

Р. Э. МЕТСИК, Д. И. ФИЛЬЦ

ЗАВИСИМОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДСМОЛЬНЫХ ВОД КАРПАТСКИХ СЛАНЦЕВ ОТ СПОСОБА ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

При высокотемпературной обработке карпатских менилитовых сланцев из их минеральной части можно получать такие ценные строительные материалы, как агломерат и легкий бетон, а также каменное литье — незаменимый материал в антикоррозионной технике [1]. Кроме того, в процессе термической переработки выделяется значительное количество подсмольных вод, содержащих различные химические вещества — в перспективе ценное химическое сырье.

В течение ряда лет в Эстонском научно-исследовательском институте научно-технической информации и технико-экономических исследований детально изучали химический состав подсмольных вод, полученных при термической переработке менилитовых сланцев различными способами. Опыты проводили в опытном газогенераторе [2], на стендовой установке с твердым теплоносителем (УТТ) [3] и в реторте емкостью 50 кг сланца.

Исследовали сланец, отобранный в районе Верхне-Синевидное Львовской области (характеристику см. в табл. 1). Величина кусков сланца при переработке в газогенераторе и реторте составляла 10—55 мм; для переработки на УТТ сланец измельчали до крупности 40 мкм. Среднесуточная производительность газогенератора 435 кг, температура парогазовой смеси в газосливе 140—150°C. Парогазовая смесь в конденсационной аппаратуре охлаждалась до 25°C. Опыты на УТТ проводили при 520—530°C и времени пребывания летучих в реакционной зоне около 10 с. Получено, в пересчете на сухой сланец, %: при генераторном процессе смолы 1,46, подсмольной воды 12,7, на УТТ, соответственно, 2,3 и 4,0, в реторте — 2,9 и 5,7.

Из табл. 2, где приведены химический групповой состав подсмольных вод и выходы отдельных компонентов на 1 т сланца, следует, что наиболее концентрированная вода получена в реторте. Исключением является содержание сернистых соединений и летучих кислот, которых в подсмольной воде газогенератора больше. Наименее концентрированная — вода установки с твердым теплоносителем, но зато аммиака больше всего именно в ней (15,6 г/г). Максимальное содержание свободного аммиака установлено в подсмольной воде реторты, а в воде газогенератора он отсутствует, и поэтому рН воды низкое — 2,8, тогда как вода реторты щелочная — рН 9,8. При рассмотрении выходов отдельных групп соединений подсмольных вод выясняется, что они наиболее высоки при переработке сланца в газогенераторе (самый высокий выход подсмольной воды).

Поскольку более высококипящих гомологов, чем масляная и валериановая кислоты, в подсмольных водах термической обработки карпатских сланцев не обнаружено, карбоновые кислоты извлекали из вод дистилляцией с водяным паром. Кислоты улавливали щелочью и концентрировали выпариванием, концентрат подкисляли серной кислотой до рН 2. По-

Характеристика сланцев и выход продуктов, %

Показатель	Газогенератор		УТТ		Реторта	
	Содержание, г/л	Выход, г/т	Содержание, г/л	Выход, г/т	Содержание, г/л	Выход, г/т
(CO ₂) _M ^d	0,8		0,2		0,3	
A ^d	76,6		76,6		75,1	
Условная органическая масса	22,6		23,2		23,5	
S _i ^d	2,68		2,53		2,0	
Выход на сланец:						
подсмольной воды	12,7		4,0		6,5	
смолы	1,5		2,3		3,6	

Таблица 2

Состав подсмольных вод и выход их компонентов при термической переработке сланца

Компоненты	Газогенератор		УТТ		Реторта	
	Содержание, г/л	Выход, г/т	Содержание, г/л	Выход, г/т	Содержание, г/л	Выход, г/т
Суммарные фенолы	15,13	1921	9,81	392	19,60	1274
Из них:						
летучие	8,75	1111	3,50	140	12,40	906
нелетучие	6,38	810	6,31	252	6,90	393
Аммиак:						
общий	5,76	732	15,60	808	14,87	848
свободный	нет	—	4,60	—	10,21	582
Пиридиновые основания, в пересчете на азот	следы	—	0,02	—	—	—
Летучие кислоты, в пересчете на уксусную	16,75	2127	9,52	380	15,80	901
Кетоны, в пересчете на ацетон	0,26	—	0,40	—	0,31	18
S _i ^d	24,0	3048	5,31	212	2,98	170
Хлор-ион	1,18	150	0,23	9,2	—	—
pH	2,8	—	7,6	—	9,8	339

Таблица 3

Химический состав карбоновых кислот подсмольных вод различных агрегатов

Кислота	Газогенератор		УТТ		Реторта	
	Содержание					
	мг-экв/л	в смеси кислот, %	мг-экв/л	в смеси кислот, %	мг-экв/л	в смеси кислот, %
Муравьиная	11,8	4,2	6,5	4,1	20,8	8,3
Уксусная	210,0	75,1	81,0	51,0	218,0	82,0
Пропионовая	55,1	18,6	63,3	40,0	12,4	4,7
n-Масляная	3,1	2,4	6,4	4,0	5,8	2,2
n-Валериановая	нет	нет	нет	нет	7,0	2,7

Выход карбоновых кислот подсмольных вод на перерабатываемый сланец, г/т

Кислота	Газогенератор	УТТ	Реторта
Муравьиная	69,0	12,0	54,7
Уксусная	1596,0	194,0	744,0
Пропионовая	490,0	177,0	49,7
<i>n</i> -Масляная	34,3	22,9	29,0
<i>n</i> -Валериановая	нет	нет	44,9

Таблица 5

Зависимость химического состава фенолов подсмольных вод от способа термической переработки сланца

Компонент	Газогенератор		УТТ		Реторта	
	Содержание					
	в смеси фенолов, %	мг/л	в смеси фенолов, %	мг/л	в смеси фенолов, %	мг/л
Фенол	59,5	8984	62,6	6134	72,6	14229
2-Метилфенол	8,2	1238	11,2	1097	6,4	1254
3-Метилфенол	4,1	619	11,5	1127	4,2	784
4-Метилфенол	4,2	634	7,8	764	5,0	980
2,3-Диметилфенол	2,3	347	0,7	68	0,3	58
2,4-Диметилфенол	3,3	498	1,7	166	1,0	196
2,5-Диметилфенол	2,8	422	1,0	98	0,6	117
2,6-Диметилфенол	0,6	90	0,3	29	0,2	39
3,4-Диметилфенол	0,9	136	0,4	39	0,4	78
3,5-Диметилфенол	0,2	30	0,1	10	0,08	15
2-Этилфенол	0,8	120	0,2	19	0,2	39
3-Этилфенол	2,8	422	1,7	166	1,2	325
4-Этилфенол	1,2	181	0,6	58	0,4	78
Пирокатехин	2,8	422	—	—	0,15	29
Гидрохинон	2,4	362	—	—	0,07	13
3,5-Диметилрезорцин	3,5	528	—	—	—	—
Более высококипящие фенолы	0,4	60	0,2	19	0,1	20

лученные кислоты разделяли в колонке с силикагелем марки ШСМ методом распределительной хроматографии (неподвижная фаза — вода) и затем вымывали из колонки: *n*-масляную кислоту — бензолом, пропионовую — 5%-ным раствором бутилового спирта в хлороформе, уксусную — 10%-ным раствором того же спирта в хлороформе и, наконец, муравьиную — 30%-ным раствором бутилового спирта в хлороформе. Для количественного определения кислоты титровали щелочью.

В результате выяснилось (табл. 3), что *n*-валериановая кислота содержится только в подсмольной воде реторты. В этой же воде наблюдается наибольшее содержание всех других кислот, кроме пропионовой, которой больше в воде УТТ. Для воды УТТ характерно также самое низкое содержание уксусной, муравьиной и *n*-масляной кислот.

При рассмотрении содержания кислот по смесям было установлено (табл. 3), что в зависимости от способа термической переработки уксусная кислота в них составляет 51—82%: в смеси кислот подсмольной воды УТТ ее содержание самое низкое, в случае воды реторты — самое высокое. Удельное содержание в смесях других кислот низкое, исключением является пропионовая кислота — она составляет 40% от всех карбоновых кислот подсмольной воды УТТ.

Из табл. 4, где приведены выходы отдельных карбоновых кислот на сланец, видно, что при переработке сланца в газогенераторе наиболее высок выход уксусной кислоты (~16 кг/т), а выходы других кислот гораздо ниже. При переработке в реторте и на УТТ низки выходы всех кислот, кроме уксусной (0,7 кг/т в случае реторты).

Фенолы извлекали из подсмольной воды серным эфиром и после перегонки сушили в вакууме, а затем анализировали по методике, разработанной Лилле и Кунделем [4, 5]. Состав фенолов в какой-то мере зависит от способа термической переработки сланца (табл. 5). В смеси фенолов, образующихся в реторте, очень много фенола (оксibenзола), а двухатомных фенолов лишь несколько десятых процента. В подсмольной воде, полученной на УТТ, двухатомные фенолы вообще отсутствуют, а метилфенолов несколько больше, чем в остальных водах. Подсмольная вода газогенератора отличается наименьшим содержанием в смеси фенола и наибольшим — двухатомных фенолов — пирокатехина, гидрохинона и 3,5-метилрезорцина (2—3% от смеси). В ней также несколько больше диметилфенолов.

Различия составов фенолов подсмольных вод термической переработки карпатских и прибалтийских сланцев весьма существенны. В подсмольных водах переработки карпатских сланцев преобладает фенол, в то время как в подсмольных водах переработки прибалтийских сланцев его мало, а преобладают двухатомные фенолы. В подсмольной воде газогенератора двухатомные фенолы найдены в ограниченном количестве, а в воде УТТ они полностью отсутствуют. Уместно напомнить, что аналогичным образом двухатомных фенолов меньше в подсмольной воде УТТ, чем в подсмольной воде газогенератора, и при переработке прибалтийских сланцев, следовательно, эта закономерность прослеживается и в случае карпатских сланцев.

Концентрация фенола наиболее высока в подсмольной воде реторты (14,2 г/л — см. табл. 5), в воде газогенератора она несколько ниже (8,9 г/л), и самая низкая в подсмольной воде УТТ. Выходы водорастворимых фенолов на перерабатываемый сланец представлены в табл. 6. Наиболее высок выход фенола при переработке сланца в газогенераторе, самый низкий — при переработке на УТТ. При переработке сланца в газогенераторе суммарный выход двухатомных фенолов не превышает 200 г/т, метил- и диметилпроизводных фенола не превышает 500 г/т.

Обсуждение результатов

Подсмольная вода с наивысшей концентрацией всех компонентов получена при термической переработке карпатских менилитовых сланцев в газогенераторе. Исключение — аммиак, содержание которого максимально в подсмольной воде реторты, за счет чего эта вода имеет большее рН. Свободный аммиак был найден и в воде УТТ, но там его гораздо меньше. Присутствие аммиака в изученных водах затрудняет их очистку фенолосолвным способом, и поэтому, очевидно, потребуются введение в процесс очистки операции подкисления.

Подсмольная вода газогенератора содержит довольно много хлоридов, что, в сочетании с низким рН, может послужить причиной интенсивной коррозии аппаратуры при переработке сланца и очистке подсмольных вод.

Выход отдельных фенолов подсмольных вод
на перерабатываемый сланец, г/т

Фенол	Газогенератор	УТТ	Реторта
Фенол	1141,0	246,4	925,0
2-Метилфенол	157,0	43,9	815,0
3-Метилфенол	78,6	45,1	50,9
4-Метилфенол	80,5	30,6	63,7
2,3-Диметилфенол	44,1	2,7	3,8
2,4-Диметилфенол	63,2	6,6	12,7
2,5-Диметилфенол	53,6	3,9	7,6
2,6-Диметилфенол	11,4	1,2	2,5
3,4-Диметилфенол	17,2	1,6	5,0
3,5-Диметилфенол	3,8	0,4	1,0
2-Этилфенол	15,2	0,8	2,5
3-Этилфенол	53,6	0,6	15,2
4-Этилфенол	23,0	2,3	5,1
Пирокатехин	53,6	—	1,9
Гидрохинон	46,0	—	0,8
3,5-Диметилрезорцин	67,1	—	—
Более высококипящие фенолы	7,6	0,8	1,2

Из летучих карбоновых кислот преобладает уксусная. Ее выход при переработке в газогенераторе наиболее высок и составляет около 1,5 кг/т перерабатываемого сланца, в связи с чем могут возникнуть трудности с ее утилизацией.

Химический состав исследованных нами вод существенно отличается от состава подсмольных вод термической переработки кукурсита содержанием сернистых соединений и составом фенолов. Среди сернистых соединений найдено много сульфидной и тиосульфатной серы. Часть серы находится в подсмольной воде в виде элементарной серы. Присутствие в подсмольных водах тиосульфатов и элементарной серы — это результат окислительных процессов. Возможное выпадение элементарной серы может затруднить очистку подсмольных вод термической переработки карпатских менилитовых сланцев.

В составе фенолов всех подсмольных вод преобладает оксибензол (фенол). Его выход наиболее высок при переработке менилитового сланца в газогенераторе — около 1,1 кг/т. В этом случае можно ставить вопрос о выделении этого компонента для использования его в качестве химического сырья.

1. Гринберг И. В. О комплексном исследовании и использовании органического и минерального вещества менилитовых сланцев. — В кн.: Вопросы развития топливной промышленности. Львов, 1964.
2. Переработка карпатских менилитовых сланцев в укрупненном пилотном газогенераторе / Ефимов В. М. и др. — В кн.: Добыча и переработка горючих сланцев. Л., 1968, с. 71—77.
3. Об энерготехнологическом использовании белорусских сланцев с применением метода термической переработки с твердым теплоносителем / Шапатына и др. — Горючие сланцы, 1970, № 2, 14—16. (Информ. сер. 1, ЭстНИИИТИ).
4. Лилле Ю. Э. Газовая хроматография алкилрезорцинов и состав сланцевых фенолов. — В кн.: Переработка сланцевых смол и фенолов. Таллин, 1976, с. 67—91.
5. Кундель Х. А. Исследование состава выкипающих до 350°C сланцевых двухатомных фенолов. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. Таллин, 1969.

Представил А. Аарна

Поступила в редакцию
24. 02. 1984

*Эстонский научно-исследовательский
институт научно-технической информации
и технико-экономических исследований
г. Таллин*

R. METSIK, D. FILTS

CHEMICAL COMPOSITION DEPENDENCE OF TAR WATERS OF THE CARPATHIEN OIL SHALES ON THEIR THERMAL PROCESSING

Tar waters from thermal decomposition of oil shale in the pilot gas generator, in the retort and in the solid heat carrier plant were investigated. The concentration of ammonia, acetic, propionic and other volatile acids, phenol and its derivatives was determined. The highest content of ammonia was found in the water obtained in the retort. The water from the gas generator is characterized by a high concentration of phenol and its methyl and ethyl derivatives. The content of dihydric phenols was negligible in all waters. Among all the components extracted from the tar waters the acetic acid had the highest yield (1596 g per a ton of oil shale processed in the gas generator).

*Estonian Institute
for Scientific and
Technical Information
Tallinn*