

*Р. И. ГЛОНТИ, Е. Т. АСТАХОВА, Н. И. МАКОВЕЦКАЯ,
Д. И. ФИЛЬЦ*

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДСМОЛЬНЫХ ВОД, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УКРАИНСКОЙ ССР

Вопросы создания экономически выгодных и экологически безопасных процессов переработки горючих сланцев становятся все более актуальными.

К перспективным месторождениям горючих сланцев Украинской ССР в первую очередь относятся Болтышское и Карпатское.

Прогнозные запасы карпатских менилитовых сланцев, залегающих в районе Советских Карпат, составляют 1,7 млрд. т. Несмотря на низкий выход смолы (2—7%) и малокалорийность (теплота сгорания 6,3 МДж/кг), по мнению авторов [1], при условии комплексной переработки с использованием полукокса и золы в качестве сырья для различных стройматериалов и подсмольной воды для получения фенолов, а также с учетом благоприятных условий залегания, переработка менилитовых сланцев экономически выгодна.

Прогнозные запасы сланцев Болтышского месторождения, расположенного на правом берегу р. Днепр в Черкасской и Кировоградской областях, оцениваются в 4,36 млрд. т. Сланцы залегают горизонтально среди толщи сланцевых глин бучакской и каневской свит Болтышской депрессии площадью 400 м². В нижней части толщи на глубине 270—460 м размещаются мощные пласты сланца с теплотой сгорания 7,12 МДж/кг и выходом смолы до 6%. Более высококачественные пласты с теплотой сгорания от 10,9 до 16,8 МДж/кг и выходом смолы 12—20% залегают среди глин бучакской свиты на глубине 220—274 м [2].

Рассматриваемые горючие сланцы целесообразно сравнить с прибалтийскими, которые изучены наиболее полно и широко используются как в энергетике, так и в химической промышленности. Из табл. 1 видно, что болтышские сланцы по качественным показателям предпочтительнее менилитовых карпатских, но уступают прибалтийским.

Вовлечение болтышских и карпатских сланцев в народное хозяйство страны для расширения ее топливно-энергетических ресурсов возможно только в случае создания комплексной безотходной технологии их термической переработки. В связи с этим особого внимания требуют вопросы утилизации отходов подсмольной переработки — полукокса и воды.

Для утилизации полукокса рассматриваемых сланцев (табл. 2) можно использовать его в качестве сырья для производства таких ценных строительных материалов, как рубероид, цемент, легкий бетон, каменные изделия, аглопирит и другие.

Таблица 1

**Характеристика и химический состав
горючих сланцев, %**

| Показатель | Сланцы | | |
|--|-----------------|-----------------|------------------------------|
| | болтыш- ские | карпат- ские | прибал- тийские [3—5]* |
| Влага рабочая | 4,4 | 5,7 | 3,4 |
| Теплота сгорания, МДж/кг | 10,9 | 6,3 | 13,5 |
| $(CO_2)_M^d$ | 1,5 | 0,3 | 13,9 |
| A^d | 64,1 | 75,1 | 47,1 |
| Условная органическая масса | 34,4 | 23,5 | 35,0 |
| S_f^d | 2,1 | 2,0 | 1,5 |
| Элементный состав керогена: | | | |
| C | 68,8 | 64,3 | 77,8 |
| H | 10,3 | 6,5 | 9,8 |
| N | 1,2 | 0,3 | 0,4 |
| S | 1,2 | 7,9 | 1,9 |
| O | 18,5 | 21,0 | 10,1 |
| Минеральная масса, на сухой сланец: | | | |
| SiO ₂ | 36,0 | 54,9 | 12,7 |
| Al ₂ O ₃ | 9,9 | 10,7 | 2,9 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,1 | 3,7 | 0,8 |
| CaO | 4,1 | 0,4 | 23,0 |
| MgO | 0,4 | 1,1 | 0,9 |
| K ₂ O + Na ₂ O | 2,1 | 1,6 | 1,9 |
| TiO ₂ | 0,4 | 0,5 | 0,1 |
| SO ₃ | 0,9 | — | 0,3 |
| Выход на сланец: | | | |
| Смола | 7,8 | 3,6 | 23,6 |
| Подсмольная вода | 8,8 | 6,5 | 1,8 |
| Полукокс | 75,4 | 83,2 | 69,5 |
| Газ и потери | 7,1 | 6,7 | 4,1 |

* Приведены для сравнения.

В подсмольной воде (а в случае термической переработки болтышских сланцев ее доля доходит до 10 %) растворены экологически опасные вещества. Необходимо, с одной стороны, изучить их химический состав, а с другой — разработать на основе полученной информации процессы их очистки и наметить пути использования. В работах [6—8] приведены данные о химическом составе подсмольных вод, полученных при переработке карпатских (менилитовых) сланцев, отобранных в районе Верхне-Синевидное Львовской области. Эти сведения были использованы для сравнительной характеристики химического состава подсмольных вод, образующихся при переработке болтышских сланцев.

Эксперименты по полукоксованию болтышских сланцев, отобранных Черкасской геолого-разведочной экспедицией на глубине 262—268,5 м (скважина 47), проводили в реторте емкости 50 кг при температуре 500—550 °С. Сланец (характеристику образца см. в табл. 1), предварительно высушенный (остаточная влага 0,5 %) и раздробленный до крупности 0,5—1,0 мм, помещали в реторту 1 (рисунок), которая обогревалась электропечью 2. Для равномерного нагрева реторту вращали электродвигателем 3. Нагрев реторты вели со скоростью 100 К/ч.

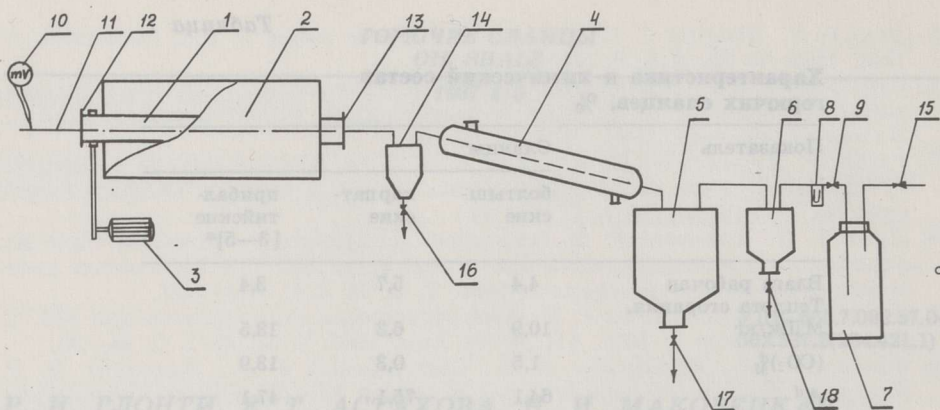


Схема лабораторной установки полукоксования сланцев: 1 — реактор, 2 — электропечь, 3 — электродвигатель, 4 — конденсатор-холодильник, 5 и 6 — приемник-отстойник, 7 — ловушка для газобразных продуктов, 8 — манометр, 9 и 15—18 — краны, 10 — милливольтметр, 11 — термопара, 12 и 13 — крышка, 14 — конденсатор-отстойник

Продукты полукоксования конденсировались в холодильнике 4 и собирались в приемнике-отстойнике 5 и 6, а газы полукоксования — в ловушке 7, в которой предварительно было создано остаточное давление 3 мм рт. ст. При помощи вентиля 9 и U-образного манометра 8 в системе постоянно поддерживалось атмосферное давление. Жидкие продукты из отстойника перемещали в делительную воронку, где подсмольную воду отделяли от смолы (выход продуктов см. в табл. 1).

Как следует из табл. 3, суммарных фенолов в болтышской подсмольной воде в 10 раз, а карбоновых кислот в 20 раз меньше, чем в карпатских водах. Весьма существенны различия качественных и количественных характеристик фенолов и карбоновых кислот, выделенных из исследуемых подсмольных вод. Фенолы разделяли методом газовой хроматографии [9, 10].

Таблица 2

Характеристика полукокса болтышских и карпатских сланцев

| Показатель | Сланцы | |
|---|------------|------------|
| | болтышские | карпатские |
| Содержание на сухое вещество, %: | | |
| зола | 81,1 | 83,6 |
| углерода | 8,3 | 8,4 |
| Удельная поверхность, м ² /г | 20,4 | 9,5 |
| Минеральный состав, %: | | |
| SiO ₂ | 48,5 | 69,4 |
| Al ₂ O ₃ | 14,4 | 9,1 |
| TiO ₂ | 0,5 | 0,6 |
| Fe ₂ O ₃ | 4,7 | 4,6 |
| CaO | 5,2 | 0,7 |
| MgO | 0,8 | 0,5 |
| K ₂ O | 1,4 | 1,7 |
| Na ₂ O | 1,5 | 0,2 |
| SO ₃ | 1,7 | 0,6 |
| Пирит | 1,4 | 0,9 |

Состав подсмольных вод и выход их компонентов при термической переработке сланцев

| Компоненты | Подсмольная вода | | | |
|---|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| | болтышских сланцев | | карпатских сланцев | |
| | Содержание, г/л | Выход, г/т сланца | Содержание, г/л | Выход, г/т сланца |
| Суммарные фенолы | 1,56 | 137 | 19,60 | 1274 |
| В том числе: | | | | |
| летучие | 0,89 | 78 | 12,40 | 906 |
| нелетучие | 0,67 | 59 | 6,90 | 393 |
| Аммиак: | | | | |
| общий | 3,90 | 343 | 14,87 | 848 |
| свободный | 2,12 | 186 | 10,21 | 582 |
| Пиридиновые основания в пересчете на азот | 0,30 | 26 | — | — |
| Смолы | 1,20 | — | 2,40 | — |
| Летучие кислоты в пересчете на уксусную кислоту | 0,41 | 36 | 15,80 | 901 |
| Кетоны в пересчете на ацетон | — | — | 0,31 | 18 |
| Сера общая | 1,38 | 121 | 2,98 | 170 |
| pH | 8,9 | — | 9,8 | — |

Суммарные фенолы извлекали из подсмольной воды диэтиловым эфиром и после удаления последнего исследовали на капиллярной колонке в виде триметилсилиловых эфиров. В карпатских подсмольных водах идентифицировано 16 индивидуальных фенолов, в болтышских — всего шесть. В основном это одноатомные фенолы (табл. 4): 56,8 % фенола (оксibenзола) и примерно 40 % производных метилфенола. Подсмольные воды прибалтийских сланцев рассматриваются как ценное сырье для получения фенолов, особенно алкилрезорцинов с короткими боковыми цепями, заменяющих в органическом синтезе резорцин. По мнению авторов работы [7], рентабельным может оказаться получение оксibenзола из подсмольных вод карпатских горючих сланцев. Выход же фенолов на 1 т перерабатываемого болтышского сланца очень мал, поэтому постановка вопроса об использовании его подсмольных вод как сырья для получения фенола не имеет смысла.

Таблица 4

Химический состав фенолов, выделенных из подсмольных вод переработки горючих сланцев

| Компонент | Подсмольная вода | | | | | |
|----------------------------|--------------------|------------|-------------------|--------------------|-------|-------------------|
| | болтышских сланцев | | | карпатских сланцев | | |
| | Содержание | | Выход, г/т сланца | Содержание | | Выход, г/т сланца |
| в смеси, % | мг/л | в смеси, % | | мг/л | | |
| Фенол | 56,8 | 886 | 78 | 72,6 | 14229 | 925 |
| 2-Метилфенол | 14,3 | 223 | 20 | 6,4 | 1254 | 815 |
| 3-Метилфенол | 13,4 | 209 | 18 | 4,2 | 784 | 51 |
| 4-Метилфенол | 13,3 | 207 | 18 | 5,0 | 980 | 64 |
| 2,4-Диметилфенол | 1,1 | 17 | 2 | 1,0 | 196 | 13 |
| 2-Этилфенол | 0,9 | 14 | 1 | 0,2 | 30 | 3 |
| Более высококипящие фенолы | 0,2 | 3 | — | 0,1 | 20 | 1 |

Карбоновые кислоты выделяли из подсмольных вод дистилляцией с водяным паром. Кислоты улавливали щелочью и после концентрирования разделяли методом распределительной хроматографии в колонке на силикагеле марки КСК № 2,5. Элюирование проводили чистым бензолом, который вымывал *n*-масляную кислоту, затем бензолом, содержащим бутанол в возрастающих концентрациях: 5 %-ный раствор вымывал пропионовую кислоту, 20 %-ный — уксусную. Кислоты в водах болтышских сланцев представлены в основном уксусной кислотой (85,4 %), обнаружены также пропионовая (9,3 %) и *n*-масляная (4,9 %) кислоты (табл. 5); других не выявлено. Выход карбоновых кислот на 1 т перерабатываемого болтышского сланца незначителен и составляет 36 г, в отличие от карпатского сланца, в случае которого он достигает 901 г.

В болтышской подсмольной воде, в отличие от карпатской, обнаружена органическая сера (7 % от общего содержания сернистых соединений), представленная меркаптановыми, сульфидными и тиофеновыми соединениями (табл. 6). Сернистые соединения неорганической серы распределяются в болтышских и карпатских подсмольных водах примерно одинаково, что вызвано однородностью сернистых соединений в исследуемых сланцах.

Таблица 5

Характеристика карбоновых кислот, выделенных из подсмольных вод переработки сланцев

| Кислота | Подсмольная вода | | | | |
|------------------------|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|-------------------------|-----|
| | болтышских сланцев | | карпатских сланцев | | |
| | Содержание мг-экв/л в смеси, % | Выход, г/т сланца | Содержание мг-экв/л в смеси, % | Выход, г/т сланца | |
| Муравьиная | — | — | 20,8 | 8,3 | 54 |
| Уксусная | 5,83 | 85,4 | 31 | 218,0 | 744 |
| Пропионовая | 0,5 | 9,7 | 4 | 12,4 | 49 |
| <i>n</i> -Масляная | 0,2 | 4,9 | 2 | 5,8 | 29 |
| <i>n</i> -Валериановая | — | — | — | 7,0 | 44 |

Таблица 6

Содержание сернистых соединений в подсмольных водах переработки болтышских сланцев

| Соединение | Подсмольная вода | | | | | |
|---------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|-------------------------|-------|------|
| | болтышских сланцев | | карпатских сланцев | | | |
| | Содержание мг/л | Выход, г/т сланца | Содержание мг/л | Выход, г/т сланца | | |
| Неорганическая сера | 1283 | 93,0 | 112 | 3507 | 100,0 | 5970 |
| В том числе: | | | | | | |
| сероводородная | 400 | 29,0 | 36 | 912 | 26,0 | 1550 |
| тиосульфатная | 442 | 32,0 | 39 | 1589 | 45,3 | 2701 |
| сульфитная | 61 | 4,4 | 5 | 88 | 2,5 | 149 |
| сульфатная | 345 | 25,0 | 30 | 735 | 21,0 | 1249 |
| элементарная | 36 | 2,6 | 3 | 189 | 5,2 | 321 |
| Органическая сера | 96 | 7,0 | 8 | — | — | — |
| В том числе: | | | | | | |
| меркаптановая | 10 | 0,7 | 1 | — | — | — |
| сульфидная | 29 | 2,1 | 3 | — | — | — |
| тиофеновая | 57 | 4,2 | 5 | — | — | — |
| Сера общая | 1380 | | 121 | 3507 | | 5970 |

Наличие в обеих подсмольных водах аммиака приводит к образованию сульфида аммония, который в щелочной среде переходит в тиосульфатную серу, содержание которой в указанных водах составляет соответственно 0,4 и 1,6 г/л. Дальнейшее окисление тиосульфатной серы способствует образованию элементарной серы, содержание которой в исследуемых водах также примерно одинаково.

Минеральная часть болтышской подсмольной воды представлена в основном сульфатами (0,24 г/л), бикарбонатами (14,6 мг/л), хлоридами (3,8 мг/л), в меньшей степени — нитритами (0,06 мг/л), соединениями железа (0,07 мг/л), кальция (0,03 мг/л) и магния (0,007 мг/л). Натрий и калий обнаружены в следовых количествах.

Обсуждение результатов

Из сланцев двух рассмотренных месторождений Украинской ССР экономически более выгодно перерабатывать болтышские, которые по энергоресурсам почти в два раза превосходят карпатские (в сравнении с кукерситом — около 60 %).

По выходу и химическому составу подсмольная вода болтышских горючих сланцев существенно отличается от карпатских и прибалтийских подсмольных вод. В подсмольных водах переработки болтышских и карпатских сланцев превалирует фенол — 0,9 и 14,2 г/л соответственно. Выход его на 1 т перерабатываемого болтышского и карпатского сланца составляет 78 и 925 г. В подсмольной воде переработки прибалтийских сланцев фенола мало на фоне преобладания двухатомных фенолов, в болтышской же воде двухатомные фенолы вообще отсутствуют.

Из летучих карбоновых кислот доминирует уксусная (85 % от общего содержания). Суммарный выход карбоновых кислот невысокий и составляет всего лишь 36 г/т.

Состав болтышской подсмольной воды существенно отличается от состава подсмольных вод переработки карпатских и прибалтийских сланцев содержанием и составом сернистых соединений. В ней, в отличие от карпатской, обнаружена органическая сера (7 % от общего содержания). Среди сернистых соединений в болтышских и карпатских подсмольных водах обнаружено много сульфатов и тиосульфатов, что является результатом окислительных процессов.

На основе глубокого химического анализа подсмольных вод, полученных при термической переработке горючих сланцев Болтышского месторождения, и сравнения полученных данных с характеристикой подсмольных вод карпатских менилитовых сланцев и кукерсита можно сделать вывод, что подсмольные воды болтышских сланцев мало концентрированы и содержат, в пересчете на 1 т перерабатываемого сланца, фенолы и карбоновые кислоты в таких малых количествах, что их следует рассматривать не как ценные компоненты, растворенные в воде (как в случае карпатских и прибалтийских сланцев), но как вредные примеси, которые вкупе с пиридиновыми основаниями и серосодержащими соединениями представляют экологическую опасность. Поэтому при разработке технологии термической переработки горючих сланцев Болтышского месторождения серьезное внимание следует уделить вопросам очистки подсмольных вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Порфирьев, И. В. Гринберг и др. Менилитовые сланцы Карпат. — К., 1963. С. 200—202.
2. Р. Ш. Мингареев, И. И. Тучков. Эксплуатация месторождений битумов и горючих сланцев. — М., 1980. С. 322—328.
3. Х. Т. Раудсепп, А. С. Фомина, Б. К. Торпан, Х. К. Норман // Тр./ Таллинск. политехн. ин-т. Сер. А. 1954. № 57. С. 3.
4. А. Я. Аарна. О влиянии минеральной массы при термическом разложении кукерситного горючего сланца. — Таллин, 1953.
5. В. Г. Каширский. Основы энерготехнологического использования горючих сланцев. — Саратов, 1979. С. 7.
6. Р. Э. Метсик, Д. И. Фильц. Исследование химического состава подсмольных вод термической переработки карпатских сланцев // Горючие сланцы / ЭстНИИИТИ. 1983. № 11. С. 15—18.
7. Р. Э. Метсик, Д. И. Фильц. Зависимость химического состава подсмольных вод карпатских сланцев от способа их термической переработки // Горючие сланцы. 1984. Т. 1. № 3. С. 301—305.
8. Р. Э. Метсик, Д. И. Фильц. Исследование химического состава фенолов подсмольных вод полукоксования менилитовых (карпатских) сланцев // Сланцевая промышленность. 1984. № 7. С. 8—9.
9. Х. А. Кундель, Э. В. Айтен. Газохроматографический анализ узких дистилятных фракций водорастворимых фенолов // Горючие сланцы / ЭстНИИИТИ. 1981. № 10. С. 24—27.
10. Х. А. Кундель, Э. Э. Айтсен, Л. Г. Калошина. Газохроматографический анализ одноатомных фенолов // Горючие сланцы / ЭстНИИИТИ. 1982. № 9. С. 8—17.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию
08. 05. 1987.

Львовский политехнический институт
им. Ленинского комсомола

Институт геологии
и геохимии горючих ископаемых
Академии наук Украинской ССР
г. Львов

R. I. GLONTI, YE. T. ASTAKHOVA, N. I. MAKOVETSKAJA, D. I. FILTS

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF TAR WATERS OBTAINED BY PROCESSING OIL SHALES FROM THE PERSPECTIVE DEPOSITS OF THE UKRAINIAN SSR

Boltysk shales are the most perspective among those found in the Ukrainian SSR due to their high expected reserves (2 times higher as compared with Carpathian shales and 60 % of those of kukersite).

The output and chemical composition of Boltysk tar water considerably differs from those of Carpathian and Baltic shales. Phenol prevail in tar water of Boltysk and Carpathian oil shales. Its content is 0.9 and 14.2 g per l respectively. The output of phenol per t of processed Boltysk and Carpathian shales is 78 and 925 g. Phenol content in tar water obtained from Baltic shales is low, with diatomic phenol prevailing. Diatomic phenols are not found in Boltysk tar water. Acetic acid constitutes 85 % of the overall fugitive carbon acids content. The carbon acids output is low and reaches only 36 g per t.

Boltysk tar water considerably differs in the content and composition of sulfide compounds from Carpathian and Baltic tar waters. Organic sulfur (7 % of the overall content) is found in Boltysk tar water in contrast to Carpathian tar water. Sulfate and thiosulfates formed due to the oxidation processes are found among sulfuric compounds in Boltysk and Carpathian tar waters.

On the basis of chemical analysis of tar water obtained from Boltysk oil shales and of comparison of Carpathian menilitic shale and kukersite tar waters, a conclusion can be made that the tar waters of Boltysk shales are less concentrated, and due to a negligible content of phenols and carbon acids (recalculated per t of processed shale) should be treated not as valuable components of tar water (as in the case of Carpathian and Baltic shales) but together with pyridine bases and sulfur-containing compounds become ecologically dangerous admixtures. Hence, purification of tar water is of utmost importance in developing Boltysk oil shales technology.

Lvov Polytechnical Institute
Academy of Sciences of the Ukrainian SSR,
Institute of Geology and Geochemistry
of Combustible Mineral Resources
Lvov