

Г. В. СИПОВСКИЙ

**СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ  
В СЛАНЦЕВЫХ СМОЛАХ**

Смолы термической переработки горючих сланцев обычно загрязнены механическими примесями. На первой стадии переработки сырой сланцевой смолы для получения товарной продукции предусматривается дистилляция. Однако механические примеси отлагаются в дистилляционной колонне, а минеральные соли (хлориды) вызывают ускоренную коррозию металла.

Первоначально смолу отстаивают непосредственно в сланцеперерабатывающих цехах (в декантерах и емкостях) и отделяют отстой — смоляные фусы, содержащие до 50—60 % механических примесей и значительные количества воды. Дальнейшую очистку сланцевой смолы и отмывку из нее минеральных солей проводят на специальных установках: смолу смешивают с водой и отстаивают воду и фусы в термоустойниках при повышенной температуре. В результате смола в значительной мере освобождается от воды, механических примесей и минеральных солей, и последующая ее дистилляция осуществляется с меньшими затруднениями.

Однако приемы очистки, основанные на длительной выдержке подогретой сланцевой смолы с водой и осаждении механических примесей за счет их большей плотности, все же недостаточно эффективны, и конечное содержание этих примесей в очищенной смоле доходит до 0,2 %. Если сравнительно крупные частицы отделяются достаточно полно, то осаждение мелкодисперсных частичек размерами (радиусом) менее 25 мкм незначительно. Дальнейшее совершенствование процесса очистки смолы во многом будет определяться сведениями о составе и свойствах высокодисперсных частиц механических примесей.

Содержание влаги и общее содержание механических примесей в сланцевых смолах нетрудно определить обычными аналитическими методами. Гранулометрический состав относительно крупных частиц примесей устанавливают методом просева на наборе стандартных сит. Для определения содержания мелкодисперсных частиц различного размера используют методы седиментационного анализа. Весовое седиментационное разделение мелких фракций твердых частиц, как известно, основано на различии скорости их оседания в жидкой среде, которая, по закону Стокса, зависит от крупности частиц, вязкости жидкой фазы и разности плотностей частиц и жидкой среды [1]. Выделенные из смол механические примеси представляют собой твердые частички, в основном покрытые слоем закоксовавшейся смолы. Они плохо смачиваются водой, поэтому в качестве жидкой фазы использовали органические жидкости.



Мелкодисперсные фракции механических примесей выделяли из сланцевых смол и фузов следующим образом: пробу продукта помещали в патрон из фильтровальной бумаги и исчерпывающе экстрагировали горячей спиртобензольной смесью в насадке Сокслета. Отмытые от смолы механические примеси рассеивали на наборе стандартных сит, мелкую фракцию с частицами размером меньше 25 мкм исследовали достаточно распространенным весовым методом — путем непрерывного взвешивания осаждающихся частиц с помощью торзионных весов, как это описано, например, в [2].

Подсчет осаждающихся частиц различной дисперсности при седиментационном анализе может быть успешным, если около 70 % исходной навески осаждается примерно за 120 мин [2]. При этом начальная ветвь кривой осаждения должна иметь не слишком крутой подъем, а конечная ее часть не должна быть чрезмерно пологой. Чтобы получить оптимальные кривые осаждения механических примесей сланцевых смол при комнатной температуре (20 °С), были поставлены опыты с органическими жидкостями, имеющими различные физические свойства (перечень их приведен в табл. 1).

Таблица 1

**Физические свойства органических жидкостей при 20 °С**

Органическая жидкость	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Вязкость, Па · с, × 10 <sup>-3</sup>
Бензол	879	0,65
Этиловый спирт	789	1,19
Изопропиловый спирт	788	2,39
Бутиловый спирт нормальный	810	2,94
Изоамиловый спирт	812	4,36

Использование жидкостей с малой вязкостью — бензола, этилового и изопропилового спиртов — приводило к слишком быстрому осаждению частиц и очень крутому подъему начальной ветви кривой осаждения, а изоамилового спирта, имеющего значительную вязкость, — к неоправданно большой продолжительности опытов и незначительному наклону конечной части кривой. Для комнатных условий проведения анализов наилучшие результаты были получены при использовании в качестве жидкой среды нормального бутилового спирта, когда и длительность опыта, и характер кривой осаждения частиц удовлетворяли оптимальным условиям получения кривой осаждения частиц. Поэтому в дальнейших анализах был использован только нормальный бутиловый спирт.

Надо заметить, что при седиментационном разделении возникали затруднения, связанные с различием плотностей анализируемых частиц. Действительно, при термической переработке горючих сланцев парогазовый поток выносит в систему конденсации твердые частички самой различной природы. Это смоляной кокс, исходный сланец и сланец различной степени термического разложения, сопутствующие частички породы и даже песка, имеющие плотность соответственно около 1200, 1650, 2200 и свыше 2400 кг/м<sup>3</sup>. Это различие плотностей и влияние его на результаты анализа отмечено еще В. М. Ефимовым (неопубликованные данные), заметившим, что при разделении частиц в жидкой среде более мелкие, имеющие высокую плотность, оседают одновременно с более крупными частицами малой плотности.

Различие плотностей частичек механических примесей сланцевых смол и фузов может быть наглядно проиллюстрировано результатами

их разделения в наборе тяжелых жидкостей различной плотности. Такое разделение было осуществлено для некоторых образцов сланцевой смолы и фузов в наборе жидкостей, приготовленных смешением бензола, четыреххлористого углерода и бромформа (плотности 1200, 1400, 1600, 1800, 2000, 2200 и 2400 кг/м<sup>3</sup>). Пробы образцов механических примесей последовательно смешивали с тяжелыми жидкостями возрастающей плотности, всплывающие частички отделяли, просушивали и взвешивали. Для ускорения анализа всплывавшие частицы отделяли на центрифуге при частоте вращения ротора 400 об./мин (табл. 2).

Результаты разделения по плотности проб механических примесей радиусом менее 25 мкм, %

Таблица 2

Проба	Плотность, кг/м <sup>3</sup>							
	1200	1200— 1400	1400— 1600	1600— 1800	1800— 2000	2000— 2200	2200— 2400	2400
Тяжелая смола	4,9	7,8	4,9	2,8	6,3	25,1	29,1	19,1
Проба фузов:								
1	3,1	4,1	3,0	2,0	2,8	14,0	28,0	43,0
2	2,0	3,8	1,3	2,0	4,0	8,0	37,7	41,2
3	3,1	5,0	3,2	1,9	3,3	12,1	30,4	41,0

Результаты седиментационного разделения мелких фракций механических примесей радиусом меньше 25 мкм

Таблица 3

Проба	Содержание фракций по крупности, мкм					
	<5	5—7	7—10	10—12	12—15	15—25
Предварительное разделение исходной на 3 фракции по плотности	пробы					
Тяжелая смола	20,4	9,0	15,6	11,8	13,5	29,1
Осветленная смола:						
1	26,0	12,3	11,5	10,8	17,2	22,2
2	22,0	8,4	20,0	12,9	14,1	22,6
Проба фузов:						
1	17,3	12,8	17,0	9,8	9,4	33,7
2	19,0	6,3	14,0	12,3	17,2	31,2
3	17,5	14,2	10,5	14,0	17,2	26,6
Исходная проба без разделения по плотности	пробы					
Тяжелая смола	26,4	9,6	16,0	13,6	10,4	24,0
Осветленная смола:						
1	26,9	18,0	14,1	14,1	11,5	15,4
2	24,9	17,0	18,9	9,4	9,4	20,8
Проба фузов:						
1	18,9	15,5	20,0	8,0	8,9	27,8
2	26,6	4,2	15,0	9,6	17,0	27,6
3	22,6	17,9	15,5	10,7	10,7	22,6
Отклонение при прямом анализе исходной пробы	пробы					
Тяжелая смола	+6,0	+0,6	+0,4	+1,8	-3,1	-5,1
Осветленная смола:						
1	+0,9	+5,7	+2,6	+3,3	-5,7	-6,8
2	+2,9	+8,6	-1,1	-3,5	-4,7	-1,8
Проба фузов:						
1	+1,6	+2,7	+3,0	-0,9	-0,5	-5,9
2	+7,6	-2,1	+1,0	-2,7	-0,2	-3,6
3	+5,1	+3,7	+5,0	-3,3	-6,5	-4,0
Среднеарифметическое отклонение результатов	+4,0	+3,2	+1,8	-0,9	-3,5	-4,5

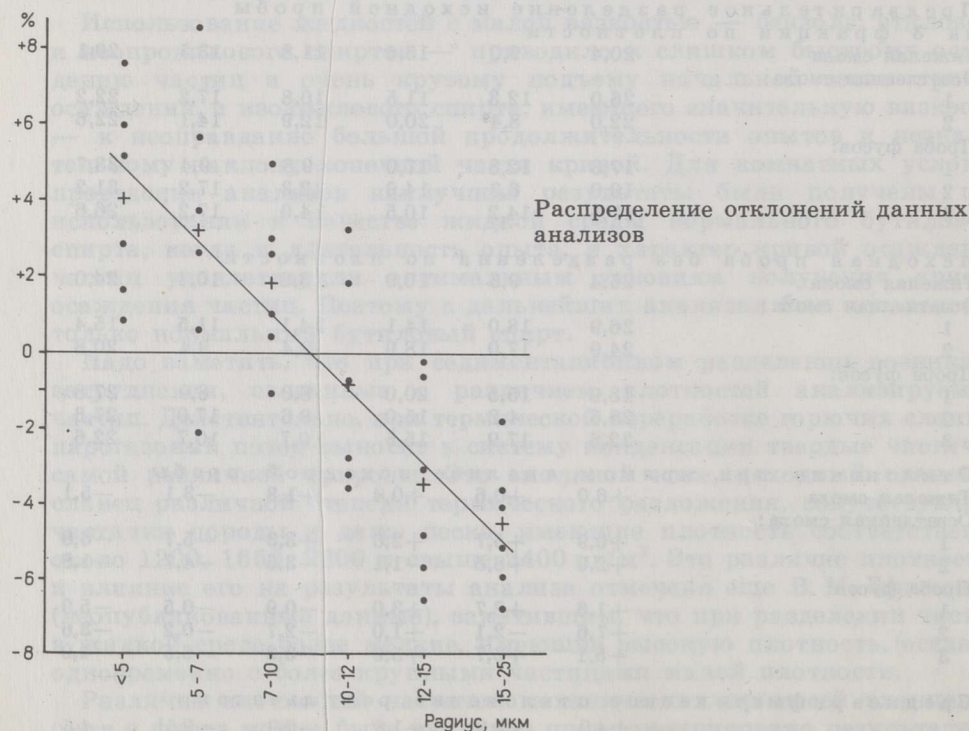


Объяснить отмеченные различия в плотности частиц механических примесей сланцевых смол и фукусов можно тем, что самые легкие твердые частицы состоят из закоксовавшихся капелек или пузырьков смолы (сеносфер) и пористых частичек, на возможность образования которых указывают исследования некоторых авторов [3, 4], изучавших механические примеси каменноугольной смолы, получаемой в процессе коксования каменного угля. Наиболее тяжелые — это, очевидно, частички полукокса, золы и сопутствующих примесей породы и песка. Промежуточную плотность, вероятно, имеют частички смоляного кокса, содержащие значительные количества минеральных веществ, сланца различной степени термического разложения и др.

Поскольку скорость осаждения твердых частиц непосредственно зависит от их плотности, прямое седиментационное разделение исходной пробы механических примесей не дает истинной картины их гранулометрического состава, поэтому приведенные в литературе данные [5—7 и др.] вряд ли можно считать достаточно представительными.

В связи с тем, что предварительное разделение по плотности механических примесей на большое число узких фракций достаточно сложно, в дальнейшей работе было использовано предварительное разделение исходных мелких механических примесей всего на три фракции: «легкую» плотностью менее  $1600 \text{ кг/м}^3$ , «среднюю» — более  $1600$  и менее  $2000 \text{ кг/м}^3$  и «тяжелую» — более  $2000 \text{ кг/м}^3$ . Оно хотя и не дает абсолютно истинной картины гранулометрического состава пробы, но все же позволяет при сравнительно несложных операциях получать вполне достоверные данные о содержании в пробе частиц различной крупности.

Справедливость этого утверждения видна из сопоставления результатов, полученных при седиментационном анализе некоторых проб механических примесей с предварительным их разделением на «легкую», «среднюю» и «тяжелую» фракции, с результатами, полученными при анализе исходной пробы без него (табл. 3). Видно, что



имеют место отклонения средних данных, которые показывают, что без предварительного разделения проб по плотности содержание фракций с частицами меньше 5 мкм оказывается заниженным (в среднем на 5,0 %), а крупных фракций размером 15—25 мкм — завышенным (в среднем на 4,5 %).

Характер распределения отклонений наглядно иллюстрирует рисунок, на который точками нанесены опытные данные полученных отклонений, а прямая проведена по крестикам, нанесенным по средним данным найденных отклонений.

Итак, получены сравнительно достоверные данные о гранулометрическом составе мелкодисперсных фракций механических примесей сланцевых смол и фузов. Можно рекомендовать следующие условия седиментационного анализа, обеспечивающие его эффективность.

1. Пробу мелкодисперсных механических примесей сланцевых смол до анализа предварительно разделять в тяжелых жидкостях на три фракции по плотности: «легкую» (плотность менее  $1600 \text{ кг/м}^3$ ), «среднюю» (более  $1600$ , но менее  $2000 \text{ кг/м}^3$ ) и «тяжелую» (более  $2000 \text{ кг/м}^3$ ).
2. Для создания жидкой среды целесообразно использовать нормальный бутиловый спирт.
3. Ускорять получение фракций пробы, отделившихся в тяжелых жидкостях, целесообразно при помощи центрифуги с частотой вращения ротора до  $4000 \text{ об./мин}$ .
4. Конечные данные подсчитывать по весовому содержанию каждой из трех фракций и данным седиментационного анализа выделенных фракций.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Фигуровский Н. А.* Седиментационный анализ. — М.; Л., 1940.
2. *Григоров О. Н., Карпова И. Ф., Козьмина З. П. и др.* Руководство к практическим работам по коллоидной химии. — М.; Л., 1964.
3. *Глянченко В. Д., Решетко С. Н., Иконникова Г. Г., Журавлева Д. Д.* Характеристика пыли, выделенной из смолы непрерывного коксования. — В кн.: Совершенствование процессов улавливания продуктов коксования : Тематич. сб. М-ва черн. металлург. СССР. М., 1982, с. 45—50.
4. *Машин И. Ф.* Очистка каменноугольной смолы. — Кокс и химия, 1983, № 9, с. 49—51.
5. *Прейс М. О., Пийк Э. Э.* Выделение механических примесей и воды из сланцевой смолы методом отстаивания. — В кн.: Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки : Сб. трудов ВНИИПС; Вып. 10. 1962, с. 164—173.
6. *Силланд Х. А.* Исследование возможности устранения механических примесей из смолы УТТ. — В кн.: Сб. статей по химии и технологии. Таллин, 1961, с. 213—218. (Тр./Таллин. политехн. ин-т, сер. А, № 185).
7. *Метсик Р. Э., Шийк Э. Э.* Исследование механических примесей сланцевых смол. — В кн.: Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки : Сб. трудов ВНИИПС; Вып. 11. 1962, с. 189—197.

Представил *Н. Д. Серебрянников*

Производственное объединение  
«Сланцехим»  
г. Кохтла-Ярве

Поступила в редакцию  
17.03.1986



### SEDIMENTATION ANALYSIS OF SHALE OIL MECHANICAL IMPURITIES

Direct sedimentation analysis of finely dispersed mechanical impurities initially present in shale oils leads to rather unreliable results due to a considerable diversity in solid particle densities. This study shows that while the lightest solid particles in shale oils have density values below 1200 kg/m<sup>3</sup>, those for the heavy particles exceed 2400 kg/m<sup>3</sup>. To obtain satisfactory data, the author suggests that the initial sample in heavy liquids should be preliminarily separated into three density fractions: the light fraction 1600 kg/m<sup>3</sup>, the middle one in a range of 1600—2000 kg/m<sup>3</sup> and the heavy fraction 2000 kg/m<sup>3</sup>. The three density fractions are then subjected to sedimentation analysis followed by calculation of an average granulometric composition of the initial sample. It is advisable to use *n*-butyl alcohol as a liquid phase.

*Production Association «Slantsekhim»  
Kohltla-Järve*

1. Фурцковский Н. А. Седиментационный анализ. — М.: Л., 1940.

2. Горюнов О. Н., Рапсов В.-Ф., Котельник В. П. и др. Гидродинамика и физика жидкостей. — М.: Л., 1984.

3. Матвеев В. Д., Гусев С. В., Кошкин Г. Е., Журавлев Д. Д. Характеристика пыли, выделяемой на стадии переработки коксового газа. — В кн.: Совершенствование процессов улавливания продуктов коксования. — М.: Топлив. об.-М-за репр. металлур. СССР, М., 1982, с. 45—50.

4. Машин Н. Ф. Оценка каменноугольной смолы. — Норс и химия, 1983, М. 9, с. 49—51.

5. Рапсов В.-Ф., Гусев С. В. Вязкие механические примеси в воде на стадии смольного метода очистки. — В кн.: Химия и технология горючих смол и продуктов их переработки. — Об. труды ВНИИОС, Вып. 10, 1982, с. 184—178.

6. Салаев К. А. Исследование возможности улавливания механических примесей из смолы УТТ. — В кн.: Об. труды по химии и технологии. Тр. ВНИИОС, 1981, с. 213—218. (Тр. Топлив. подгруппы, кн. 1, сер. А, М. 188).

7. Матвеев В. Д., Гусев С. В. Исследование механических примесей в смольном газе. — В кн.: Химия и технология горючих смол и продуктов их переработки. — Об. труды ВНИИОС, Вып. 11, 1982, с. 185—197.

Поступила в редакцию  
17.03.1988

Продолжение следует  
«Слантсехим»  
«Кохтла-Ярве»