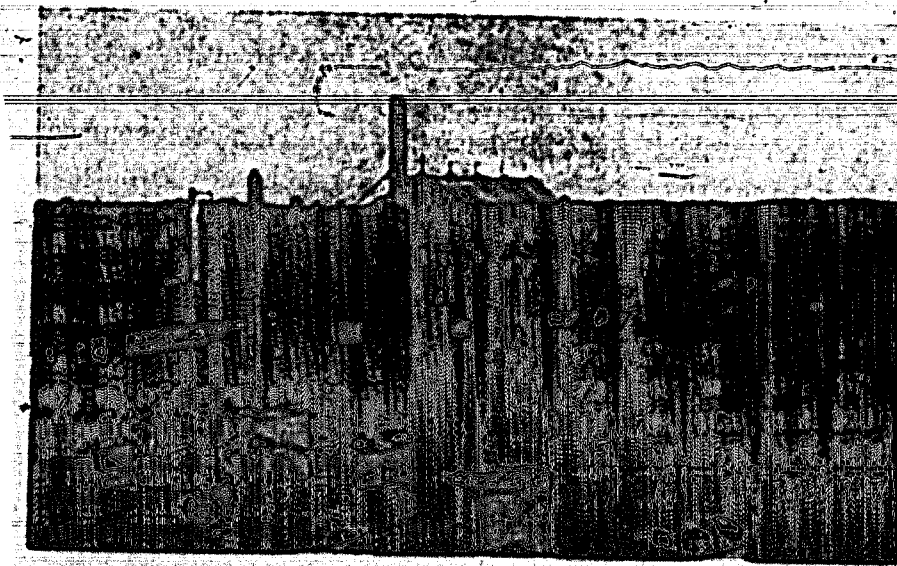


Abb. 20. Anlage der Gold-Fields.

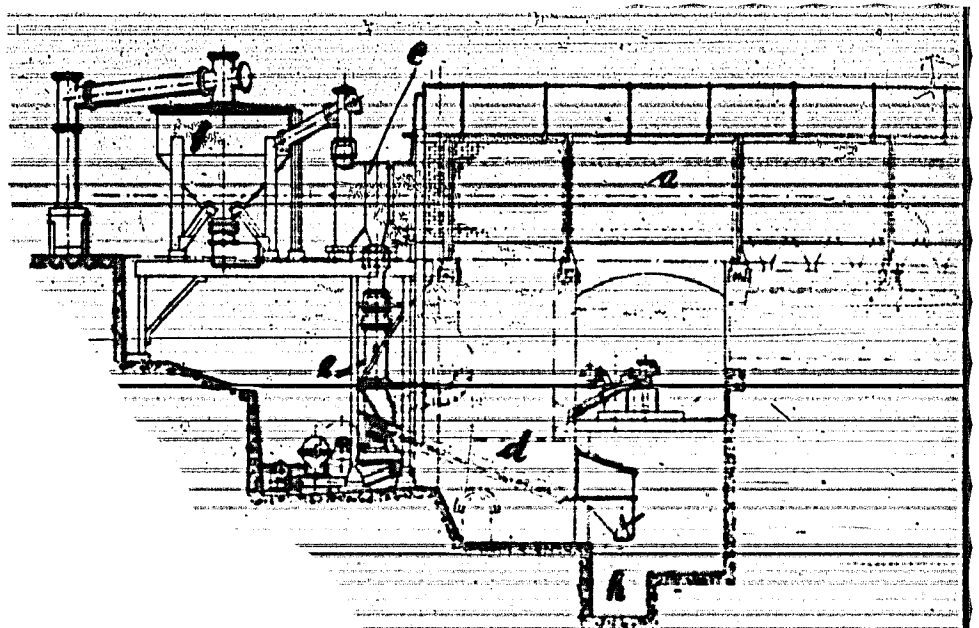


Abb. 27. Die Davidson's

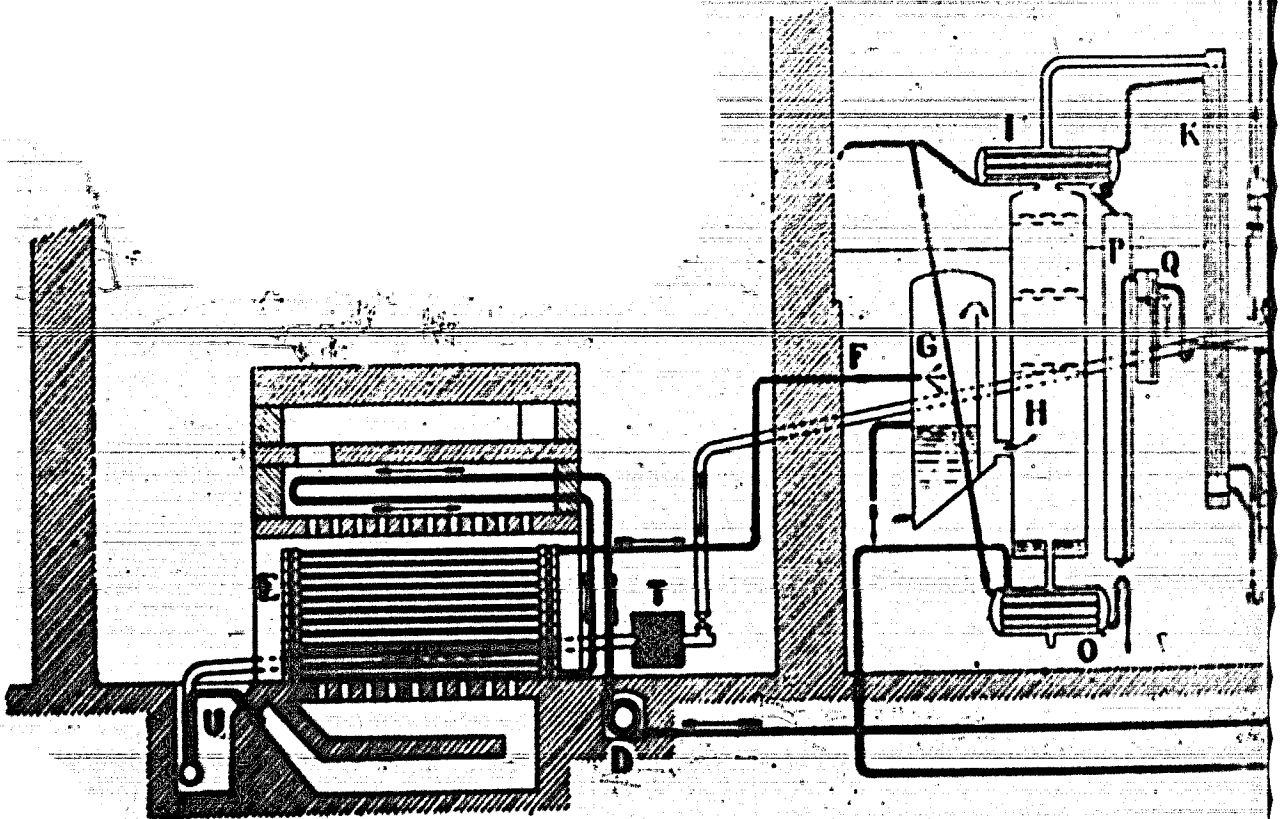


Abb. 31. Kracken des Brennschieferöls im Staat

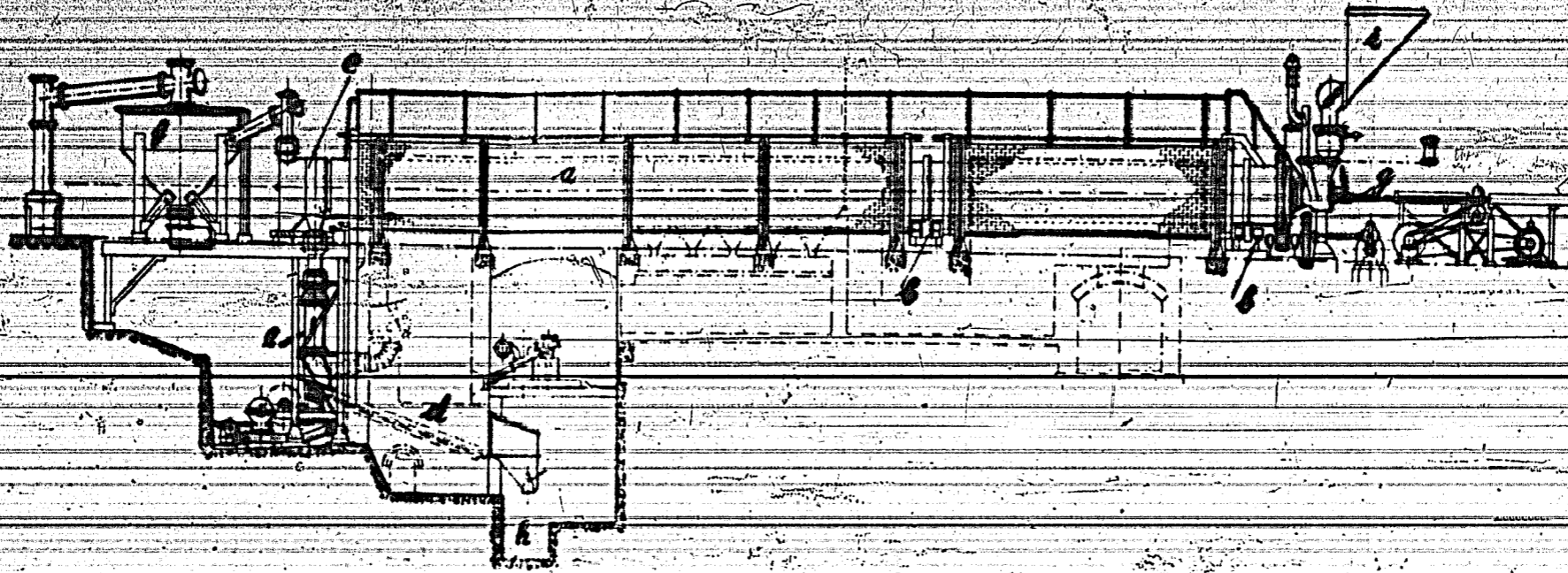


Abb. 27. Die Davidson'sche Drehretorte.

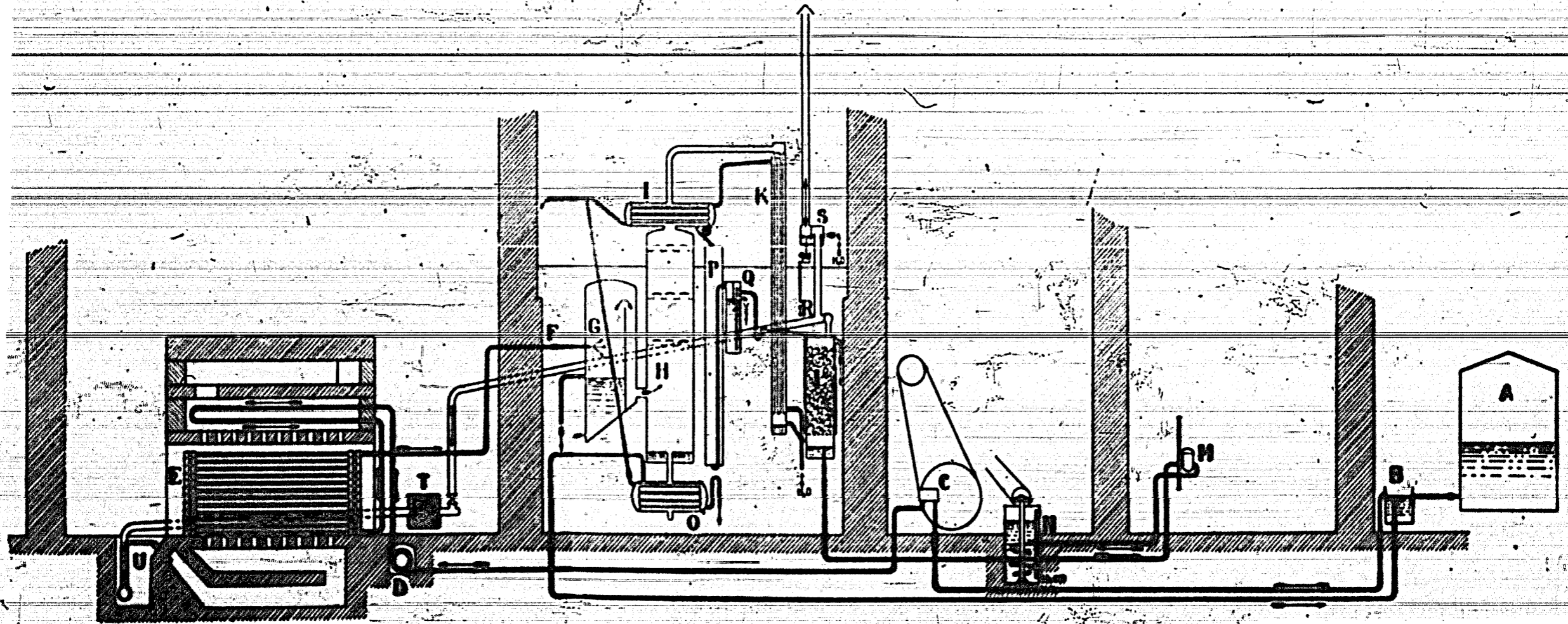


Abb. 31. Kracken des Brennschieferöls im Staatlichen Betriebe. Schema der Krackvorrichtung.

Länge, der von Rollen b getragen wird. Ein Motor von 5 PS am Beschickungsende besorgt die Rotation. Im Inneren ist ein Schaber g (Abb. 27 u. 29) eingebaut, der sich langsam hin und her bewegt. Er hat die wichtige Aufgabe die innere Fläche der Retorte von dem daranhaftenden Asphalt und Koks zu reinigen und dadurch dem Anbrennen des Materials vorzubeugen. Der Schaber

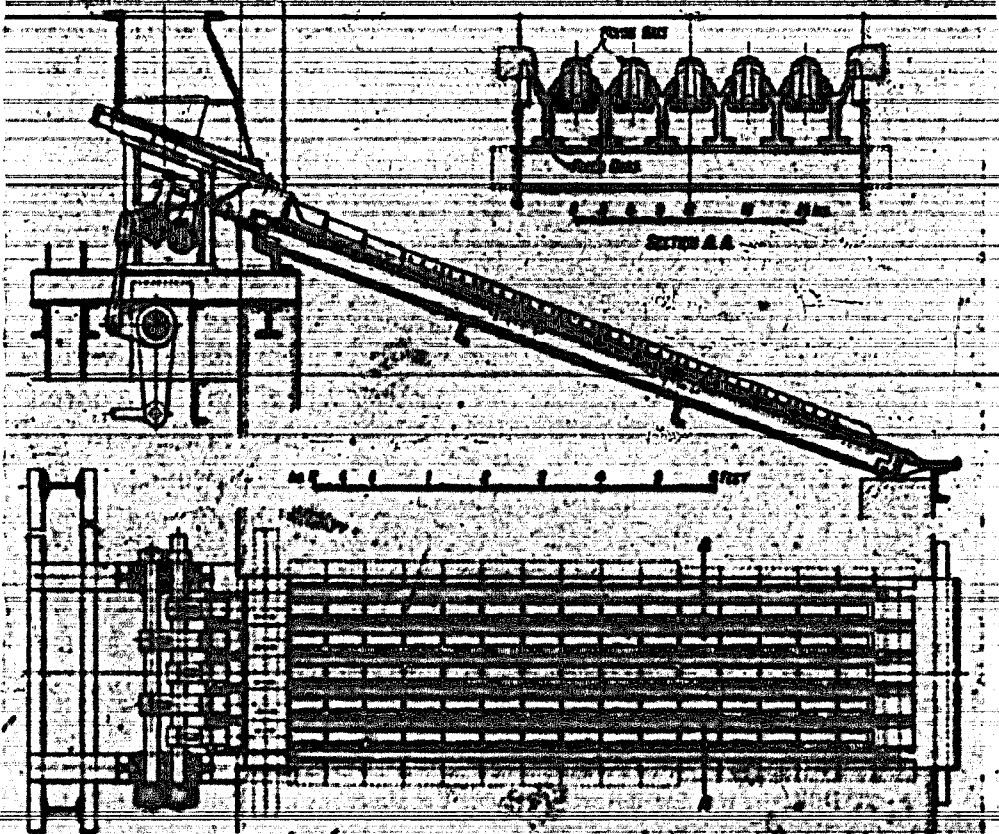


Abb. 28. Mechanischer Rost der Davidson'schen Retorte.

ist nur in der Schmelzone vorhanden. Nur dank seiner guten Konstruktion ist eine Betriebsperiode von 3—4 Monaten möglich. Der Schiefer wird in den Walzenbrechern bis auf eine Korngröße von 40 mm zerkleinert und gelangt dann zu dem Fülltrichter i. Von dort führt eine Speisevorrichtung automatisch den Schiefer in die Retorte ein. Dank der Neigung der Retorte sinkt der Schiefer allmählich an das andere Ende der Retorte, legt aber unterwegs einen Weg von mehreren tausend Fuss zurück. Der Halbkoks mit etwa 15% Brennbarem fällt durch zwei automatische Schieber e in die unter der Retorte befind-

liche Feuerung d. Hier werden die Schwelrückstände vollständig verbrannt, aber auch sämtliches Schwelgas dazu. Nach Wunsch kann der Koks auch durch die Ausgangsöffnung entfernt werden. Gewöhnlich wird der Koks ganz verheizt, dasselbe geschieht auch mit den permanenten Gasen aus der Retorte. Die Temperatur des Kokes beim Austritt aus der Retorte beträgt 450°C . Die aus der Retorte austretenden Öl-

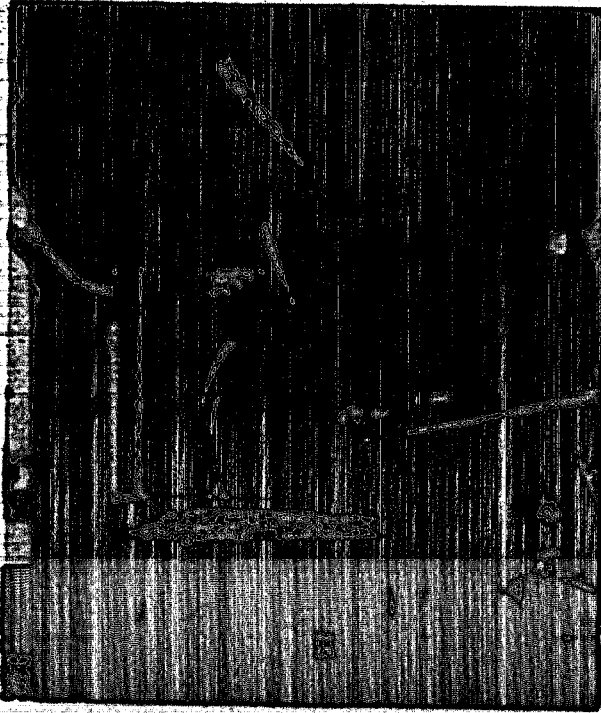


Abb. 29. Fülltrichter der Retorte und der Schaber.

dämpfe durchziehen vor allem einen Entstauber f und gelangen dann weiter in gewöhnliche Kondensatore. Die Temperatur der austretenden Dämpfe ist ca. 400°C .

Interesse verdienen die Davidson-schen Heizroste zur Verfeuerung von Halbkoks und Brennschieferabfall. Die allgemeine Ansicht dieser Roste findet sich auf der Abb. 28. Es sind geneigte Roste und sie sind mit Schamottplatten

belegt, durch die die

Verbrennungsluft einströmt. Die Roste bewegen sich mechanisch.

Die ausgebrannte Asche fällt in den Schacht h und in Wagonette, die sie fortführen.

Der Brennschiefer gelangt in die Retorte durch den Bunker i. Die Retorte verarbeitet gut einen Brennschiefer von 40 mm Korngröße mit einem Gehalt an Feinstaub von 10 mm in einer Menge von 30—40%.

Um ein starkes Zusammenbacken des Brennschiefers in der Retorte zu vermeiden muss ein Brennschiefer mit einem Aschengehalt von gegen 60%, berechnet auf trockene Substanz, verarbeitet werden. Bei solchen Bedingungen kann die Retorte

3—4 Monate ununterbrochen arbeiten. Der Brennschiefer lässt sich gut abschwelen. Im Halbkoks findet man durch Destillation im Fischer'schen Apparat nicht mehr als 1% Öl.

Zum Drehen der Retorte sind 3—4 Pferdekkräfte erforderlich. Der Durchsatz der Retorte beträgt 20—25 Tonnen Schiefer pro Tag, bei einer Feuchtigkeit von 10—20%. Eine Steigerung des Feuchtigkeitsgehaltes hat äusserst unangenehme Folgen.

Die Schwelanlage besteht aus 8 Drehretorten mit einem Gesamtdurchsatz von 200 Tonnen Schiefer pro Tag.

Die grossen Davidson'schen Retorten, die 75 Tonnen am Tage zu verarbeiten vermochten, haben sich nicht bewährt und wurden abmontiert. Genaue Werte über die prozentualen Ölausbeuten sind nicht vorhanden, wahrscheinlich betragen sie 18—20%.

Die Charakterisierung der Öle nach K o g e r m a n wäre folgende:

Spezifisches Gewicht	0,94
Entflammungspunkt nach Martens-Pensky 14° .	

Fraktionierung nach Engler:

Es sieden ab bis 150°	8,1	Gewichtsprocente
„ „ „ 150—200°	8,8	„
„ „ „ 200—250°	9,3	„
„ „ „ 250—300°	13,9	„
„ „ „ über 300°	53,4	„

Weiter ergaben unsere Bestimmungen:

Phenolgehalt im Öl	22,00%
In Benzol Unlösliches	0,25%

Die elementare Zusammensetzung des Öles ist:

	%
C	82,9
H	10,6
S	0,7
O + Cl + N	5,8
Verbrennungswärme .	9750 cal/g

Aus diesem rohen Öl werden durch unmittelbare Destillation Benzine und Petroleum erhalten. Das Benzin wird der gebräuchlichen Reinigung mit Lauge und Schwefelsäure unter-

worfen. Eine Raffination mit Bleicherden hatte keinen Erfolg. Das fertige raffinierte und rektifizierte Benzin unterscheidet sich wenig von den anderen Brennschieferbenzinen. Eine der Proben eines solchen Benzins zeigte uns im Jahre 1931 folgende Werte:

Spezifisches Gewicht	0,7505 bei 20°/15° C.
C	84,8%
H	13,8%
S	0,6%
O	0,8%
Verbrennungswärme	10 953 cal/g

Fraktionierung nach Engler:

0%	74° C
10%	95° C
20%	103° C
30%	109° C
40%	116° C
50%	123° C
60%	130° C
70%	137° C
80%	149° C
90%	164° C
95%	178° C

Gegenwärtig liefert die Fabrik ein Benzin mit geringerem spezifischem Gewicht und einem höheren Gehalt an leichten Fraktionen.

Das Öl aus den Davidson'schen Retorten wurde im Laboratorium von Dubbs untersucht.

Das Kracken des Rohöles aus der Davidson'schen Drehretorte.

G. Egloff von der Universal Oil Products Company gibt folgende Resultate des Krackens an ¹⁾:

Das Rohöl vor dem Kracken:

Spez. Gewicht	0,9417
Flammpunkt nach Martens-Fenaky unter	25° C
Viskosität bei 25° C	3,5° E

¹⁾ G. Egloff. Kracken von estnischem Schieferöl. Petroleum, 1933, Nr. 8.

Wasser und Sedimente	0,4%
Wasser (A. S. T. M. 300. 12)	0,7%
Teersäuren	47,3%
Teerbasen	3,5%

A. S. T. M. 100 ccm Destillation:

Siedebeginn bei	73° C
5%	115°
10%	145°
20%	185°
30%	230°
40%	277°
50%	314°
60%	345°
70%	369°
80%	389°
90%	397°
95%	400°
Endpunkt	402°

Aus diesem Rohöl wurde nach der üblichen Destillationmethode folgendes Benzin erhalten:

Endpunkt der Benzingewinnung bei	200° C	225° C
Menge des Benzins	22,0 %	28,3 %
Rückstand (Topped Shale-oil)	76,1 %	69,8 %
Wasser	0,9 %	0,9 %
Verlust	1,0 %	1,0 %

Analyse des Benzins:

Endpunkt	200° C	225° C
Spez. Gewicht	0,7756	0,7901
Farbe	braun	braun
Gum mg/100 ccm (Kupferschale)	430	510
Säuren	3,0%	4,5%
Basen	0,5%	0,8%
Oktanzahl	72	69
Siedebeginn bei	59° C	63° C
5% Uergang bei	84° C	85° C
10%	94° C	98° C
20%	108° C	114° C
30%	134° C	148° C
90%	176° C	201° C
Endpunkt	199° C	225° C

Das ursprüngliche Rohöl und das getoppte Öl wurden gekrackt, wobei folgendes erhalten wurde:

	Rohöl	Getopptes Öl
Druck	24,6 Atm	12,7 Atm
Temperatur	492° C	487° C

	Roböl	Getopptes Öl
Benzinausbeute, nach dem Volumen	42,7%	27,4%
„ „ „ Gewicht		
umgerechnet	34,5%	21,5%
Spez. Gewicht A. P. I	53,1 (0,7646)	52,7 (0,7663)
Rückstand, nach dem Volumen	51,7%	69,6%
„ „ „ Gewicht umge- rechnet	57,5%	73,4%
Spez. Gewicht des Rückstandes A. P. I	2,9 (1,052)	2,7 (1,051)
Sedimente	0,4%	0,2%
Viskosität des Rückstandes bei 50° C	52° E	31° E
Gas und Verluste	5,0%	3,0%
Dito nach dem Gewicht umgerechnet	7,9%	5,3%
Gas (cub. ft. barrel of charge)	281	

Das gekrackte Benzin hatte folgende Eigenschaften:

	Vom Rohöl	Vom getoppten Rohöl
Spez. Gewicht	0,7646	0,7663
Siedebeginn bei	47° C	41° C
5% Übergang bei	65° C	69° C
10% „ „	77° C	80° C
20% „ „	93° C	102° C
30% „ „	108° C	119° C
40% „ „	120° C	134° C
50% „ „	131° C	146° C
60% „ „	142° C	157° C
70% „ „	153° C	164° C
80% „ „	163° C	176 C
90% „ „	178° C	189° C
95% „ „	191° C	—
Endpunkt	199° C	202° C
Oktanzahl	73	74

Die N. T. U.-Retorte.

Diese in Kalifornien aufgestellte Retorte diente nur kurze Zeit zu Versuchszwecken. Es wurden zuerst amerikanische Schiefer, später auch estländischer Kukersit verschwelt. Es war eine vertikale Retorte mit innerer Heizung, welche von den gewöhnlich im Gebrauche befindlichen Retorten sich dadurch unterschied, dass sie nicht kontinuierlich, sondern chargenweise betrieben wurde. Die Retorte wurde von oben gefüllt und ebenfalls dort angeheizt. Die Heizgase wurden mit Hilfe eines Exhaustors nach unten durch die Schieferfüllung abgezogen. Zur Temperaturregulierung mischte man der frischen Luft abge-

kühlte Heizgase bei. Nach dem vollständigen Abschweilen wurde die Retorte von unten geöffnet, brennender Halbkoks herausgelassen und dabei gleich mit Wasser abgelöscht. Da die Retorte nur versuchsweise und kurze Zeit in Betrieb war, so sind ihre Ergebnisse nicht endgültige. Im allgemeinen kamen sie, was die Ölausbeute, das spez. Gewicht des Öles und die Gaszusammensetzung anbetrifft, den Ergebnissen der Pintsch-Retorten sehr nahe. So waren z. B. die Eigenschaften des Rohöles folgende:

Spez. Gewicht	0,991
Wasser	0,25%
Viskosität bei 50° C	ca 5,5° E
Schwefel	0,76%
Stickstoff	0,15%

Zusammensetzung des Gases: %

CO ₂	18,5
O ₂	0,0
H ₂	6,0
CO	11,4
CH ₄	0,0
C ₂ H ₆	2,6
N ₂	59,9
B. T. U.	147 (ca 1100 cal/cbm)
Gasmenge	5000 cbm/Tonne Schiefer.

Die Ausbeute an Öl betrug in einem gut gelungenen Versuche 39,3 Gallonen pro Tonne Schiefer, gegenüber 60,2 Gallonen im Laboratorium.

Literatur.

- D. Brownlie. „Low Temperature Shale Carbonisation in Esthonia.“ Petr. Times, June, 1928, 1133—1136. (Pintsch, Wanderroost, Fusion, Tunnelofen).
- „The Distillation of Esthonian Oil Shales.“ Petr. Times, 1929, 665. (Kiviõli Tunnelofen).
- „Esthonian Oil Shale Developments.“ Petr. Times, 1927, July 9. (Fusion Retorte).

Festschriften „Riigi Põlevkivi Tööstus“ 1918—1928 und 1918—1933.

J. Kark. „Õlikivi destilleerimise seadetest.“ Tee ja Tehnika 1928. (Pintsch, Fusion, Tunnelofen von „Kiviõli“).

P. Kogerman and John Roberts. II World Power Conference.
 „Progress in the Treatment of Estonian Oil-Shale“ (Pintsch, Kiviõli-Tunnelofen, Davidson).

P. Kogerman. The Oil-Shale Industry of Estonia. Tartu, 1927. (Pintsch, Fusion, Wanderrost).

R. Mott. „The Davidson Rotary Retort.“ Ind Chem. Manufacturer, 1931.
 Oct. 403—404.

— **Petroleum Times 1921, I, 181.** (Freeman's Retorte).

— **„Die Ölschiefer-Verschmelzung.“** Petroleum, 1920, 949
 (Pintsch-Retorte).

— **„A New Rotary Low-Temperature Retort.“** Colliery
 Engineering, Oct. 1931. (Davidson Retorte).

N. T. U. Retorts: Petr. Times 1925: 447, 495, 1041.

Dr. A. Sander. „Ölschiefer und ihre Verwertung.“ Chem. Zeit., 1925, 784.
 (Meguin Retorte).

— **„Transactions of II Worlds Power Conference: „The
 Oil-Shale Distilling System at Fusion.“**

R. Zeidler. Neue Wege der Verwertung des Ölschiefers. Reval, 1933.
 (Tunnelofen).

— **Patent Retorts Ltd. „Oil Shale Retorts.“** 1933. (Davidson Re-
 torte).

В. Р. Шретер. „Технология сланцев“. Сборник „Горючие Сланцы“.
 Ленинград, 1932.

**J. Kopvillem. Kõltajumõksüüdi ja ranaõksüüdi taandatud soorauamulla
 määjust põlevkivi üttetulemustele.** Keemia Teat. 1934, 2.