

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

Серия А

№ 165

1959

**СБОРНИК СТАТЕЙ
ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА**

VI

ТАЛЛИН, 1959

Ер. 6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 165

1959

СБОРНИК СТАТЕЙ
ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

VI

ТАЛЛИН, 1959

Ep. 2960



В. М. Ефимов *)

О СМОЛЯНОМ РЕЖИМЕ СЛАНЦЕПЕРЕГОННЫХ ГЕНЕРАТОРОВ

По семилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1959—1965 годы на сланцеперерабатывающих предприятиях Прибалтийского бассейна намечено строительство целого ряда смолоперерабатывающих цехов с целью получения жидких топлив и ценных химических продуктов.

В связи с возрастающей потребностью в сланцевой смоле перед работниками сланцевой промышленности возникает задача значительного увеличения существующих выходов смолы, в особенности легких фракций.

Необходимо отметить, что в настоящее время наибольшее количество сланцевой смолы получается в сланцеперегонных генераторах и есть основание полагать, что указанный способ получения смолы является пока наиболее перспективным [1,2].

В настоящее время выход смолы на сланцеперегонных генераторах от выхода в алюминиевой реторте составляет 70—75%, в то время как на печах полукоксования различных типов лабораторный выход смолы колеблется в пределах 85—100% [3].

Одним из существенных недостатков работы сланцеперегонных генераторов, отрицательно влияющих на выход смолы, является высокий удельный расход дутьевого воздуха. Избыточное его количество расходуется на сжигание летучей части топлива [4,5].

А. Я. Аарна [6] было доказано, что даже незначительное содержание кислорода в теплоносителе, поступающем в шахту полукоксования, значительно уменьшает выход

*) Научный руководитель А. Я. Аарна

бензиновой фракции в результате парофазного окисления смолы, причем снижение выхода смолы прямо пропорционально содержанию кислорода в теплоносителе.

А. К. Митюрёв [7] также показал, что скорость снижения выхода смолы при окислении сланца находится в линейной зависимости от концентрации кислорода в газе.

Следовательно одним из важных условий повышения выхода смолы является снижение удельного расхода дутьевого воздуха до определенного предела и предотвращение поступления кислорода в шахту полукоксования.

Другим важным фактором, влияющим на глубину процесса полукоксования, является скорость нагрева кусков топлива, зависящая от скоростей теплоносителя в шахте полукоксования. Этот вопрос изучался многими исследователями [8, 9, 10, 11, 12] и всеми утверждается, что увеличение скоростей нагрева топлива приводит к увеличению выходов смолы от органической массы сланца.

Э. Т. Липпмаа [13], исследуя влияние скорости нагрева на выход и качество летучих продуктов при термическом разложении горючих сланцев, пришел к выводу, что медленное нагревание сланца приводит к уменьшению выхода смолы в результате протекания в керогене стабилизирующих реакций.

Следовательно скорость нагрева топлива или интенсификация процесса полукоксования является другим важным фактором, положительно влияющим на выход смолы, а также на производительность установки.

Со скоростью теплоносителя в шахте полукоксования тесно связана скорость эвакуации парогазовой смеси из генератора и, следовательно, степень ее пиролиза. С увеличением скорости отвода парогазовой смеси из генератора увеличивается выход смолы [8, 14].

Большую роль при полукоксовании сланца имеет температура теплоносителя, поступающего в шахту полукоксования. В настоящее время температура теплоносителя на данном участке поддерживается в пределах 600—650°C. С увеличением температуры теплоносителя увеличивается процесс пиролиза летучей части продуктов полукоксования и выход смолы за счет этого снижается [14, 15].

Многие исследователи сланцеперегонных генераторов отмечают положительное влияние на процесс выделения

смолы водяного пара [14, 16, 17]. По данным К. Лутса [18] перегонка сланца с водяным паром увеличивает выход смолы на 22%.

В конструктивном отношении шахта полукоксования генератора должна обеспечивать равномерное распределение теплоносителя в слое топлива. В связи с этим Я. И. Хисин [8] отмечает, что при эвакуации парогазовых продуктов через слой топлива большего диаметра явления конденсации, благодаря ухудшению прогрева слоя топлива, усиливаются.

Другим важным показателем работы сланцеперегонных генераторов является содержание механических примесей в смоле и ее зольность, зависящие от их выносов с парогазовой смесью из генераторов.

Осуществление многих из указанных выше факторов решается в настоящее время на сланцеперегонных генераторах использованием циркуляционного газа.

Так подачей в генератор циркуляционного газа поддерживается необходимая температура теплоносителя в шахте полукоксования. Вводом циркуляционного газа достигается некоторое увеличение скоростей теплоносителя и, следовательно, интенсификация процесса полукоксования. Циркуляционный газ в определенной степени снижает поступление кислорода в шахту полукоксования и влияет на производительность генератора.

Общепринятое мнение о необходимости использования циркуляционного газа с целью интенсификации процесса полукоксования [11], как нам кажется, слишком переоценивает роль циркуляционного газа в этом отношении.

Из рисунка 1, построенного на основании проделанных нами расчетов, используя данные работы генераторов комбината «Кивийыли» [11, 21], видно, что при максимальном увеличении использования циркуляционного газа (с 184 и до 370 $\text{м}^3/\text{тн}$ сланца) объем теплоносителя, а следовательно и скорости его, в шахте полукоксования возрастают только на 11%.

В этом отношении можно частично согласиться с мнением о возможности ведения процесса полукоксования без использования циркуляционного газа [23]. Необходимо лишь найти способ снижения температуры теплоносителя в шахте полукоксования.

На фушунских генераторах снижение температуры теплоносителя в верхней части газификатора примерно до

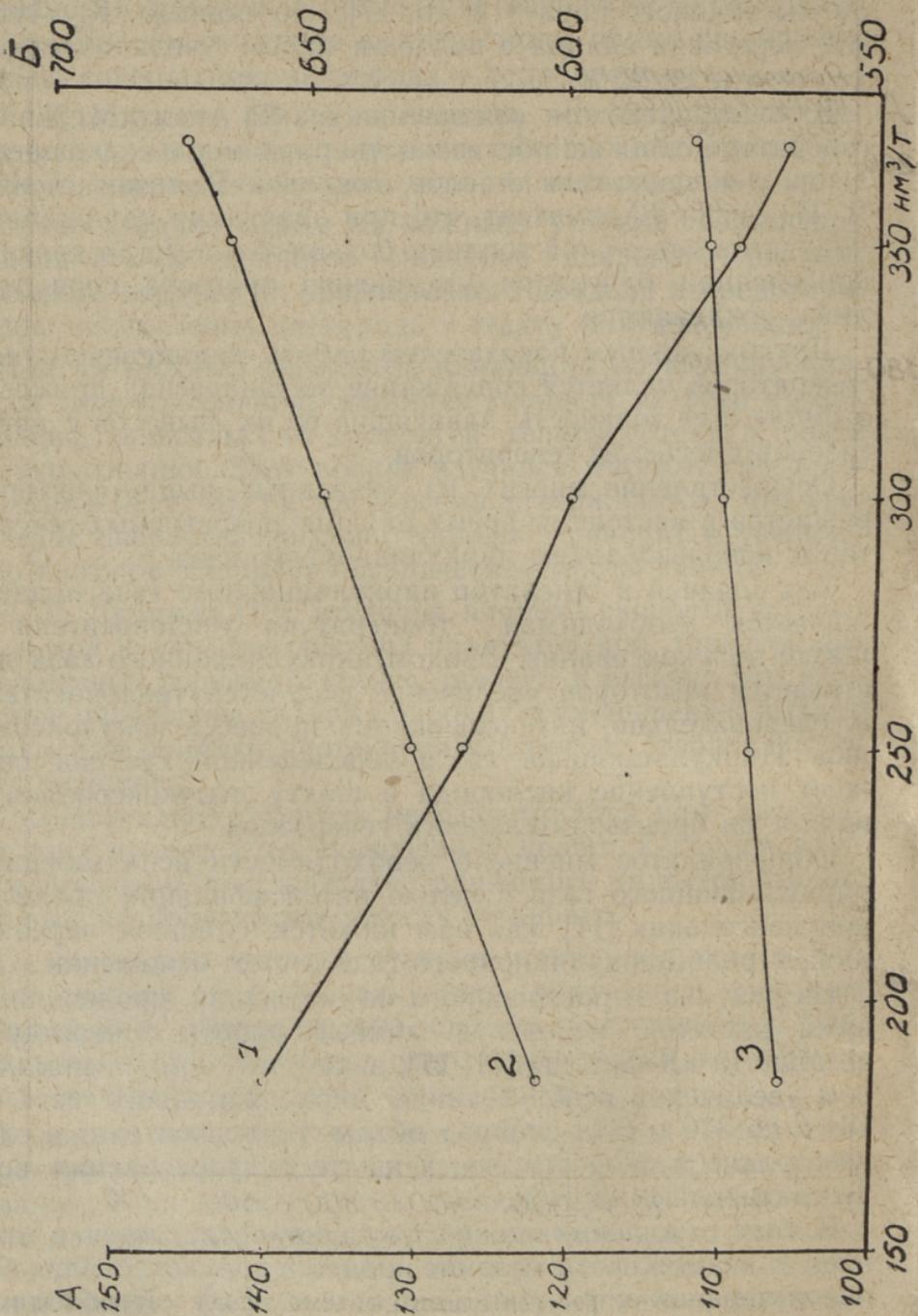


Рис. 1. Зависимость действительного объёма теплоносителя в шахте полукоксования от ввода циркуляционного газа.

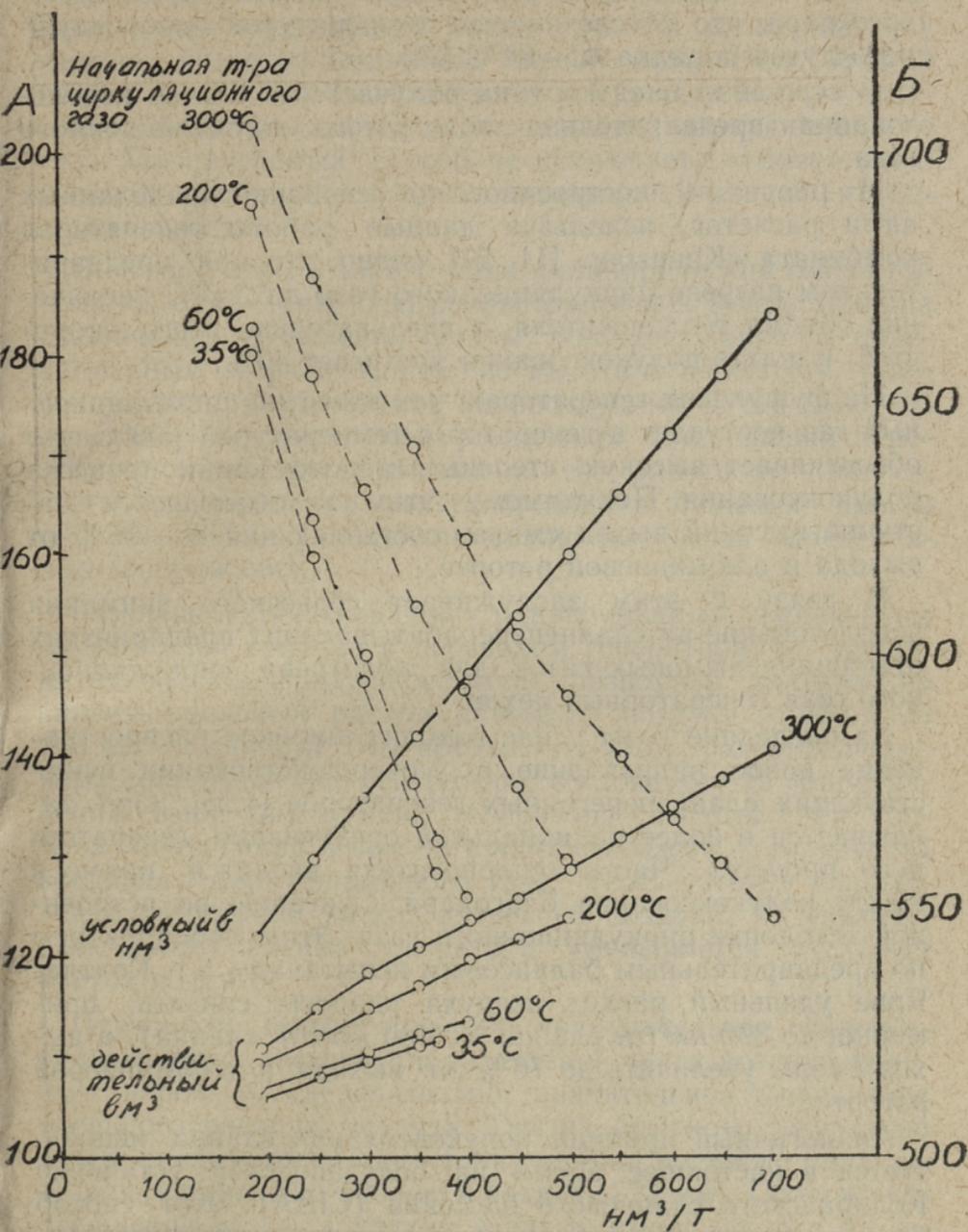


Рис. 2. Зависимость действительного объёма теплоносителя в шахте полукоксования от начальной температуры циркуляционного газа.

500—550°C достигается увеличенным вводом туда дутьевого пара, что обеспечивается температурой паровоздушного дутья порядка 82—84°C [23].

Совершенно иная картина получается в случае использования предварительно подогретого циркуляционного газа.

Из рисунка 2, построенного на основании проделанных нами расчетов, используя данные работы генераторов комбината «Кивиыли» [11, 21], видно, что при предварительном нагреве циркуляционного газа до 300°C увеличение объёма теплоносителя, а следовательно и его скоростей, в шахте полукоксования достигает 40%.

На фушунских генераторах, как известно, циркуляционный газ поступает в генератор с температурой 600°C, что обеспечивает высокую степень интенсификации процесса полукоксования. Повидимому этим и объясняется частично высокий выход смолы, составляющий 80—85% от выхода в алюминиевой реторте.

В связи с этим заслуживает серьезного внимания использование на сланцеперерабатывающих предприятиях отходящих дымовых газов для подогрева циркуляционного газа генераторных цехов.

За последние годы у нас находит широкое распространение новое направление в усовершенствовании существующих сланцеперегонных генераторов [4,25]. Оно заключается в более рациональной организации генераторного процесса. Часть теплоносителя вводится прямо в шахту полукоксования благодаря сжиганию во встроенной там топке циркуляционного газа. Этим мероприятием по предварительным балансовым испытаниям в г. Кохтла-Ярве удельный расход воздуха удалось снизить, примерно, до 390 $\text{нм}^3/\text{тн}$ сланца (с 480 $\text{нм}^3/\text{тн}$ сланца), а выход смолы увеличить до 76% от выхода в алюминиевой реторте.

Аналогичный принцип полукоксования сланца используется в настоящее время на полужаводской установке Колорадского сланцевого бассейна (США). Этот способ полукоксования сланца расценивается там как многообещающий и на нем сосредотачиваются основные усилия работников сланцевой промышленности [19,20]. Удельный расход воздуха там доведен до 122 $\text{нм}^3/\text{тн}$ сланца, содержащего 12,4% органической массы, при выходе смолы в 88% от выхода в алюминиевой реторте.

Для генераторов малой производительности Кохтла-Ярве нами предлагается более простой и, по нашему мнению, более эффективный способ повышения выхода смолы. Этот способ заключается в сужении шахты полукоксования и отказе от использования циркуляционного газа. Предлагаемый способ не исключает, конечно, возможности испытания его на генераторах высокой производительности.

В связи с этим в 1958 г. один цилиндрический генератор типа «Кохтла-Ярве» был реконструирован. Реконструкция заключалась в сужении шахты полукоксования с одновременным её увеличением по высоте и переводом генератора на принудительное паровоздушное дутье (рис. 3). Генератор не имеет пока отдельной конденсации и поэтому окончательных данных по его работе не имеется. Однако в отношении целесообразности сужения шахты полукоксования уже сейчас можно высказать определенные соображения.

Сужение полукоксования с одновременным увеличением высоты слоя топлива и переводом генератора на принудительное паровоздушное дутье позволило значительно снизить удельный расход дутьевого воздуха (с 600 и до 325 $\text{нм}^3/\text{тн}$ сланца). Мы исходим из того, что определенному сопротивлению генератора, состоящему из сопротивления самой конструкции генератора, высоты слоя топлива, содержания в нем органической массы и количества вводимого циркуляционного газа, соответствует определенный удельный расход дутьевого воздуха. С увеличением сопротивления генератора уменьшается удельный расход воздуха.

Переводом генераторов на принудительное паровоздушное дутье достигается замещение части воздуха водяным паром и, следовательно, значительное уменьшение удельного расхода воздуха. Так на опытном генераторе объём вводимого на одну тонну сланца водяного пара составляет примерно 190 нм^3 и воздуха 325 нм^3 . Такое же соотношение между воздухом и паром имеет место и на генераторах комбината «Кивийли» [21].

Практика работы опытного генератора показывает, что несмотря на пониженный удельный расход воздуха процесс полукоксования обеспечивается необходимым количеством тепла. По содержанию органической части в золе

опытный генератор ничем не отличается от остальных генераторов цеха.

Если учесть благоприятное влияние водяного пара на процесс полукоксования, на снижение удельного расхода воздуха и уменьшение шлакуемости генератора, то с целью повышения выхода смолы необходимо стремиться не к снижению температуры паровоздушного дутья, что имеет место в настоящее время, а к ее повышению.

Попутно необходимо отметить другой способ снижения удельного расхода воздуха, который заключается в предварительном подогреве дутьевого воздуха. Этот способ возможно осуществить на сланцеперерабатывающих предприятиях путем использования отходящих дымовых газов для предварительного подогрева дутьевого воздуха.

Снижение удельного расхода воздуха должно увеличить выход смолы за счёт той части летучих, которая сгорает с избыточным количеством воздуха на генераторах старой конструкции.

В связи с этим представляет интерес сравнение удельных расходов воздуха, отнесенных к органической массе сланца, с выходом смолы от выхода в алюминиевой реторте на генераторах различных конструкций (табл. 1).

Из приведенной таблицы видно, что на опытном генераторе с суженной шахтой полукоксования имеет место самый низкий удельный расход воздуха. Это дает основание полагать, что выход смолы на таком генераторе должен быть наиболее высоким.

Сужение шахты полукоксования способствует более интенсивному процессу полукоксования благодаря резкому увеличению скоростей теплоносителя (табл. 2).

Из приведенной таблицы видно, что сужение шахты полукоксования обеспечивает рост скоростей теплоносителя на 43%, в то время как использование циркуляционного газа — только на 11%.

На генераторах старой конструкции, несмотря на использование циркуляционного газа, скорости теплоносителя при переходе из газификатора в шахту полукоксования уменьшаются примерно на 40%. На опытном генераторе скорости теплоносителя на данном участке остаются почти без изменения.

В связи с этим имеющее место на всех пережимных генераторах расширение шахты полукоксования нам кажется совершенно неоправданным.

Сравнение удельных расходов воздуха и выходов смолы

| Наименование конструкции генератора | производительность генератора по сланцу, т/сутки | содержание органической массы в сланце, % | удельный расход воздуха, нм ³ /т сланца | выход генераторного газа, нм ³ /т сланца | выход смолы в алюминиевой реторте, % | выход смолы от выхода в алюминиевой реторте, % | удельный расход воздуха на тонну органической массы, нм ³ | ССЫЛКИ |
|---|--|---|--|---|--------------------------------------|--|--|---------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1. Генератор с внутренним вводом теплоносителя, г. Сланцы | 125 | 26,5 | 447 | 626 | 18,17 | 64,0 | 1685 | 26 |
| 2. Цилиндрические генераторы, г. Кохтла-Ярве | 40 | 36,0 | 600 | 740 | 24,0 | 65 | 1660 | практи. |
| 3. Генератор комбината «Кивиыли» | 109 | 28,8 | 431 | 564 | 19,4 | 76,7 | 1615 | 21 |
| 4. Генератор типа «Пинч», г. Кохтла-Ярве | 48 | 36,0 | 500 | 600 | 24,0 | 70,0 | 1390 | практи. |
| 5. Генератор с внутренним вводом теплоносителя, г. Кохтла-Ярве | 120 | 36,0 | 390 | 480 | 24,0 | 76,0 | 1084 | практи. |
| 6. Печь полукоксования с внутренним вводом теплоносителя, Колорадо | 248 | 12,4 | 122 | 157 | 10,8 | 88,0 | 984 | 19 |
| 7. Опытный генератор с суженной шахтой полукоксования, г. Кохтла-Ярве | 48 | 36,0 | 325 | 425* | 24,0 | —** | 904 | практи. |

* определено расчетным путем.

** не определено из-за отсутствия отдельной конденсации.

Скорости теплоносителя на сравняваемых генераторах

| Наименование показателей | Цилиндрический генератор старой конструкции | Опытный генератор с суженной шахтой полукоксования |
|---|---|--|
| 1. Производительность генератора по сланцу, т/сутки | 40 | 48 |
| 2. Выход генераторного газа, $\text{нм}^3/\text{т}$ сланца | 740 | 425 |
| 3. Расход дутьевого пара, $\text{нм}^3/\text{т}$ сланца | не употребляется | 190 |
| 4. Скорость теплоносителя в газификаторе, м/сек | 1,0 | 0,9 |
| 5. Расход циркуляционного газа, $\text{нм}^3/\text{т}$ сланца | 230 | не употребляется |
| 6. Скорость теплоносителя в шахте полукоксования, м/сек | 0,60 | 0,86 |

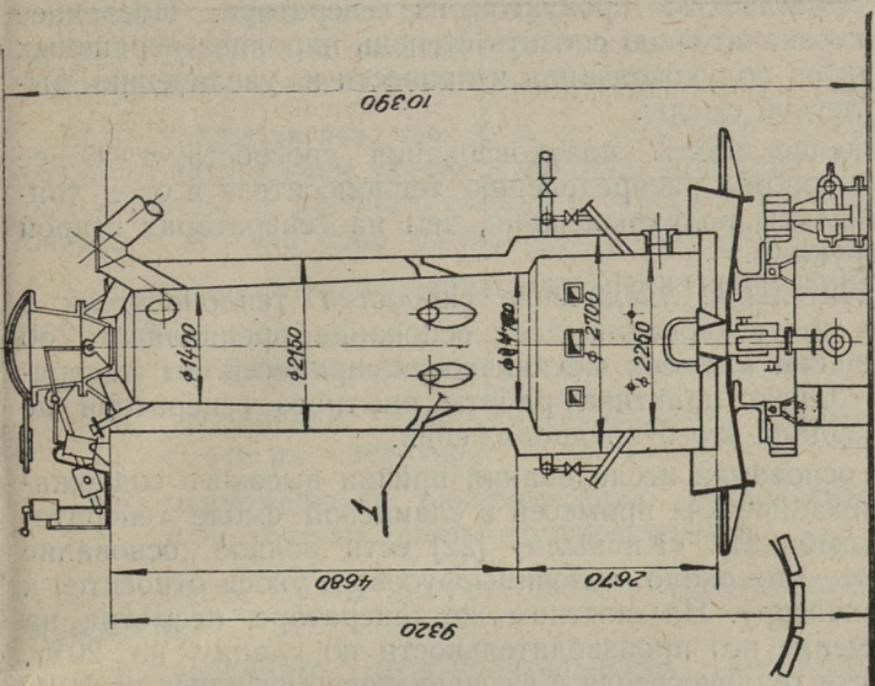
Таким образом сужение шахты полукоксования является более эффективным способом интенсификации процесса полукоксования, чем использование для этой цели циркуляционного газа.

Работа опытного генератора без циркуляционного газа отличается значительным снижением его шлакуемости. Если на генераторах старой конструкции, использующих циркуляционный газ, на их расшлаковку подают воду один-два раза в смену, то на опытном генераторе за последние три месяца вода на расшлаковку не подавалась ни разу.

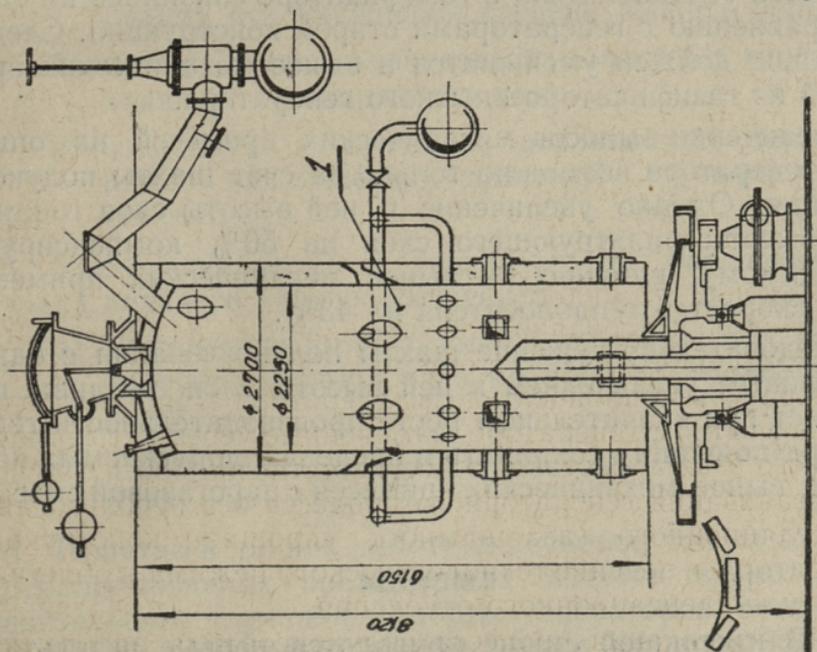
Снижение температуры теплоносителя при входе в шахту полукоксования обеспечивается использованием паровоздушного дутья (температура $70-75^\circ\text{C}$). Средние температуры теплоносителя в генераторе старой конструкции и опытном генераторе, замеренные через косые лючки третьего этажа, составляют соответственно 550 и 450°C .

Организация генераторного процесса без использования циркуляционного газа намного упрощает конструкцию генератора и ведение технологического режима и облегчает работу конденсационного отделения.

Интенсификация процесса полукоксования на опытном генераторе позволила увеличить его производительность, без ухудшения степени выжига золы, на 20% .



РЕКОНСТРУИРОВАННЫЙ



СУЩЕСТВУЮЩИЙ

Рис. 3. Цилиндрический генератор типа «Кохтла-Ярве». 1 — точка замера температур в шахте полукоксования.

Сужение шахты полукоксования благодаря высоким скоростям теплоносителя обеспечивает быструю эвакуацию парогазовых продуктов из генератора. Последнее должно значительно снизить степень пиролиза первичных продуктов полукоксования и привести к увеличению выхода легкой смолы.

Сужение шахты полукоксования способствует более равномерному распределению теплоносителя в слое топлива шахты полукоксования, чем на генераторах старой конструкции.

Значительное увеличение скоростей теплоносителя в шахте полукоксования дает основание предполагать об увеличении выносов механических примесей из генератора. Однако практика работы опытного генератора не подтвердила этого предположения.

На основании исследования причин высокого содержания механических примесей в сланцевой смоле генераторов комбината «Кивиыли» [22] есть полное основание считать, что около половины фусового уноса относится к газификатору. На опытном же генераторе, несмотря на увеличение его производительности по сланцу на 20%, скорости теплоносителя в газификаторе снизились на 10% по сравнению с генераторами старой конструкции. Следовательно должен уменьшиться и вынос механических примесей из газификатора опытного генератора.

Увеличение выносов механических примесей на опытном генераторе возможно только за счет шахты полукоксования. Однако увеличение в ней высоты слоя топлива или высоты фильтрующего слоя на 50% компенсирует, повидимому, влияние на вынос механических примесей рост скоростей теплоносителя на 43%.

Следовательно сужение шахты полукоксования с одновременным увеличением в ней высоты слоя топлива позволяет при значительном росте производительности генератора по сланцу сохранить в пределах, допускаемых нормами, вынос механических примесей с парогазовой смесью.

ВЫВОДЫ

1. В настоящей статье приводятся первые результаты опытов эксплуатации генератора с суженной шахтой полукоксования.

2. Показано, что сужение шахты полукоксования с одновременным увеличением в ней высоты слоя топлива и переводом генераторов на принудительное паровоздушное дутьё с повышенной температурой создают благоприятные условия для повышения выхода смолы.

Если предполагать, что к. п. д. опытного генератора остается на прежнем уровне и составит примерно 70%, то выход смолы от рабочего сланца в условиях работы комбината г. Кохтла-Ярве должен составить примерно 19%.

3. Показано, что сужение шахты полукоксования способствует:

- а) интенсификации процесса полукоксования,
- б) увеличению скорости эвакуации парогазовой смеси из генератора,
- в) равномерному распределению теплоносителя в слое топлива шахты полукоксования.

4. Сужение шахты полукоксования предоставляет возможность:

- а) увеличить производительность генератора по сланцу без ухудшения степени выжига золы,
- б) организовать генераторный процесс без использования циркуляционного газа,
- в) сохранить в пределах, допускаемых нормами, вынос механических примесей с парогазовой смесью.

5. Увеличение ввода в генератор до определенного предела водяного пара способствует:

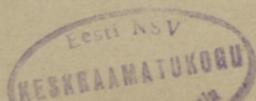
- а) увеличению выхода смолы в результате благотворного влияния пара на процесс смолообразования,
- б) уменьшению удельного расхода дутьевого воздуха.

6. Попутно в данной работе отмечается, что на сланцеперерабатывающих предприятиях имеется возможность значительного улучшения работы генераторов путем использования отходящих дымовых газов для предварительного подогрева циркуляционного газа и дутьевого воздуха.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Зеленин, «Состав, свойство и пути использования сланцевой смолы». Труды ВНИИПС, вып. 6, 1958, стр. 24.
2. Н. И. Зеленин и С. Л. Терехов, «К вопросу о перспективах развития сланцеперерабатывающей промышленности и задачах научно-исследовательских работ в этой области», Труды ВНИИПС, вып. 4, 1955, стр. 5.
3. Thorne N. M., Murphy W. J. и др., *Industrial and Chemical Engineering* 43, 20 (1951).
4. М. М. Барщевский, Э. С. Безмозгин, Л. С. Загловдин, А. С. Синельников, «К вопросу о рациональной организации процесса в сланцевых газогенераторах». Труды ВНИИПС, вып. 6, 1958, стр. 39.
5. Г. Р. Тренклер, Газогенераторы, ОНТИ, Энергоиздат, 1933.
6. А. Я. Аарна, Труды ТПИ, Серия А, № 153, 3 (1958).
7. А. К. Митюрев, «Кинетика окисления сланца Прибалтийского месторождения». Труды ВНИИПС, вып. 5, 1956, стр. 79.
8. Я. И. Хисин, Термическое разложение горючих сланцев, Гостоптехиздат, 1948.
9. А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа, «Термическое разложение сланца — кукерсита». Труды ТПИ, Серия А, № 97, 3 (1958).
10. С. И. Файнгольд, А. А. Мильк, «О влиянии относительного содержания органического вещества на процесс полукоксования сланца». Изв. АН ЭССР, 1,55 (1956).
11. М. Я. Губергриц, «Теплообмен в шахте полукоксования сланцевого генератора». Вопросы техники и экономии промышленного полукоксования горючих сланцев, Гостоптехиздат, 1957, стр. 196.
12. М. Я. Губергриц, С. Л. Эпштейн, О. В. Самонов и А. А. Мильк, «Технологический режим шахтных сланцевых генераторов». Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 2, Таллин, 1956, стр. 83.
13. Э. Т. Липпмаа, О динамике выделения продуктов термического разложения эстонских горючих сланцев. Автореферат диссертации, ТПИ, 1956.
14. Э. С. Безмозгин, А. С. Синельников, «Высокотемпературное разложение летучих продуктов полукоксования прибалтийских сланцев». Труды ВНИИПС, вып. 4, 1955, стр. 92.
15. Я. И. Хисин, Н. В. Попов. Пиролиз продуктов полукоксования гдовских сланцев, Горючие сланцы, № 6, 1935.
16. С. Л. Эпштейн, М. Я. Губергриц, «Практические заметки о конструкции и работе сланцеперегонных генераторов небольшой производительности». Вопросы техники и экономии промышленного полукоксования горючих сланцев, Гостоптехиздат, 1957, стр. 231.
17. А. С. Синельников, «Опыты по переработке кашпирского сланца в газогенераторе завода в г. Кохтла-Ярве». Труды ВНИИПС, вып. 3, 1955, стр. 209.
18. Luts K. «Der estländische Brennschiefer Kukersit, seine Chemie Technologie und Analyse». Tallinn, 1934.

19. Б. Гю три, «Технологические усовершенствования в перегонке колорадских битуминозных сланцев за 1944—1954 годы». IV Международный нефтяной конгресс, Технология переработки нефти и сланцев, Гостоптехиздат, 1956, стр. 444.
20. Cummings A. D. «Shale oil», Coke and Gas, 15, 162 (1953).
21. М. Я. Губергриц, А. А. Мильк, Л. П. Паальме, «Результаты балансовых испытаний шахтных генераторов системы «Кивиыли». Вопросы техники и экономики промышленного полукоксования горючих сланцев, Гостоптехиздат, 1957, стр. 163.
22. С. Л. Эпштейн, Б. В. Валландер, Н. Ф. Нудельштейгер, «Исследование причин высокого содержания механических примесей в сланцевой смоле генераторов комбината «Кивиыли». Вопросы техники и экономики, промышленного полукоксования горючих сланцев, Гостоптехиздат, 1957, стр. 182.
23. И. М. Артюхов, Пути улучшения работы сланцевого газогенератора, За экономию топлива, 11, 1 (1951).
24. А. С. Синельников и Э. С. Безмозгин, «Газификация сланцевого кокса». Труды ВНИИПС, вып. 4, 1955, стр. 113.
25. М. М. Барщевский, Э. С. Безмозгин, Л. С. Заглодин, А. С. Синельников, В. И. Шувалов, Выскопроизводительные сланцевые газогенераторы, Газовая промышленность, 7,7 (1958).



К. Д. Хельп

НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ ДАННЫЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СЛАНЦА В КАМЕРНЫХ ПЕЧАХ

В последние годы большой размах в развитии сланцевой промышленности получила новая отрасль — газовая промышленность.

Впервые в мире разработан промышленный метод получения высококалорийного бытового газа из сланца в камерных печах.

За время эксплуатации камерных печей накопилось много практических знаний о работе камер, а также проведено много практических мероприятий, которые обеспечили улучшение технологического режима, повышение производительности, понижение потерь органических веществ и т. д., но теоретически процессы технологии освещены слабо.

Недостаточное изучение процессов привели к тому, что несмотря на значительное улучшение работы камерных печей, они имеют в настоящее время ряд недостатков: производительность камер по сланцу и газу мала; большие потери органического вещества с коксозольным остатком; низкий к. п. д.

Рабочее пространство камерных печей, в которых осуществляется технологический процесс переработки сланца, условно делится на 3 зоны.

Верхняя, обогреваемая часть камеры считается зоной коксования, необогреваемая часть до выхода парогазовой смеси в газоотводящий канал — зоной пиролиза и нижняя часть камеры — зоной охлаждения [1].

При таком разделении камеры предполагается, что в зоне коксования сланец интенсивно разлагается у раскаленных стенок и выделяющаяся горячая парогазовая

смесь в свою очередь отдает тепло топливу, не имеющему непосредственного контакта со стенами камеры.

Согласно такой схеме топливо при своем движении вниз, доходя до зоны пиролиза, успевает равномерно нагреваться почти по всему сечению камеры.

Исследуя коксозольный остаток по всей длине камеры, видим, что равномерно подготовленный коксозольный остаток выгружается из камеры только после достаточного пребывания сланца в камере, в зоне высоких температур.

При сокращении времени пребывания сланца в камере или при резком понижении температур обогрева в выгружаемом коксозольном остатке появляются отдельные куски недоразложенного сланца, и количество их по мере увеличения недостатка тепла возрастает. Вышеуказанное позволяет нам предполагать, что также и при нормальной работе камеры, когда выгружаемый из экстрактора коксозольный остаток имеет почти одинаковую степень разложения по всей длине экстрактора, сланец, проходя через нагреваемую часть камеры, не может иметь одинаковую степень разложения по сечению камеры, а влияние процессов, происходящих в необогреваемой части камеры, ведет к выравниванию степени разложения сланца по всему сечению. Из этого видим, что разделение камер на горизонтальные зоны коксования, пиролиза и охлаждения принципиально неправильно; если говорить о зонах, то явится необходимым согласиться и подтвердить теоретические выводы Г. А. Исакова [2] о наличии вертикально расположенных зон.

При этом соприкасающиеся к стене камеры куски топлива сходят вниз, не отрываясь от стены, а куски, находящиеся в середине камеры, в процессе схода основной массы к стене не приближаются.

Таким образом происходит постепенный нагрев топлива по направлению от стен к середине камеры. При таком нагреве, где куски топлива практически не перемешиваются, интенсивность нагрева топлива зависит от движения парогазовой смеси. Если парогазовая смесь движется от раскаленных стен к середине слоя топлива, то нагрев топлива более интенсивный, при обратном же движении парогазовой смеси в середине слоя топлива куски подвергаются более медленному нагреву.

По сечению камеры на какой-то глубине образуются:

1) Зона коксозольного остатка у стен камеры с температурой выше 560°C .

2) Зона полукоксования с температурой $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$.

3) Зона битуминизации сланца с температурой $350\text{--}400^{\circ}\text{C}$.

4) Зона нагрева сланца до температуры 350°C .

Практически данных о расположении зон до настоящего времени нет.

Основным показателем работы камеры является содержание неиспользованного органического вещества в выгружаемом из экстрактора коксозольном остатке.

Это является непосредственным показателем процессов разложения сланца, происходящего в камере. Для увеличения выхода полезных продуктов из сланца, т. е. для увеличения степени переработки его органической части, необходимо вести максимально возможный нагрев топлива в обогреваемой части камеры.

Неразложенная часть топлива, выходящая из обогреваемой части камеры, должна в необогреваемой части камеры использоваться за счет реакций между органической частью и паровоздушной смесью.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПОЛОЖЕНИЯ ЗОН РАЗЛОЖЕНИЯ СЛАНЦА В КАМЕРНЫХ ПЕЧАХ

Основной метод исследования заключается в отборе проб парогазовой смеси и твердой фазы (топлива) на различной высоте камеры (уровня) с одновременными измерениями температуры парогазовой смеси. Путем исследования отобранных проб твердой фазы определяется степень разложения сланца двумя методами:

а) по содержанию органического вещества, принимая степень исходного сланца равной 0%.

б) по выделению летучих веществ при полукоксовании проб в алюминиевой реторте, считая степень выделения летучих веществ исходного сланца равной 0%.

В верхней, нагреваемой части камеры, где имеется наличие крупных неразложенных кусков сланца, диаметр трубы пробоотборника для лучшего наполнения желателно делать увеличенным.

Если максимальные размеры кусков топлива доходят до 150 мм, тогда диаметр пробоотборника должен быть не менее размеров кусков сланца. Пользоваться пробоотборником с таким диаметром трубы практически невозможно, и при этом также значительно больше нарушается режим работы камеры, которая в этой части имеет диаметр около 400 мм.

При наличии вертикально расположенных температурных зон в камере по ширине более точное представление о степени разложения сланца дадут пробы, отобранные пробоотборником с возможно меньшим диаметром трубы.

Для отбора проб твердой фазы применялся специальный пробоотборник.

Пробоотборник вводится в слой топлива загрузки через торцевую стену камеры в центр по ширине камеры на разных уровнях от верха кладки печей, в строго горизонтальном положении, равноудаленном от нагреваемых стен камеры.

Пробоотборник состоит из трубы длиной 4 м, и с внутренним диаметром 3", один конец которой непосредственно проходит в слое топлива. Внутри трубы помещается калиброванный, сделанный из трубы 1/2", шток, заканчивающийся поршнем. По положению штока ведется контроль заполнения пробоотборника кусками топлива.

Ввод пробоотборника в слой топлива и извлечение его из слоя с пробой осуществляется при помощи тали. Для охлаждения заполненного пробоотборника пользуются сжатым азотом, который подается через калиброванный шток в течение 15 минут, а раскаленная труба снаружи обливается водой.

Охлажденная проба (куски топлива) выталкивается из пробоотборника при помощи поршня и разделяется на фракции, расположенные аналогично слою топлива по длине камеры.

Вес пробы каждой фракции 0,75—1,5 кг. Отобранные пробы подвергались сушке до лабораторной влажности, затем они измельчались до аналитических в соответствии с ГОСТ'ом 2962—46 и упаковывались в стеклянные колбы с герметическими пробками для использования при дальнейших исследованиях.

В пробах определялись влага, карбонатная CO_2 , зола и условная горючая масса по формуле:

$$100 - (A^c + \text{CO}_2^c)$$

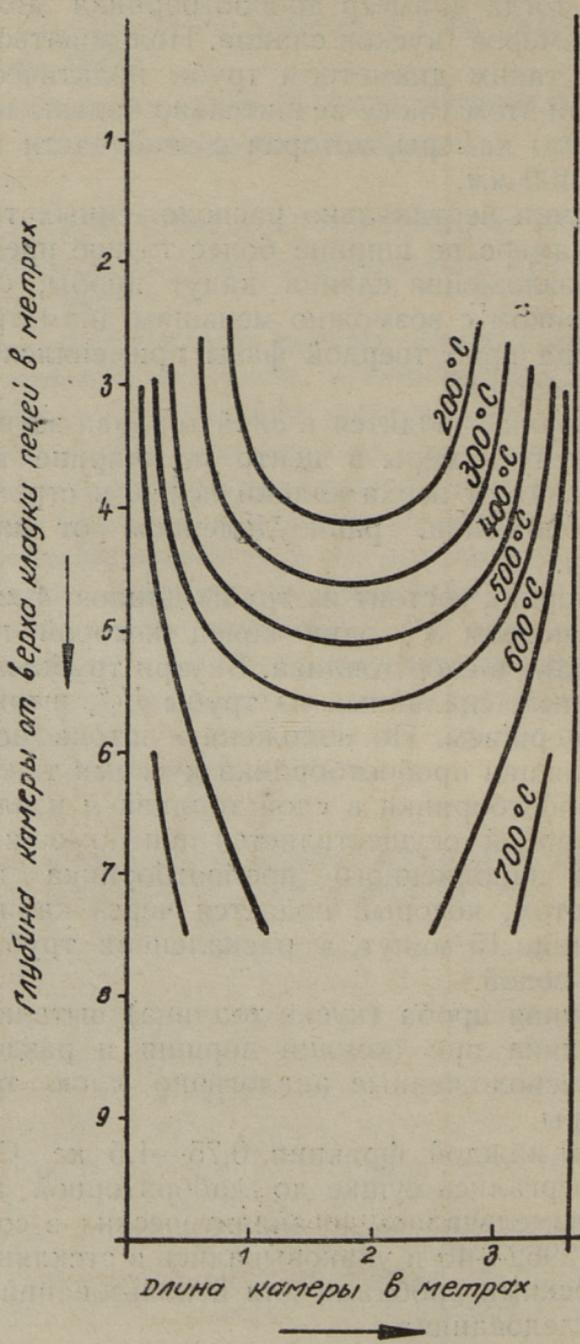


Рис. 1. Изотермы в центре загрузки камеры.

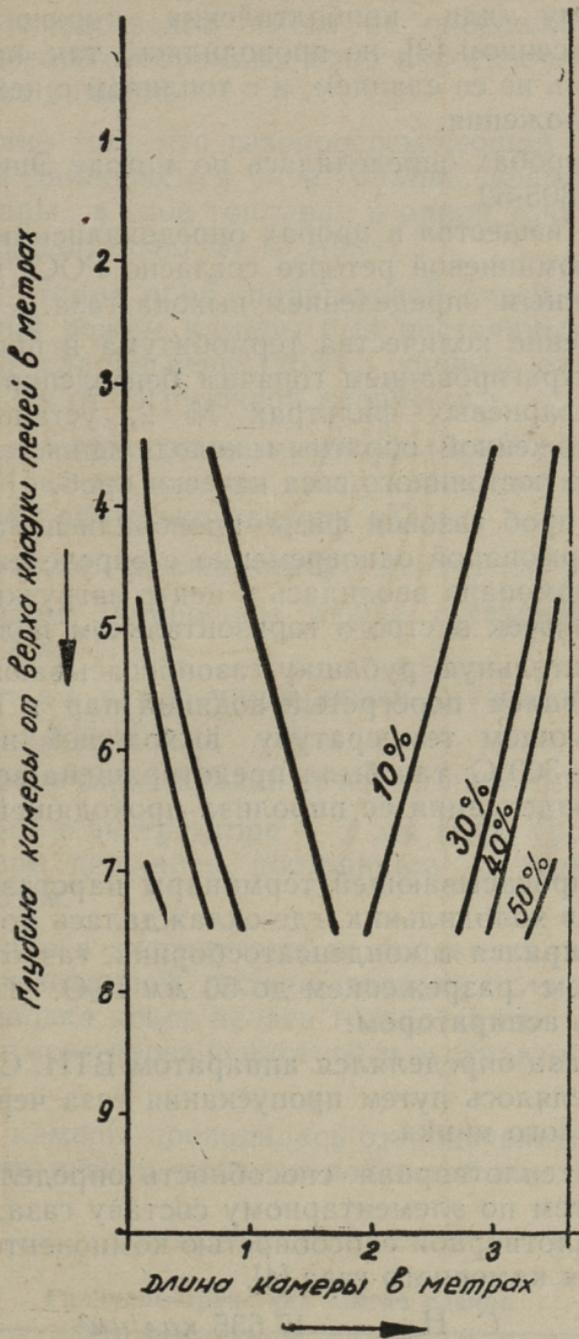


Рис. 2. Степень разложения карбонатов.

Определения истинной горючей массы по методу, разработанному для прибалтийских горючих сланцев Х. Т. Раудсеппом [3], не проводились, так как анализы проводились не со сланцем, а с топливом с некоторой степенью разложения.

Сера в пробах определялась по методу Эшка согласно ГОСТ'у 63805-52.

Легучие вещества в пробах определялись полукоксованием в алюминиевой реторте согласно ГОСТ'у 3163-53, с одновременным определением выхода газа.

Определение количества термобитума в пробах проводилось экстрагированием горячим бензолспиртовым раствором в кварцевых фильтрах № 2, установленных в колбе, снабженной обратным холодильником, в течение 72 часов до постоянного веса навески проб.

Отборы проб газовой фазы проводились газопросасывающей термопарой одновременно с определением температуры. Термопара вводилась в центр загрузки через шуровочный лючек в строго горизонтальном положении.

В охлаждающую рубашку газопросасывающей термопары подавался перегретый водяной пар в количестве, обеспечивающем температуру выходящей парогазовой смеси 250—300°C; так была предотвращена возможность сильной конденсации ее пиролиза проходящей парогазовой смеси.

Из газопросасывающей термопары парогазовая смесь поступала в холодильник, где охлаждалась до 15°C. Конденсат собирался в конденсатосборник, газ отсасывался эксгаустером разрежением до 50 мм H₂O. Проба газа отбиралась аспиратором.

Состав газа определялся аппаратом ВТИ. Содержание H₂S определялось путем пропускания газа через раствор уксуснокислого цинка.

Высшая теплотворная способность определялась расчетным путем по элементарному составу газа; при этом высшей теплотворной способностью компонентов принята средняя для камерного газа [4].

| | | | |
|----------------|---|--------|---------------------|
| $C_n H_{2n}$ | — | 17 635 | кал/нм ³ |
| $C_n H_{2n+2}$ | — | 10 750 | „ |
| H_2 | — | 3 046 | „ |
| CO | — | 3 030 | „ |

Содержание газового бензина, пирогенетической воды и смолы в парогазовой смеси не определялось из-за малых количеств отобранных проб парогазовой смеси из разных точек камеры.

Это вызвано тем, что газопросасывающая термопара находится в движущемся слое топлива, время пребывания термопары в слое топлива в одной точке определяется приблизительно до 15 минут.

Во время отбора проб парогазовой смеси и твердой фазы рабочий режим камеры был постоянным; средняя температура кладки печи 1263°C ; уровень сланца в камере 2,0—3,0 м от загрузочной площадки.

Загрузка камеры сланцем проводилась 3 раза в смену по 1,0 тн. Кокс из камеры выгружался нормально при непрерывной работе экстрактора «КС».

Гидравлический режим камеры держался:

- 1) В первом замерочном лючке с газовой стороны батареи — 2 мм H_2O ;
- 2) В третьем замерочном лючке с газовой стороны батареи +8 мм H_2O ;
- 3) На уровне верха кладки печей +15 мм H_2O .

Разрежение в экстракторе — 2 мм H_2O . Уровень воды в экстракторе держался постоянным от верхнего края корыта 3—5 см.

Водяной пар в экстракторы не подавался, а также не было организованной подачи воздуха для догазовки кокса. Догазовка кокса велась только за счет попадания воздуха в камеру через неплотности экстрактора и самой камеры.

Загрузка камеры проводилась отгрохоченным сланцем по крупности кусков, приведенной в таблице 1.

Таблица 1
Гранулометрический состав сланца

| Фракция мм | 0—20 | 20—30 | 30—50 | 50—75 | 75—100 | 100—125 | 125—150 |
|-------------|------|-------|-------|-------|--------|---------|---------|
| Содерж. в % | 6,3 | 11,5 | 14,5 | 27,0 | 23,6 | 7,3 | 9,8 |

Пробы сланца отбирались в каждую смену в течение трех суток по 200 кг.

Средний анализ проб был следующий:

| | | | |
|-----------------------------------|---------|--------|---------|
| W ^p | — 9,8% | | |
| CO ₂ ^c мин. | — 16,1% | Орган. | — 41,7% |
| A _c пр. | — 42,2% | S общ. | — 1,92% |
| A ^c общ. | — 58,3% | | |

Отбор проб газовой и твердой фазы из камеры проводился на разных уровнях из центра загрузки. Отбор также производился с газовой стороны камеры по длине до 2-х метров от торцевой стены. Пробы газовой фазы в центре загрузки на уровне 3,5 м от верха кладки печей по длине камеры по своему составу значительно не изменялись.

Так например 0,6 м от торцевой стены состав газа был следующий:

Таблица 2

Состав газа 0,6 м от торцевой стены камеры на уровне 3,5 м

| CO ₂ +H ₂ S | C _n H _{2n} | O ₂ | CO | H ₂ | C _n H _{2n+2} | N ₂ | Q _p ^B |
|-----------------------------------|--------------------------------|----------------|-----|----------------|----------------------------------|----------------|-----------------------------|
| 17,8 | 15,5 | 0,9 | 8,7 | 29,2 | 26,0 | 1,9 | 6604 |

Таблица 3.

Состав газа 0,3 м от стены камеры

| CO ₂ +H ₂ S | C _n H _{2n} | O ₂ | CO | H ₂ | C _n H _{2n+2} | N ₂ | Q _p ^B |
|-----------------------------------|--------------------------------|----------------|-----|----------------|----------------------------------|----------------|-----------------------------|
| 17,5 | 13,8 | 0,8 | 8,8 | 30,1 | 26,9 | 2,1 | 6500 |

При отборе проб твердой фазы на уровне 3,5 м было установлено, что в центре загрузки камеры находится неразложившийся сланец.

Пробоотборник наполнялся нормально только до 75 см от торцевой стены, а при движении вглубь камеры крупные куски неразложенного сланца приостановили наполнение пробоотборника.

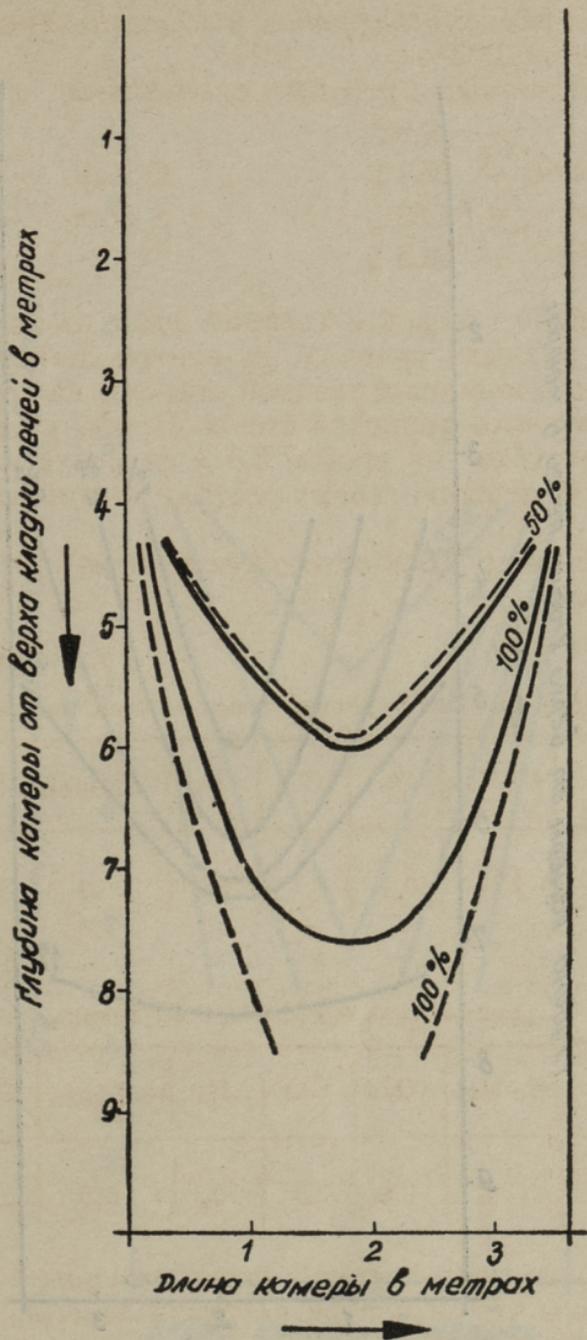


Рис. 3. Степень разложения сланца по содержанию летучих веществ (сплошная линия) и по содержанию органического вещества (точечная линия)

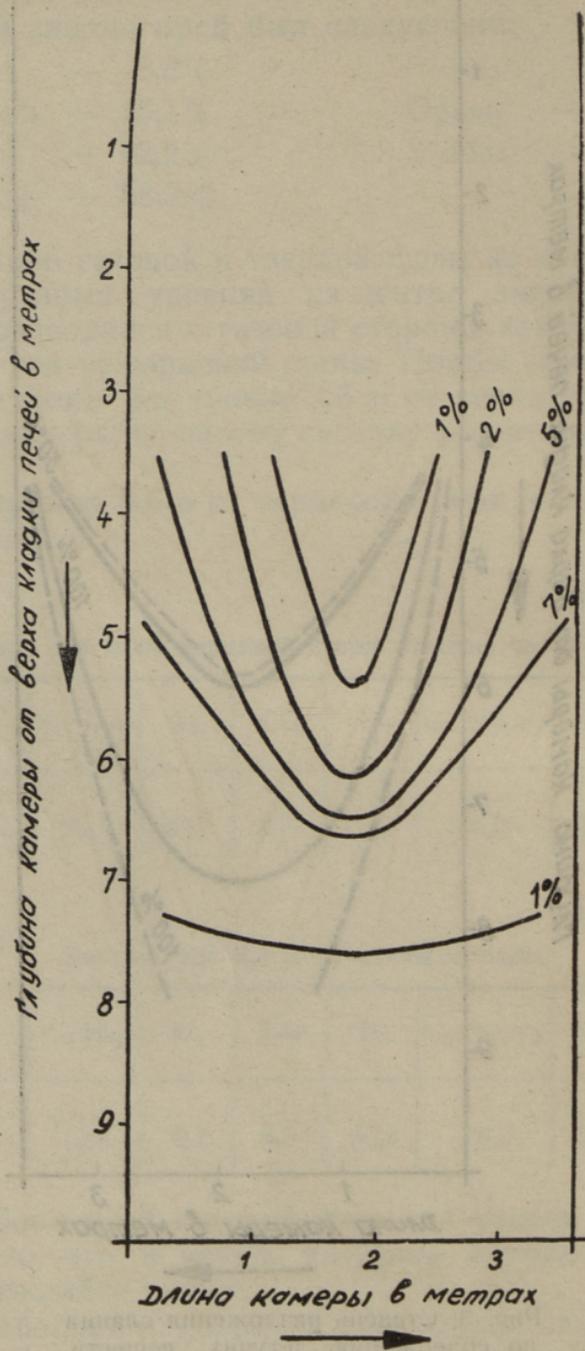


Рис. 4. Содержание пиробитума в пробах (в % на сух. коксе).

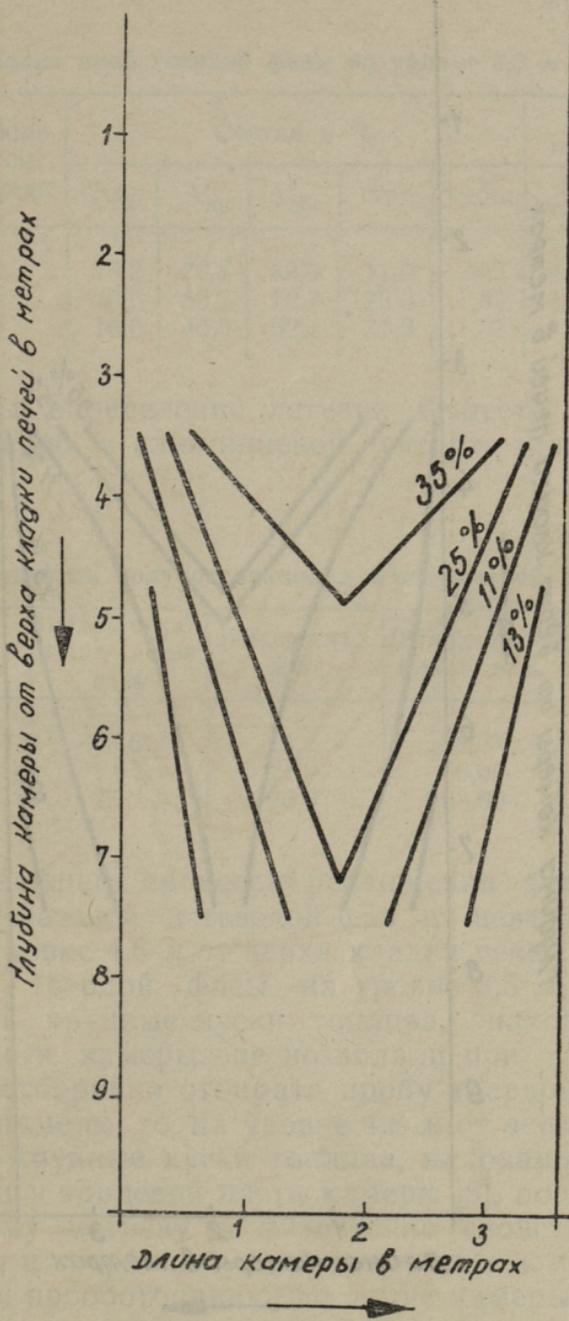


Рис. 5. Кривая «абсолютного» содержания органического вещества в пробах.

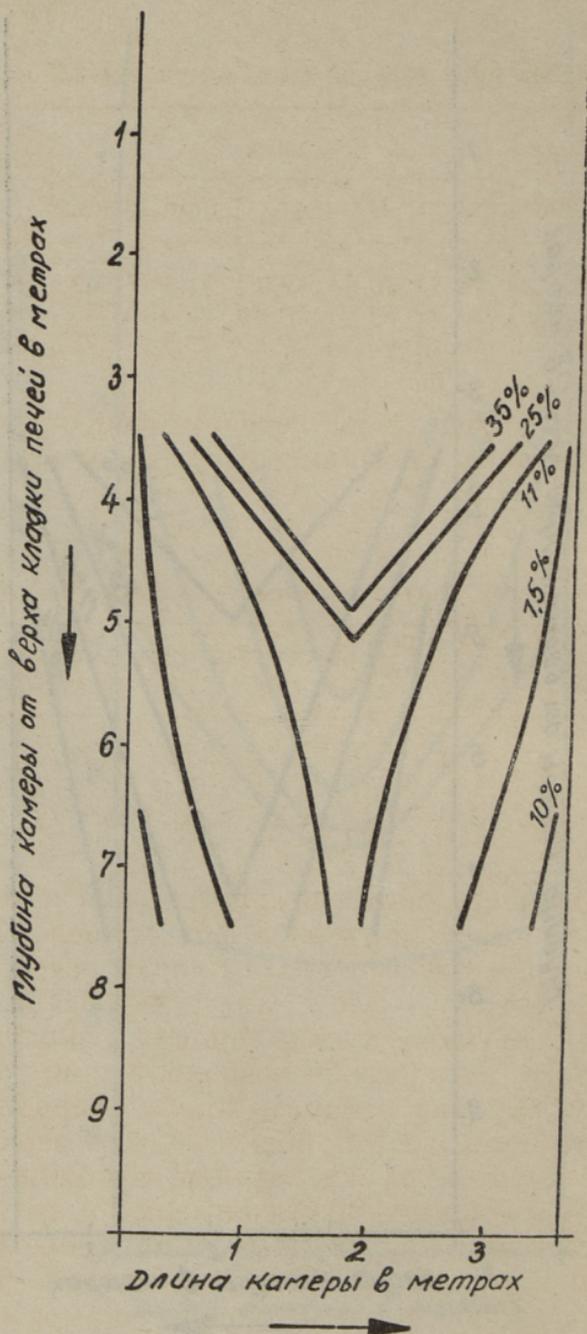


Рис. 6. Кривая «относительного» содержания органического вещества в прсбах (на 100% сланца).

Твердая фаза имела следующий состав:

Таблица 4.

Анализ проб твердой фазы на уровне 3,5 м

| № | Место отбора пробы в см. от торц. стены | Состав в % | | | | | Содерж. пиробитума | |
|---|---|-----------------|------------------------------|-------------------------------|------|--------|--------------------|----------------|
| | | CO ₂ | A ^c _{пр} | A ^c _{обг} | Орг. | S общ. | % на орг. в-во | % на сух. в-во |
| 1 | 0—22 | 18,2 | 70,8 | 89,0 | 11,0 | 2,03 | 47,2 | 5,2 |
| 2 | 22—55 | 20,0 | 53,7 | 73,7 | 26,3 | 1,83 | 16,4 | 4,3 |
| 3 | 55—75 | 16,6 | 45,5 | 62,1 | 37,9 | 1,57 | 7,6 | 2,9 |

Результаты определения летучих веществ при полукоксовании проб в алюминиевой реторте приводятся в таблице 5.

Таблица 5

Выход продуктов полукоксования в алюминиевой реторте

| № | Выход смолы, % | Выход пиро-генет. всды в % | Выход газа, лм/г | Выход полу-кокса в % | Газ и потери, % |
|---|----------------|----------------------------|------------------|----------------------|-----------------|
| 1 | 0,05 | 0,36 | 4,2 | 98,77 | 0,82 |
| 2 | 15,8 | 1,6 | 21,0 | 76,60 | 4,00 |
| 3 | 29,2 | 2,1 | 26,3 | 63,90 | 4,80 |

Для дальнейшего процесса разложения сланца были взяты пробы газовой и твердой фаз из центра загрузки камеры на уровне 4,8 м от верха кладки печей. Если при отборе проб твердой фазы на уровне 3,5 м от верха кладки печей крупные куски топлива, находящиеся в торцевой части камеры, не позволяли при таком диаметре пробоотборника отбирать пробу твердой фазы по всей длине камеры, то на уровне 4,8 м от верха кладки печей более крупные куски топлива, находящиеся главным образом у торцевой части камеры [5], подвергались уже большому нагреву и физические свойства кусков (их размеры и твердость) дали возможность свободного продвижения пробоотборника по длине камеры, одновременно с хорошим заполнением пробоотборника кусками топлива. В таблице 6 приведены данные анализов газовой фазы при различном расстоянии от торцевой стены — 4,8 м.

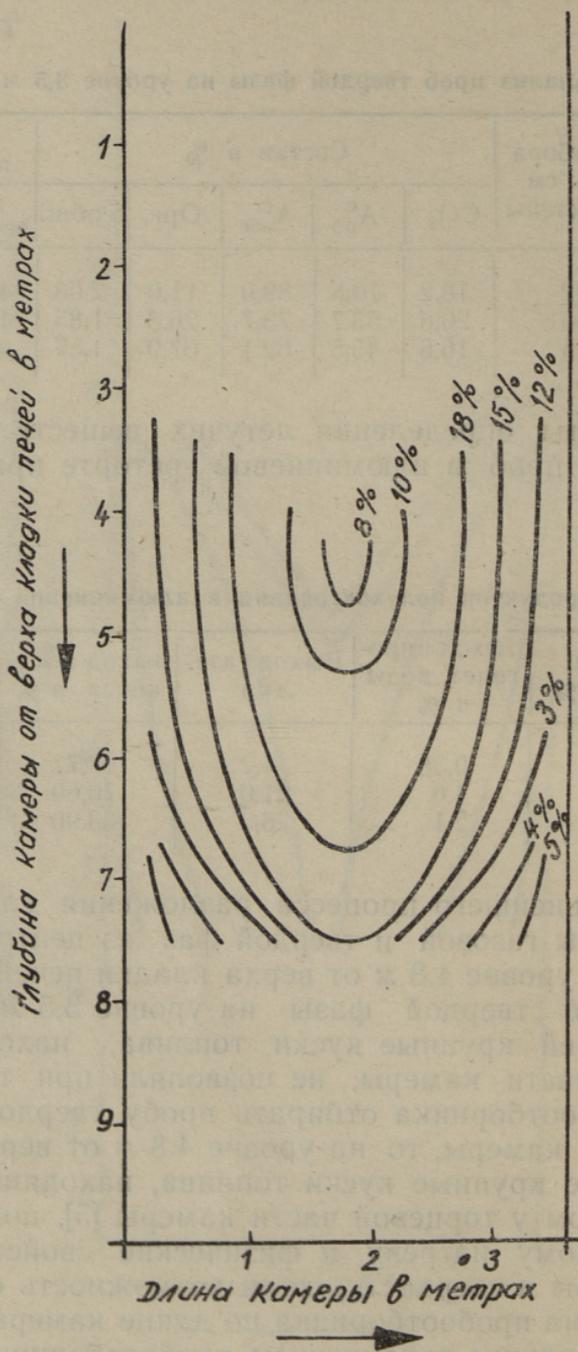


Рис. 7. Кривая содержания Sn Hm в газе.

Таблица 6

Анализ проб газа на уровне 4,8 м

| Место отбора пробы в см. от торц. стены | Q _p ^з ккал/ нм ³ | Состав газа в процентах | | | | | | | Содерж. H ₂ S, г/нм ³ |
|---|---|---------------------------------------|--------------------------------|----------------|------|----------------|-------------------------------------|----------------|---|
| | | CO ₂ + H ₂ S | C _n H _{2n} | O ₂ | CO | H ₂ | C _n H _{2n+2} | N ₂ | |
| 30 | 6491 | 13,9 | 12,5 | 1,0 | 7,3 | 36,4 | 27,5 | 1,4 | 12,1 |
| 60 | 6520 | 19,2 | 15,8 | 0,7 | 6,8 | 30,7 | 24,2 | 2,6 | 5,7 |
| 100 | 7286 | 15,9 | 19,2 | 1,0 | 8,4 | 27,7 | 26,2 | 1,6 | 11,7 |
| 150 | 5992 | 14,2 | 9,8 | 1,0 | 7,5 | 38,3 | 26,7 | 2,4 | 5,3 |
| 190 | 5708 | 9,8 | 7,9 | 1,0 | 12,1 | 42,4 | 24,7 | 2,1 | 14,1 |

Анализы проб твердой фазы приведены в таблицах 7 и 8.

Таблица 7

Анализ проб твердой фазы на уровне 4,8 м

| № проб | Место отбора пробы в см. от торц. стены | С о с т а в в % | | | | | Содержание пиробтума | |
|--------|---|-----------------|--------|---------|------------|--------|----------------------|--------------|
| | | CO ₂ | Ac пр. | Ac общ. | Орг. масса | S общ. | % | |
| | | | | | | | на орг. в-во | на сух. в-во |
| 1 | 0—21 | 15,8 | 72,0 | 87,8 | 12,2 | 2,92 | 56,2 | 6,86 |
| 2 | 21—41 | 19,8 | 67,1 | 86,9 | 13,1 | 1,87 | 50,7 | 6,64 |
| 3 | 41—68 | 24,0 | 66,4 | 91,2 | 8,8 | 2,89 | 64,3 | 5,66 |
| 4 | 68—98 | 22,0 | 68,5 | 90,5 | 9,5 | 2,21 | 18,8 | 1,77 |
| 5 | 98—124 | 19,8 | 59,8 | 79,6 | 20,4 | 2,25 | 11,6 | 2,37 |
| 6 | 124—156 | 20,0 | 61,2 | 81,2 | 18,8 | 1,87 | 14,9 | 2,80 |
| 7 | 156—175 | 16,7 | 48,7 | 65,4 | 34,6 | 2,22 | 1,67 | 0,58 |
| 8 | 175—211 | 14,9 | 43,6 | 58,5 | 41,5 | 1,67 | 1,23 | 0,51 |
| 9 | 211—248 | 17,4 | 46,6 | 63,3 | 36,7 | 1,95 | 2,23 | 0,82 |

Таблица 8

Выход продуктов полукоксования в алюминиевой реторте

| № проб | Выход смолы в % | Выход пиро-генет. воды в % | Выход газа, мг | Выход полукокса в % | Газ и потери в % |
|--------|-----------------|----------------------------|----------------|---------------------|------------------|
| 1 | — | 0,3 | 0,2 | 98,4 | 1,4 |
| 2 | 0,05 | 0,5 | 3,2 | 98,7 | 0,75 |
| 3 | 0,05 | 0,35 | 6,1 | 99,4 | 0,70 |
| 4 | 0,15 | 0,75 | 5,3 | 98,6 | 0,60 |
| 5 | 8,7 | 1,0 | 18,8 | 88,3 | 2,00 |
| 6 | 7,9 | 1,8 | 16,0 | 88,6 | 1,70 |
| 7 | 26,6 | 2,1 | 26,8 | 66,6 | 4,70 |
| 8 | 29,8 | 1,8 | 33,0 | 62,1 | 6,30 |
| 9 | 28,7 | 1,5 | 30,8 | 64,2 | 3,60 |

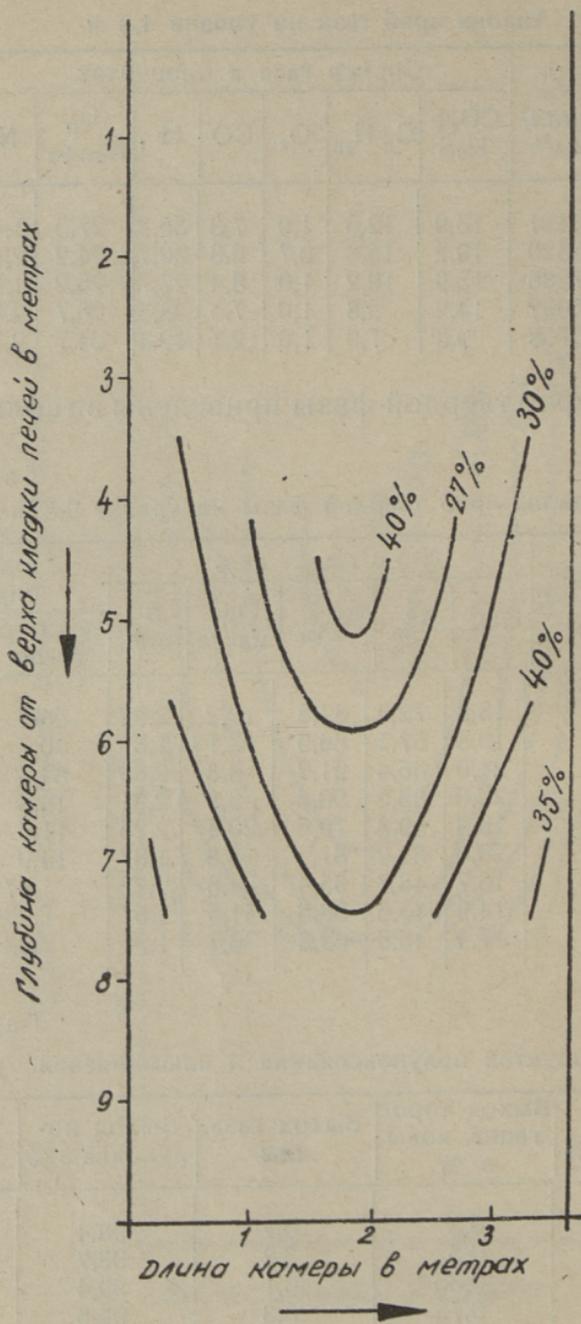


Рис. 8. Кривая содержания H_2 в газе.

Анализ проб на уровне 7,5 м от верха кладки печей по длине камеры газовой фазы приведен в таблице 9.

Таблица 9

Анализ газа при различном расстоянии от торцевой стены камеры на уровне 7,5 м

| Место отб. пробы в см. | Q _p ^в ккал/ н.м ³ | С о с т а в г а з а в % | | | | | | | Содерж. H ₂ S, г/н.м ³ |
|------------------------|--|---------------------------------------|-------------------------------|----------------|------|----------------|----------------------------------|----------------|--|
| | | CO ₂ + H ₂ S | C _n H _m | O ₂ | CO | H ₂ | C _n H _{2n+2} | N ₂ | |
| 25 | 5336 | 14,0 | 5,3 | 1,0 | 16,8 | 33,9 | 26,6 | 2,4 | 4,8 |
| 75 | 4647 | 15,1 | 4,2 | 1,2 | 16,2 | 42,6 | 19,7 | 1,0 | 5,6 |
| 125 | 5571 | 15,2 | 7,3 | 0,8 | 11,2 | 39,5 | 25,5 | 0,5 | 8,2 |
| 185 | 6557 | 16,4 | 13,7 | 5,7 | 8,6 | 30,7 | 27,4 | 2,5 | 8,9 |

Таблица 10

Анализ проб твердой фазы на уровне 7,5 м

| № проб | Место отб. в см. от торц. стены | С о с т а в в % | | | | | Содержание пиробитума | |
|--------|---------------------------------|---------------------|------------------------------|--------------------------------|------|-------------------|-----------------------|-------------------|
| | | CO ₂ | A ^c _{пр} | A ^c _{общ.} | Орг. | S _{общ.} | % на орг. в-во | % на сух. топливо |
| 1 | 0—53 | 12,9 | 70,3 | 83,2 | 16,8 | 2,41 | 5,6 | 0,94 |
| 2 | 53—126 | 18,5 | 69,3 | 87,8 | 12,2 | 2,00 | 2,89 | 0,35 |
| 3 | 126—170 | 22,3 | 66,4 | 88,7 | 11,3 | 1,45 | 7,06 | 0,79 |
| 4 | 170—215 | 21,2 | 62,2 | 83,5 | 16,5 | 1,65 | 19,5 | 1,97 |

Таблица 11

Выход продуктов полукоксования в алюминиевой реторте

| № проб | Выход смолы в % | Выход пирог. воды в % | Выход газа, мл/г | Выход полу-кокса в г/л | Газ и поте-ри в % |
|--------|-----------------|-----------------------|------------------|------------------------|-------------------|
| 1 | — | 0,30 | 0,91 | 99,6 | 0,10 |
| 2 | — | 0,26 | 0,91 | 99,6 | 0,14 |
| 3 | 0,03 | 0,25 | 3,50 | 99,1 | 0,62 |
| 4 | 4,8 | 0,75 | 18,50 | 88,3 | 6,15 |

Ниже уровня 7,5 м от верха кладки печей определение состава твердой и газовой фазы исследованию не подвергалось. Ниже уровня отбора газа из камер (7,5 м) основные процессы разложения органической части сланца уже проходили, и в этой зоне, в основном, проходят процессы догазовки и охлаждения коксозольного остатка.

Исследование твердой и газовой фазы остатка по длине камеры в ее нижней части таким методом не может быть осуществлено по конструктивным соображениям.

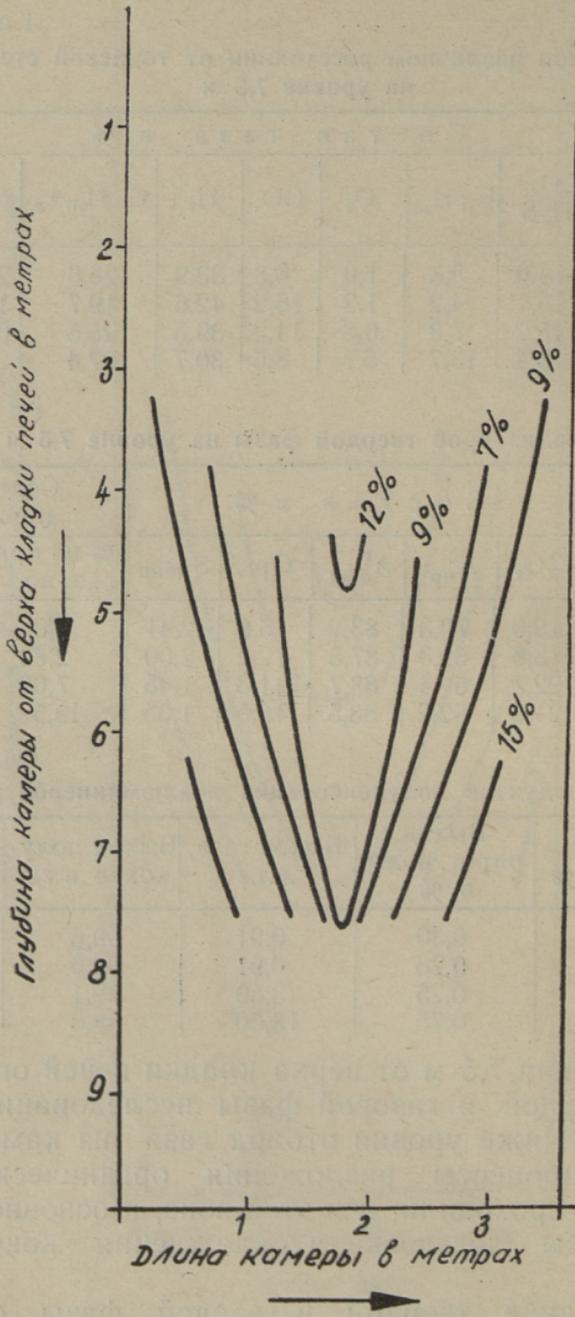


Рис. 9. Кривая содержания CO в газе.

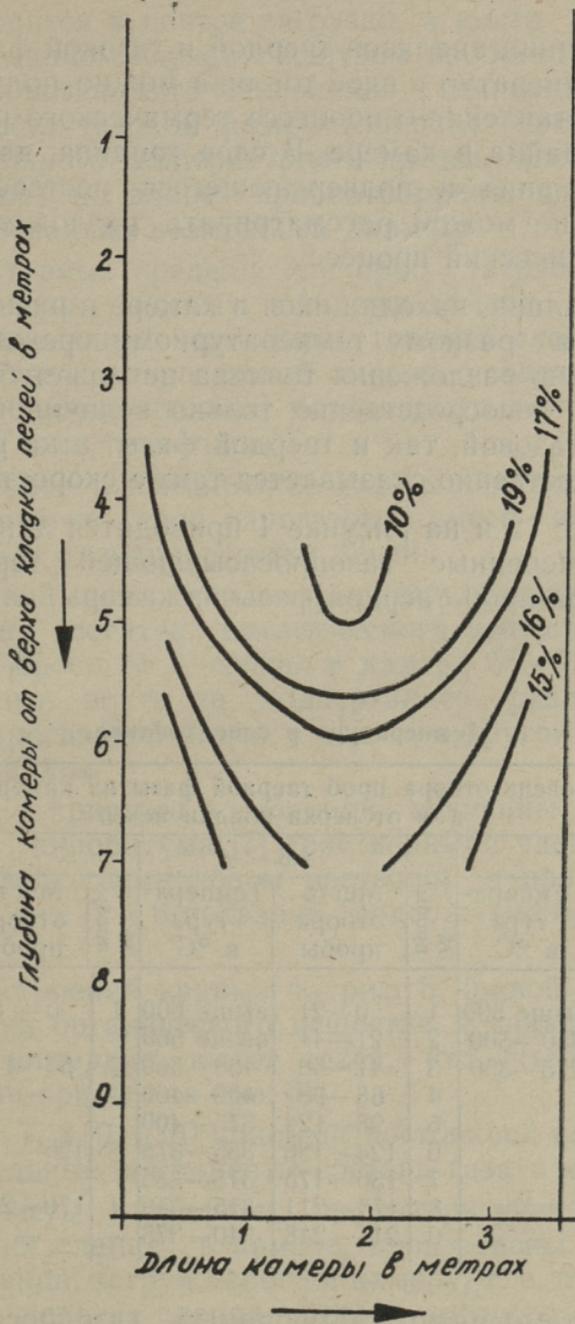


Рис. 10. Кривая содержания $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ в газе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании анализов твердой и газовой фаз, а также замеров температур в слое топлива можно получить некоторое представление о процессе термического разложения горючего сланца в камере. В слое топлива, движущегося постепенно вниз и подвергающегося постепенному нагреву, мы не можем рассматривать разложение сланца как изотермический процесс.

Кусок топлива, находящийся в камере в разных местах, подвергается разному температурному режиму. Таким путем степень разложения топлива не может быть характеризована непосредственно только величиной температуры как газовой, так и твердой фазы, а на разложение сланца существенно сказывается также скорость прогресса.

В таблице 12 и на рисунке 1 приводятся данные температуры, замеренные газопросасывающей термопарой в месте отбора проб твердой фазы из камеры.

Таблица 12

Температура в слое топлива

| Уровень отбора проб твердой фазы из камеры в м от верха кладки печей | | | | | | | | |
|---|--------------------|------------------|---------|--------------------|------------------|---------|--------------------|------------------|
| 3,5 | | | 4,8 | | | 7,5 | | |
| № пробы | Место отбора пробы | Температура в °С | № пробы | Место отбора пробы | Температура в °С | № пробы | Место отбора пробы | Температура в °С |
| 1 | 0—22 | выше 500 | 1 | 0—21 | выше 600 | 1 | 0—53 | Выше 630 |
| 2 | 22—55 | 350—500 | 2 | 21—41 | выше 560 | — | — | — |
| 3 | 55—75 | 275—350 | 3 | 41—68 | 460—560 | 2 | 53—126 | 590—690 |
| 4 | | | 4 | 68—98 | 400—460 | — | — | — |
| 5 | | | 5 | 98—124 | 375—400 | — | — | — |
| 6 | | | 6 | 124—156 | 335—375 | 3 | 126—170 | 560—590 |
| 7 | | | 7 | 156—175 | 315—335 | — | — | — |
| 8 | | | 8 | 175—211 | 315—340 | 4 | 170—215 | 560—580 |
| 9 | | | 9 | 211—248 | 340—375 | — | — | — |

Предел температур, замеряемый газопросасывающей термопарой, является минимальным средним температурным пределом, который непосредственно находится в центре загрузки камеры при указанном расстоянии отбора проб твердой фазы от торцевой стены камеры.

Предполагаем, что минимальная температура слоя топлива, находится в центре загрузки, а центр загрузки совпадает в данном случае с центром пробоотборника. Для создания наименьшего отклонения температурного предела в пробах твердой фазы по ширине пробоотборника от минимального температурного предела (по центру пробоотборника) по длине пробоотборника, пробоотборник имеет минимально возможный диаметр.

Температурные пределы для проб твердой фазы считаем условными потому, что при замере температуры газопросасывающей термопарой горячий слой термопары мог омываться и парогазовой смесью, которая не образовалась из кусков топлива, находящихся непосредственно у горячего спая термопары.

Такое явное подмешивание газовых потоков наблюдалось при отборе проб парогазовой смеси из камеры на уровне 3,5 м от верха кладки печей.

У торцевой стены твердая фаза имела высокую степень разложения (остаток органического вещества в пробе 11,0%), а проба № 3, взятая в камере 55—75 см от торцевой стены, почти не подвергалась разложению; но состав парогазовой смеси в том и в другом случае был почти одинаков.

На рис. 4 кривыми постоянной величины показано содержание пиробитума [7] (растворимая часть сланца в горячем бензол-этаноловом растворе) в пробах твердых фаз, а на рис. 5 и 6 показано содержание органического вещества.

При построении кривых на рис. 5 кривой абсолютного содержания органического вещества в пробах не принимался во внимание выход кокса, что учтено также при построении кривых на рис. 6.

На рис. 7, 8, 9, и 10 кривыми постоянной величины указаны отдельные компоненты состава газа в камере.

Все расчеты и графики, характеризующие процессы разложения сланца в камере, произведены на средний состав сланца, загружаемого в камеру, т. е. проба твердой фазы получена из сланца, состав которого не отличался от средней пробы сланца; основываемся также на том, что куски топлива при своем движении вниз камеры совершали строго вертикальный путь. В действительных анализах проб твердой фазы из камеры, которые имеют рез-

Степень разложения сланца

| Уровень отбора проб в м. от верха кладки печей | № пробы | Выход твердой фазы в % | Степень разложения карбонатов в % | Степень разложения органического в-ва в пробах в % | Степень выделенных летучих в-в в пробах в % |
|--|---------|--------------------------------------|-----------------------------------|--|---|
| 3,5 | 1 | $\frac{42,2 \cdot 100}{70,8} = 59,6$ | 32,9 | 100,0 | 99,3 |
| | 2 | $\frac{42,2 \cdot 100}{33,7} = 78,6$ | 2,5 | 62,6 | 51,2 |
| | 3 | $\frac{42,2 \cdot 100}{45,5} = 92,8$ | 4,3 | 19,1 | 11,1 |
| 4,8 | 1 | $\frac{42,2 \cdot 100}{72,0} = 58,7$ | 42,2 | 98,9 | 75,2 |
| | 2 | $\frac{42,2 \cdot 100}{67,1} = 62,0$ | 22,0 | 95,8 | 78,3 |
| | 3 | $\frac{42,2 \cdot 100}{66,4} = 63,5$ | 2,5 | 103,0 | 98,9 |
| | 4 | $\frac{42,2 \cdot 100}{68,5} = 61,7$ | 15,5 | 102,4 | 97,9 |
| | 5 | $\frac{42,2 \cdot 100}{59,8} = 70,6$ | 13,0 | 78,2 | 78,0 |
| | 6 | $\frac{42,2 \cdot 100}{61,2} = 69,2$ | 14,2 | 78,1 | 78,2 |
| | 7 | $\frac{42,2 \cdot 100}{48,7} = 86,7$ | 9,9 | 33,4 | 73,6 |
| | 8 | $\frac{42,2 \cdot 100}{43,6} = 96,9$ | 3,7 | 4,3 | 2,7 |
| | 9 | $\frac{42,2 \cdot 100}{46,6} = 90,6$ | 2,4 | 17,4 | 14,0 |
| 7,5 | 1 | $\frac{42,2 \cdot 100}{70,3} = 60,1$ | 51,5 | 91,0 | 99,1 |
| | 2 | $\frac{42,2 \cdot 100}{69,3} = 60,8$ | 3,0 | 97,8 | 99,0 |
| | 3 | $\frac{42,2 \cdot 100}{66,7} = 63,3$ | 12,4 | 98,8 | 98,4 |
| | 4 | $\frac{42,2 \cdot 100}{62,2} = 67,9$ | 6,8 | 87,1 | 67,8 |

кое отличие от анализов рядом отобранных проб, могут действовать и отклонения от вышеуказанных факторов, которых практически невозможно определить.

Загружаемый в камеру сланец подвергается неравномерному разложению; анализы проб, отобранных из слоя топлива верхней части камеры, показывают отсутствие горизонтальных зон разложения. По торцам камеры сланец нагревается быстрее, чем в середине. О неравномерном разложении находящегося в камере сланца свидетельствуют содержание пиробитума (растворимая часть сланца в горячей бензол-этаноловой смеси) и степень разложения органической части сланца.

Например на уровне 5,0 м от верха кладки печей находящийся в центре камеры слой топлива содержит пиробитума 0,6%, а около торцевой стенки — до 7%.

Степень разложения органического вещества около 20% в середине, а по торцам — около 99%. В верхней части камеры (до 7,5 м) об интенсивном нагреве топлива по торцам камеры свидетельствует также большая степень разложения карбонатов. Все анализы твердой фазы в большинстве случаев показывают, что сланец при своем движении вниз не подвергается интенсивному процессу смешения.

Из анализов газовой фазы видно, что смешение газовых потоков, образующихся при разложении сланца и при их движении вниз, действительно происходит, но не в такой степени, чтобы прийти к заключению, что газ в основном движется по торцам. При содержании в выходящем из камеры газе непредельных углеводородов 6,3%, и при таком же выходе газа, как из верхней части камеры, непредельных углеводородов должно быть в среднем 10%.

Сравнивая состав газа с составом остатка твердой фазы, видим, что этот газ образовался не только в этом слое топлива на данном уровне, но и смешался с газом, образовавшимся в верхних слоях топлива.

Например на уровне 7,5 м (в центре загрузки) летучих веществ в твердой фазе не имелось, а газ содержал в этой точке до 18% непредельных углеводородов.

Судя также по количеству непредельных углеводородов в камерном газе (6,3%), можно предположить, что при смешении газовых потоков последние движутся вниз не только по торцам камеры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жунко В. И. Горючие газы из прибалтийских сланцев. Гос-топтехиздат, 1948.
2. Исаков Г. А. Расположение зон в камерных печах. Сборник трудов ВНИИПС 3, 1955.
3. Раудсепп Х. Т. Труды Таллинского политехнического института. Серия А, № 46, 1953.
4. Жукова Н. М. Исследование бытового газа для снабжения г. Ленинграда. ВНИИПС, 1951.
5. Терехов С. Л. Распределение сланца по крупности в камерных печах. Сборник трудов ВНИИПС 3, 1955.
6. Аарна А. Я. Изотермическое разложение прибалтийского сланца. Труды ТПИ № 57, 1954.
7. Каск К. А. О битуминизации керогена сланца-кукерсита. Труды ТПИ. № 63, 73, 1955, 1956.

Г. В. Озеров

О ВРАЩАЮЩИХСЯ РЕТОРТАХ ДЛЯ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

1. Из истории развития горизонтально вращающихся реторт

Идея применения горизонтально вращающихся реторт была взята из содовой промышленности. В цементной промышленности вращающиеся печи начали применять для обжига цементного клинкера в 1885 г. Установки с вращающимися барабанами эксплуатировались на ряде германских заводов и рудников, в частности на руднике в Мюльгейме, на газовых заводах в Гамбурге и Люксембурге [1].

В буржуазной Эстонии одной из концессий, которые первыми приступили к добыче сланцев, было английское акционерное общество «Estonian Oil-Shale Development Syndicate Limited». Это общество начало добычу сланца в 1922 г. в Ванамыйза вблизи города Раквере. Продолжая добычу сланца, общество приступило и к строительству опытного завода по переработке сланца. В 1926 году опытный завод был пущен в эксплуатацию. В этом же году завод был остановлен, выпустив только около 500 тонн сланцевого масла.

В качестве агрегатов для термической переработки сланца на заводе применялись горизонтально вращающиеся реторты типа «фушинских» с пропускной способностью до 15 тонн сланца в сутки. Таких реторт было установлено две. В ретортах происходило полукоксование сланца за счет внешнего обогрева. Реторты представляли из себя стальные цилиндры, лежащие несколько наклонно

на вращающихся опорах. Сланец медленно передвигался к разгрузочному устройству за счет вращения и несколько наклонного положения реторт. Для предупреждения закоксовывания реторт в них помещали крестообразный длинный отбиватель. При вращении реторты он медленно поднимался и при падении должен был отбивать на стенках реторты образовавшийся кокс.

Реторты работали с большими перебоями, так как они быстро закоксовывались. Для предотвращения закоксовывания приходилось добавлять к загруженному сланцу до 20 проц. песка или кокса. Выходы, а также и качество масла были хорошие. По данным П. К. Когермана [2] выход масла в среднем был 227—273 литров на тонну сухого сланца.

Параллельные опыты с этими же ретортами были проведены в Англии. Одной из главных трудностей использования реторт являлось устранение наслоения полукокса на внутренних поверхностях реторты.

В итоге исследования и опытов в Англии Давидсоном была сконструирована вращающаяся реторта с учетом этого основного недостатка. Она была спроектирована специально для полукоксования эстонских сланцев.

Первая экспериментальная реторта Давидсона была построена в Англии в гор. Кольчестре. Реторта имела длину 15,5 м и диаметр 1,2 м.

В 1929 году из Эстонии был послан в Англию один пароход со сланцем для испытания последнего в опытной установке Давидсона. Несколько сот тонн сланца было пропущено через реторту, которая имела производительность от 16 до 22 тонн в сутки. Первые испытания дали положительный результат. Выход смолы достигал в среднем 89,6% от выхода смолы в лабораторной алюминиевой реторте. На опытной реторте проведенные испытания по увеличению пропускной способности дали отрицательные результаты. Относительный выход смолы падал и в полукоксе оставалось больше летучих.¹⁾

¹⁾ При производительности в 16 тонн сланца в сутки выход смолы на тонну сухого сланца был в среднем 55,9 анг. галлон (254 литра), а при производительности в 20 тонн выход смолы в среднем 53,8 анг. галлон (244 литров).

В 1930 году в Кохтла-Нымме (вблизи железнодорожной станции Кохтла) английское акционерное общество «Consolidated Goldfields Ltd.» приступило к строительству опытного сланцеперегонного завода. В качестве агрегатов для полукоксования сланца были использованы вращающиеся реторты Давидсона. Эти реторты по своему внешнему виду напоминали вращающиеся реторты типа «фушинских». Видоизменено было устройство для удаления кокса с внутренних поверхностей реторты. Удаление кокса в этих ретортах осуществлялось при помощи специальных скребков.

Вначале было построено четыре реторты с проектной производительностью до 25 тонн сланца в сутки каждая и две реторты с проектной производительностью каждой до 75 тонн сланца в сутки. Конструктивно реторты были выполнены аналогично. Более большая производительность достигалась за счет увеличения диаметра реторты. Так, основные габаритные размеры для 25-тонных реторт: длина — 22,86 м, диаметр — 1,22 м, а для 75-тонных реторт: длина — 18,276 м, диаметр — 2,739 м. В 1930 году завод был сдан в эксплуатацию.

В период работы 75-тонные реторты себя не оправдали, так как работали с перебоями и выдавали полукокс с очень большим количеством летучих.

В 1931 году 75-тонные реторты были сняты с эксплуатации и демонтированы. Вместо них было дополнительно построено еще четыре 25-тонных реторт. Начиная с 1931 года в Кохтла-Нымме работало восемь реторт, каждая с проектной мощностью до 25 тонн сланца в сутки.

2. Описание реторты

В литературе крайне скудно освещен вопрос о конструкции реторты, из-за чего необходимо остановиться на этом вопросе.

Горизонтально вращающаяся реторта представляет из себя стальной цилиндр (см. рис. 1), который при помощи электромотора через зубчатую передачу приводится в медленное вращение.

Скорость вращения — 1 оборот примерно в 105 сек. Длина реторты 22,98 м, диаметр 1,22 м. Реторта при

помощи трех бандажных колец опирается на опорные ролики. Первое бандажное кольцо расположено от загрузочного конца реторты на расстоянии 1,067 м, второе от первого на расстоянии 7,672 м и третье от второго на расстоянии 13,716 м. Реторта вращается в ретортной камере, которая из-за наличия среднего бандажного кольца делится на две части. Длина первой части (считая от загрузочного конца) 6,581 м и длина второй части — 13,1 м. Вследствие такого конструктивного оформления реторта делится как бы на две части. В первой части (считая от загрузочного конца) происходит сушка и термическая подготовка сланца к швелеванию, а во второй части реторты происходит процесс полукоксования сланца и завершение полукоксования сланцевого полукокса.

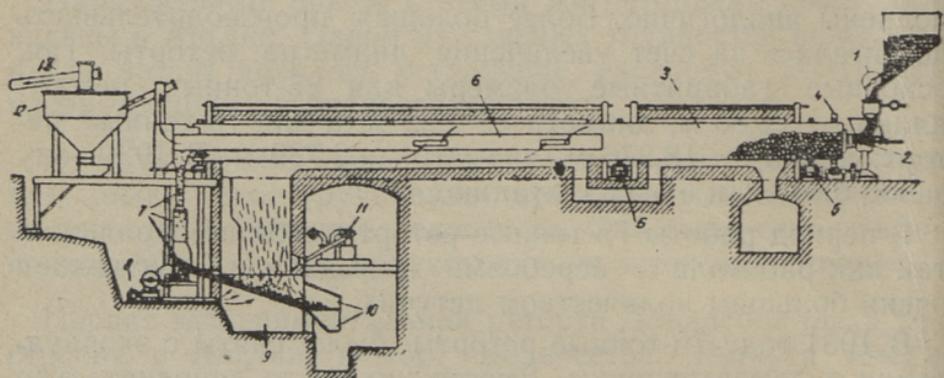


Рис. 1. Общий вид горизонтально вращающейся реторты.

- 1 — загрузочные бункера; 2 — шнек для подачи сланца в реторту; 3 — вращающаяся реторта; 4 — шестерня реторты; 5 — опорные ролики реторты; 6 — камера для отвода парогазовой смеси; 7 — разгрузочные бункеры; 8 — вентилятор топки; 9 — колосниковая решетка топки; 10 — бункер для золы; 11 — газопровод топки; 12 — пылеотделитель; 13 — трубопровод в конденсацию.

Сланец из бункера в реторту подается посредством вращающегося шнека. Отверстие питателя снабжено задвижкой, при помощи которой возможно регулировать количество подаваемого сланца в пределах ± 5 процентов. Благодаря несколько наклонного положению реторты (угол наклона 1:120) и вращению реторты сланец медленно перемещается к выгрузочному концу реторты.

В среднем скорость передвижения сланца в реторте 4,6 м/час.

Образовавшийся сланцевый полукокс попадает в камеру для полукокса, откуда через двойную систему задвижек спускается в шахту для полукокса, из которой падает на колосниковую решётку топки. Задвижки открываются и закрываются последовательно. Последовательность определяется скоростью вращения реторты. На разгрузочном конце реторты приварены соответствующие «лапки», которые при вращении реторты прижимают к себе или отталкивают рычаги задвижек, посредством которых открывается или закрывается доступ сжатого воздуха в цилиндр поршня задвижек.

Реторты обогревают дымовыми газами снаружи. Основным топливом является полукокс, образовавшийся при полукоксовании; дополнительно в топку вводят швелгаз, получаемый после конденсационной системы, а также сланец 3-го сорта.

Топка реторты имеет своеобразную колосниковую решётку. Колосниковая решётка состоит из 4-х рельсообразных колосников, которые покрываются полым огнеупорным фасонным камнем (в последнее время употребляется литой чугун). Фасонные камни имеют отверстия, через которые в топку вводят воздух. Колосники во время работы совершают медленное поступательно-возвратное движение и тем самым производится шуровка слоя топлива и обеспечивается выгрузка золы в зольный бункер. Зола из зольного бункера выгружается в вагонетки, которые при помощи лебёдки поднимаются на зольную гору, где зола выгружается и накапливается.

Дымовые газы отводятся в канал, который располагается параллельно к камере реторты. Через соответствующие отверстия, которые находятся в отделяющей стене, дымовые газы направляются в камеру реторты, где снаружи омывают вращающуюся реторту. Отверстие в отделяющей стене можно прикрыть, или закрыть при помощи соответствующих «регистров», т. е. шамотных кирпичей, которые вставляются в отверстия. Из камеры швелевания реторты дымовые газы, огибая снизу средний опорный бандаж реторты, попадают в камеру подсушки реторты и отводятся в дымовую трубу. При помощи шиберной системы на дымовом канале можно часть газа или целиком

газы прямо отвести в дымовую трубу, без пропускания их через камеры реторты.

Паро-газовая смесь, образовавшаяся при полукоксовании сланца, отводится через газовую трубу, расположенную внутри реторты, в пылеотделитель и конденсационную систему. Газовая труба опирается на две вращающиеся опоры и одним концом входит в газовую камеру реторты. Конструктивно средняя опора делит газовую трубу на две части: на «маленькую» газовую трубу и «большую» газовую трубу. Длина «маленькой» газовой трубы 6,248 м и «большой» газовой трубы 7,715 м. Газы и смолярные пары отводятся через вытяжные отверстия газовых труб. Зола, увлеченная газом, оседает частично в газовых трубах и удаляется через соответствующие отверстия в газовой трубе, при помощи скребков. Скребки имеют поступательно-возвратное движение и образуют часть всей скребковой системы реторты. Разрежение в газовых трубах создается при помощи эксгаустера конденсационной системы и колеблется от 2—5 мм вод. столба. Полукоксовые отложения на внутренней поверхности реторты также удаляются скребковым устройством.

Скребки имеют когтеобразную форму и обращены острием против вращения реторты, оставляя зазор между стенкой реторты и острием — 5 мм. Скребки (общее количество их около 30) насажены на рейку, которая двигается поступательно-возвратно на Т-образном рельсе газовых труб. Поступательно-возвратное движение скребков осуществляется при помощи стержня, который соединен с рейкой рычагами. Стержень проходит через центр реторты и опирается на вращающиеся опоры. Поступательно-возвратное движение передается стержню червячной передачей от электромотора, который располагается у загрузочного конца реторты. Этот электромотор одновременно приводит во вращение и реторту. Все эти функции осуществляются ременной передачей через соответствующие шкивы. Благодаря поступательно-возвратному движению скребков и вращению реторты скребки отрезают полукоксы со стены реторты спиралеобразно.

Как следует из описания, каждая реторта представляет из себя цельную независимую единицу. В целях обслуживания четыре реторты объединяются в батарее.

Такая конструкция реторты удачно решает проблему о рациональном и комплексном использовании сланца, так

как при этой системе получаемый полукокс, который в условиях тоннельной печи идет в отброс, используется полностью. Также полностью используется «перманентный» швельгаз.

3. Механизм термического разложения сланца в условиях вращающихся реторт

Систематические наблюдения за работой реторты и целая серия лабораторных опытов позволили после систематизации и анализа обрисовать механизм полукоксования в условиях горизонтально вращающихся реторт.

Влажный исходный сланец, воспринимая путем теплопроводности и лучеиспускания стенки барабана в зоне сушки соответствующее количество теплоты, начинает подсушиваться. При перемешивании мелкий сланец скатывается в сфероиды (нодулы), диаметр которых в среднем примерно 30 мм.

При дальнейшем продвижении в зоне подсушки темнеет внешняя корка сланца, углубляясь все время, по мере продвижения сланца к зоне полукоксования, к центру куска. Цвета по сечению куска сланца становятся все однообразнее и, попадая в зону швелования, приобретают уже по всему сечению однородный темный тон. Кусок сланца прошел через стадию образования первичного термобитума.

Попадая при медленной скорости нагрева в зону высоких температур кусок образует растреснутую корку полукокса, а в центре куска образовавшийся асфальтоподобный вторичный термобитум вытекает через трещины и обволакивает кусок и соседние куски. Если загрузка содержит инертную породу, то термобитум, приходя в соприкосновение с породой, также обволакивает её. Вследствие вращения реторты и непрерывного перемешивания загрузки образуются сфероиды. Размеры сфероидов растут до тех пор пока они еще в состоянии связывать соседний материал; их рост прекращается тогда, когда исчерпаны возможности связывания соседнего материала или когда они достигают такой зоны печи, в которой больше нет асфальтоподобного вещества. Диаметр сфероидов колеблется в зависимости от условий полукоксования в больших пределах. Часто наблюдаются сфероиды диаметром

примерно в 30 мм, но известны также случаи, когда сфероиды достигают больших размеров. Так, при нарушении режима полукоксования или при задержках продвижения загрузки сланца, могут образоваться сфероиды диаметром примерно в 200 мм. Такие сфероиды вызывают аварийные случаи, как например слом внутренних конструктивных частей реторты и пр. При дальнейшем передвижении сфероидов происходит постепенное разложение термобитума, что влечет за собой, вследствие непрерывного перемешивания загрузки, их постепенное разрушение. Образуется мелкий порошкообразный полукокк и освобождается порода, захваченная сфероидами.

Из этого механизма полукоксования вытекает оптимально возможный технологический режим для полукоксования сланца в условиях горизонтально вращающихся реторт.

Вначале сланец необходимо подвергнуть медленному нагреву с учётом, чтобы в необходимом месте произошло образование сфероидов. По мере наращивания коксовых отложений в этом месте необходим соответствующий подъём температуры. Для предупреждения образования сфероидов с большим диаметром и для достижения интенсивного их разрушения, что сопровождается выделением средних и тяжелых фракций смолы, нужен резкий подъём температуры. Выход к максимальным температурам, которые выдерживают материал реторты, обеспечивает разрушение сфероидов с интенсивным протеканием процесса на сравнительно коротком участке длины реторты. Это позволит сократить длину реторты и тем самым значительно поднять её производительную мощность.

Из механизма полукоксования также вытекает режим для получения в условиях горизонтально вращающихся реторт асфальтоподобного вещества или брикетирование сланцевой мелочи. Сланец необходимо медленно нагреть с тем расчётом, чтобы в конце, у разгрузочного устройства, происходило образование сфероидов. Скачкообразных нагревов следует избегать, подъём температуры по длине реторты должен быть плавным; по мере нарастания коксовых стложений на том месте, где образуются сфероиды, следует соответственно обеспечивать подъём температуры. Этим из сланца получится асфальтоподобное вещество, которое можно брикетировать, с одновременным получением легких фракций смолы.

Таблица 1

Основные показатели работы вращающихся реторт

| Показатели | Единица измерения | Величины |
|--|-----------------------------|----------|
| 1 | 2 | 3 |
| 1. Среднесуточная производительность реторты рабочего сланца: | <i>т/сутки</i> | 22,8 |
| 2. Анализ технологического сланца | | |
| Влажность | % | 10,05 |
| Зола А ^c | " | 45,80 |
| Минеральной СО ₂ ^c | " | 15,95 |
| Орган. массы условной | " | 38,25 |
| 3. Выход продуктов полукоксования в % на сухой сланец в алюминиевой реторте: | | |
| полукокк | % | 66,9 |
| смола | " | 24,3 |
| вода разложения | " | 3,2 |
| газ — потери | " | 5,6 |
| 4. Среднесуточная выработка смолы на 1 реторту (без газбензина) | <i>т/сутки</i> | 4,43 |
| 5. Характеристика смолы | | |
| Удельный вес при 20°С | <i>кг/м³</i> | 0,9622 |
| Воды по весу | % | 0,39 |
| Механических примесей | % | 1,58 |
| Содержание кислых веществ | % объема | 48,0 |
| Вязкость при 20°С | °Е | 10,14 |
| фракционный состав: | | |
| выкипает до 150°С | % по объему | 5,5 |
| " 200°С | " | 18,0 |
| " 250°С | " | 27,5 |
| " 300°С | " | 39,0 |
| 6. Среднесуточная выработка газа на 1 реторту | <i>нм³/сутки</i> | 2728,3 |
| 7. Характеристика газа: | | |
| Удельный вес | <i>кг/нм³</i> | 1,25 |
| Анализ газа | | |
| СО ₂ + Н ₂ S | % по объему | 12,9 |
| С _n Н _{2n} | " | 5,6 |
| СО | " | 4,7 |
| О ₂ | " | 3,4 |
| Н ₂ | " | 2,7 |
| С _n Н _{2n+2} | " | 9,9 |
| N ₂ | " | 60,7 |
| Газбензин | <i>г/м³</i> | 246 |

| 1 | 2 | 3 |
|--|----------------------|-------|
| 8. Среднесуточная выработка подсмольной воды на 1 реторту | <i>т/сутки</i> | 2,73 |
| 9. Характеристика подсмольной воды | | |
| содержание ацетона | <i>г/л</i> | 1,82 |
| „ летучих фенолов | „ | 0,37 |
| „ нелетучих фенолов | „ | 8,50 |
| 10. Анализ полукокка | | |
| Содержание золы Ас | <i>%</i> | 65,02 |
| Минеральной СО ₂ | „ | 26,74 |
| Органической массы условной | „ | 8,24 |
| 11. Средние расходные показатели на 1 т. технологического сланца | | |
| пар | <i>кг</i> | — |
| электроэнергия | <i>квч</i> | 12,0 |
| вода | <i>м³</i> | — |

4. Перспективы развития вращающихся реторт

Основные достоинства вращающихся реторт:

1. Сравнительно малая оснащённость сложными механизмами.

2. Сжигание образовавшегося полукокка в топке для получения газа-теплоносителя, которым и производится полукоксование.

3. Выход смолы из сланца по сравнению с выходом смолы в лабораторной алюминиевой реторте является высоким (85,6%). Смола содержит выкипающую до 200° фракцию примерно 20%.

4. Применение несортированного сланца и сланца III сорта.

5. Отсутствие применения пара и воды. Малый расход электроэнергии.

Основные недостатки:

1. Производительность отдельного агрегата сравнительно мала, до 25 т сланца в сутки.

2. Интенсивность процесса полукоксования небольшая. Тепло передается через неразвитую поверхность нагрева барабана.

3. Значительное содержание пыли и свободного углерода в смоле.

4. Чувствительность агрегата к изменениям технических показателей сланца, температурного режима, тяги и других показателей технологического режима.

5. Сравнительно трудоемкие рабочие операции проталкивания газовой трубы и стояков.

На основании опытов, накопленных в течение всей промышленной эксплуатации вращающихся реторт, можно наметить следующие перспективы развития этой системы для полукоксования сланца:

1. Необходимо провести реконструкцию отопительной системы с целью обеспечения максимального использования физического тепла дымовых газов в обогревательной системе вращающихся реторт.

2. Сокращение зоны подсушки при помощи предварительной подсушки сланца вне реторты с использованием тепла отходящих дымовых газов.

3. Применение сланца, хорошо отсортированного от породы с повышенным содержанием органического вещества.

4. Автоматизация процесса, что позволит соблюсти необходимый технологический режим и тем достигнуть высоких выходов смолы при малых затратах энергии и высокой производительности труда.

5. Применение тяжелых фракций смолы как добавки к технологическому сланцу. Это мероприятие позволит, как показали предварительные опыты, улучшить качественную характеристику получаемой смолы. Увеличивается количество фракции, выкипающей с 200 до 300°C и уменьшается количество тяжелой фракции, выкипающей выше 350°C.

Необходимо также проведение опытов по коксованию тяжелых фракций смолы во вращающихся ретортах. Процесс осуществим, если в начале коксование смолы произвести на заполнителе, например каменноугольном коксе.

После образования смоляного кокса от заполнителя можно отказаться. Этот процесс открывает безусловно новую перспективу развития вращающихся реторт.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Ристлинг. Современные технологические схемы получения и переработки углеводородных газов. Госнаучтехиздат, 1947.
2. P. N. Kogermaп, The oil-shale industry of Estonia, Tartu, 1927.

Г. В. Озеров

ИЗ ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ ГАЗИФИКАЦИИ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Начало возникновения газогенераторного процесса теряется в глубокой древности. Путь к своевременному газогенератору прокладывается металлургами и тесно связан с историей развития доменного производства. Доменное производство возникло в результате развития прежнего, существовавшего в течение нескольких тысячелетий, сыродутного процесса. Возникновение сыродутного процесса относят ко 2-му тысячелетию до н. э.

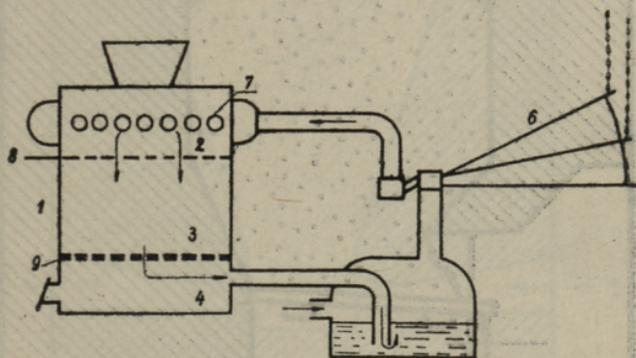


Рис. 1. Дымогарная или огнеоборотная печь Меркулова Н. (схема составлена на основании описания его изобретения в привилегии). 1 — дымогарная печь, 2 — верхняя камера, 3 — средняя камера, 4 — нижняя камера (зольник), 5 — бассейн с металлическим барабаном, 6 — воздуходувная машина, 7 — отверстия для обратного газа, 8 — металлическая задвижка-решетка, 9 — решетка из огнеупорной глины.

Первые доменные печи появились в Западной Европе в середине 14 в., а в России около 1630 г. вблизи Тулы и Каширы. При Петре I было положено начало доменного производства на Урале: впервые уральский чугун был получен в 1701 г. на Каменском и Невьянском заводах. Благодаря быстрому развитию уральской металлургии Россия в середине 18 в. по выплавке чугуна вышла на первое место в мире. Свое первенство Россия удерживала до начала 19 в. На базе доменной техники возник в 30-х годах 19 века газогенератор.

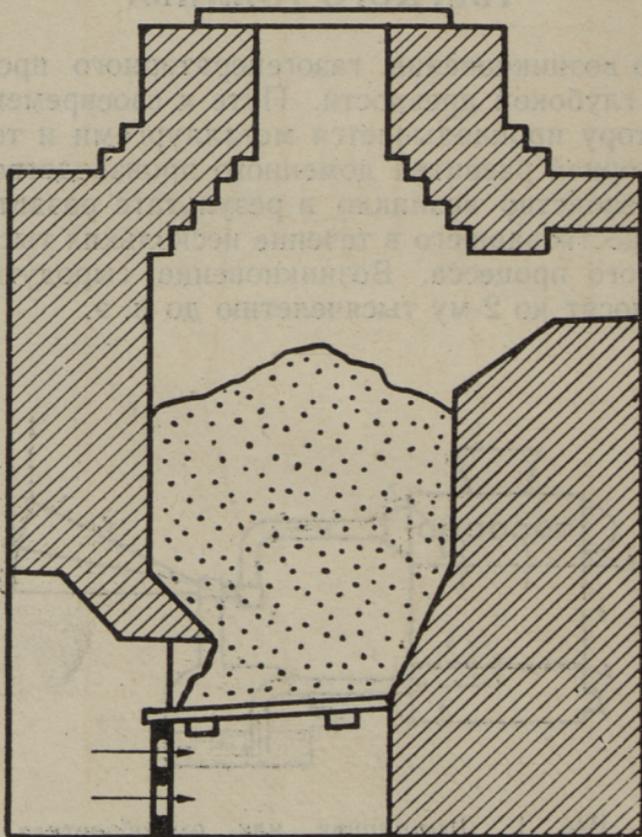


Рис. 2. Генератор Бишофа, который, насколько известно, является первым когда-либо построенным генератором смешанного газа.

Очевидно первым, кто пришел к мысли создания газогенератора, был в 1832 году, на основании своих наблю-

дений над доменной печью, мастер доменного дела в Вассеральфинге Фабер ду Фаур (Faber du Faur) [1].

В 1836 году русским механиком Николаем Меркуловым была предложена «дымогарная или огнеоборотная печь», являющаяся прообразом современных газогенераторов. [2].

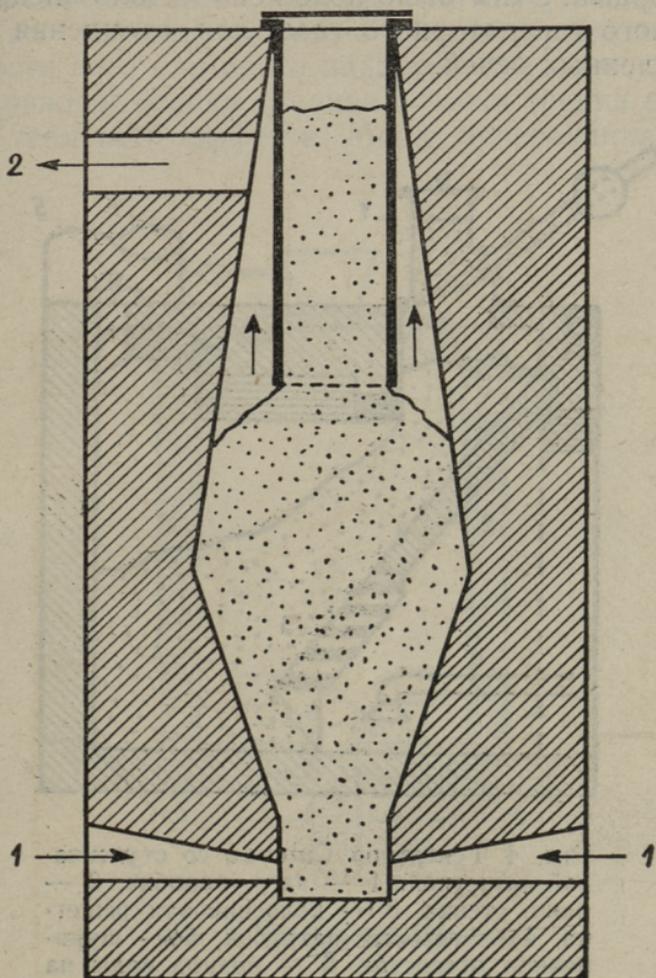


Рис. 3. Генератор жидкого шлака Эбельмана. 1 — подвод воздуха, 2 — отвод газа.

В 1839 г. немец Бишоф построил газогенератор в Германии.

Затем газогенераторы были построены Эбельманом во Франции в 1840 году и Экманом в Швеции в 1845 году.

Первое газовое отопление было устроено в 1856 году на сталелитейном заводе в Вассеральфинге, где Ф. и В. Сименсами была построена первая газовая печь (для отопления реторт для коксования углей) с генераторами и регенераторами. Этим было положено начало внедрению неочищенного генераторного газа для отопления крупных промышленных печей.

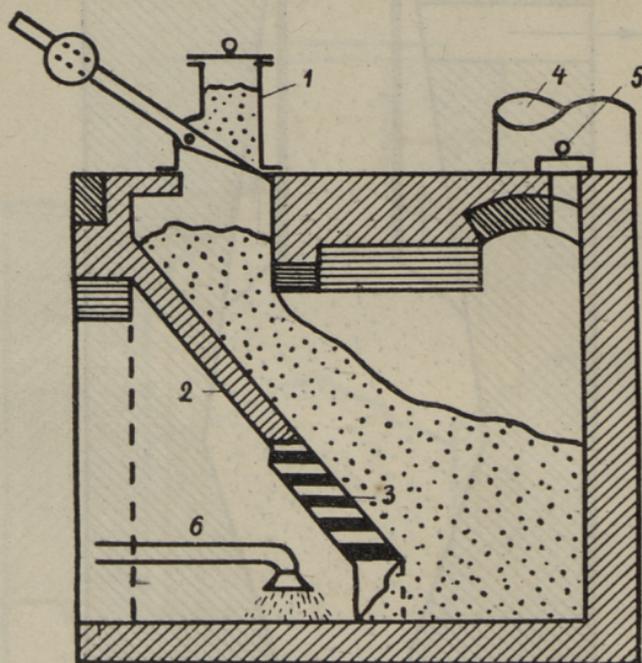


Рис. 4 Генератор Сименса со ступенчатой решеткой. 1 — загр. коробка, 2 — накл. стенка, 3 — колосниковая решетка, 4 — газовый патрубок, 5 — шуровочное отверстие, 6 — подвод воды на увлажнения дутья.

Первый газогенератор, приспособленный для получения силового газа, был сконструирован Даусоном, в 1879 г. в Англии. Особенностью его являлось то, что в него под колосники вдувался пар и воздух, одновременно он имел установку для охлаждения и очистки генераторного газа.

Этим расширилось применение генераторного газа, охватив также области малых печей и двигателей внутреннего сгорания.

В 1889 г. Людвиг Монд опубликовал данные о продолжительной работе газогенератора с одновременным использованием побочных продуктов газификации на одном из химических заводов в Чeshire (Англия). Тем самым он указал на важное значение разносторонней оценки пригодности того или иного вида топлива для газификации. К прежней оценке топлива с точки зрения развиваемого им теплового эффекта Монд присоединил оценку

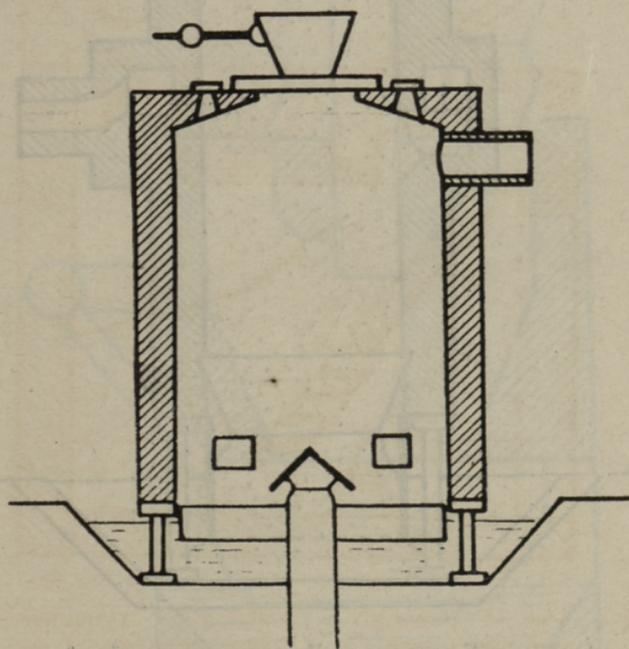


Рис. 5. Генератор Даусона.

также и с точки зрения получения отходов, находящихся или могущих найти применение в химической промышленности и сельском хозяйстве.

Первая газогенераторная установка Л. Монда была построена в 1883—1885 гг. Газогенераторы были кирпичные, шахтного типа, с железной обвязкой, прямоугольной формы, размером $1,825 \times 3,65$ м.

Впоследствии на основании опыта эксплуатации прямоугольных генераторов Мондом был сконструирован один из первых генераторов круглого сечения.

В 1893 году конструкция была Мондом видоизменена. Генератор работал на каменных углях со слоем топлива высотой от 2,1 до 2,45 м.

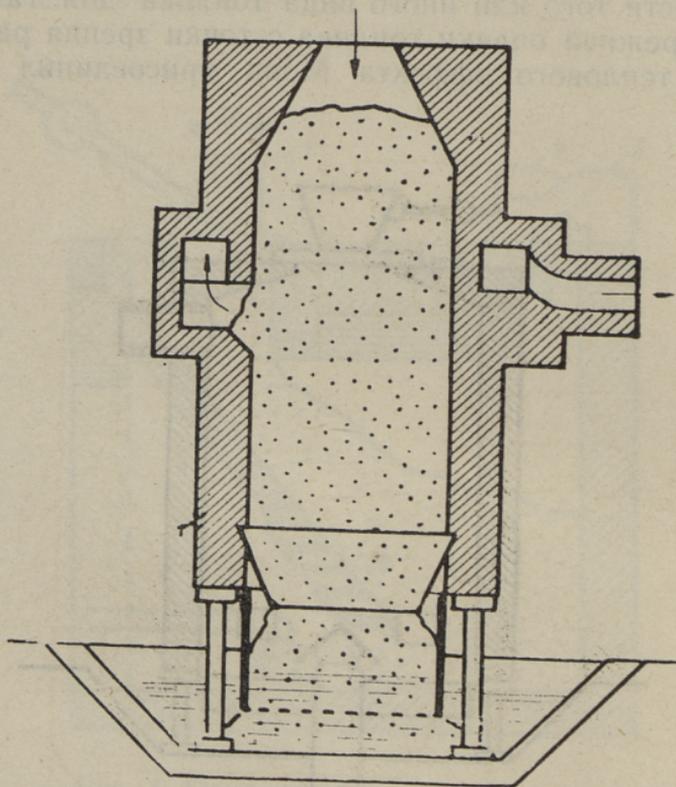


Рис. 6. Генератор Даусона с двойной зоной горения.

Хотя образование горючего газа при взаимодействии раскаленного угля и пара было замечено уже давно (еще итальянским химиком Фонтана в 1780 г., и в 1783 г. были проведены опыты Лавуазье по разложению водяного пара углем), тем не менее до 70-х гг. 19 в. эта реакция технического значения не имела. Только в 1871 г. Тессье-дю-Монтай (Tessie du Montaye) сконструировал генератор,

который давал возможность поочередно получать генераторный газ и водяной газ. Этот способ, однако, в Европе долгое время не находил применения и только тогда, когда водяной газ стал уже широко применяться в Аме-

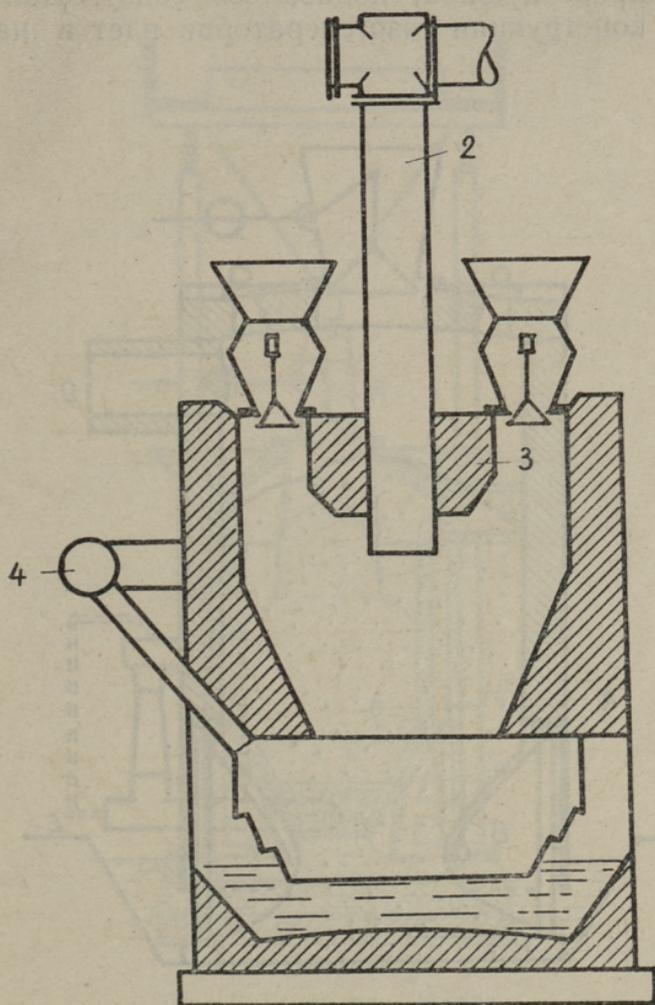


Рис. 7. Установка генераторов Монда (первоначальная конструкция). 2 — газоотвод, 3 — разделительная стенка, 4 — воздухопровод горячего воздуха.

рике, в особенности, на металлургических заводах и как примесь к светильному газу, производство водяного газа получило развитие и в Европе.

Первые газогенераторы представляли собой вертикальные шахты, сложенные из кирпича с неподвижной колосниковой решеткой или напоминали шахту доменной печи. Загрузка топлива и отвод генераторного газа производились через верхнюю часть газогенератора. Дутьё (воздушное или паровоздушное) подавалось снизу. Дальнейшее развитие конструкции газогенераторов идет в направле-

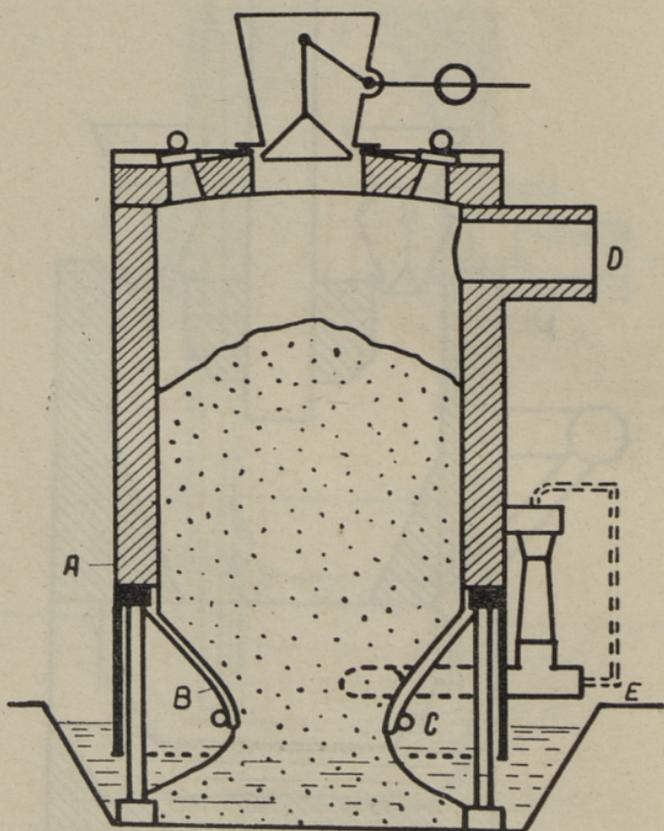


Рис. 8. Генератор Монда
 А — чугунное кольцо, В — колосники,
 С — обруч, Д — отвод газа, Е — шуровочное отверстие.

ниях, с одной стороны, сокращения физического труда при выполнении главнейших операций по обслуживанию газогенераторов (загрузка топлива, обработка слоя, удаление

шлака и золы, регулирование подвода газифицирующих реагентов и отвода газа), с другой — повышения КПД процесса газификации и с третьей — повышения производительности газогенераторов.

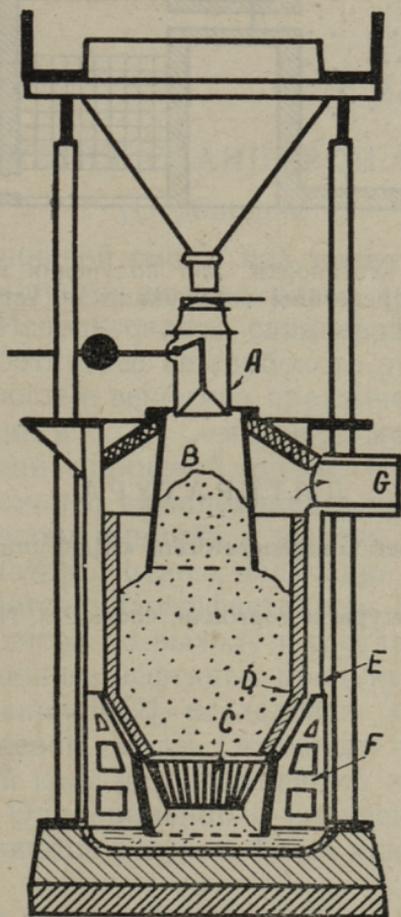


Рис. 9. Генератор Монда.
А — загрузочная коробка, В — реторта, С — кольцевая наклонная решетка, Д — железный кожух (внутренний), Е — кожух генератора.

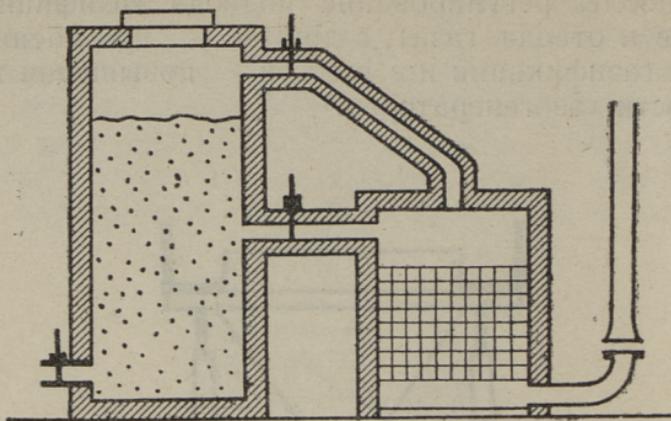


Рис. 10. Установка для получения водяного газа из древесины (американская установка).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Körting. Über Gasgeneratoren. «Stahl und Eisen», Nr. 20, 1907.
2. Журнал Мануфактуры и торговли, часть 2-я, № 6, 1836.

А. Я. Аарна, Ю. Э. Лилле

ПИРОЛИЗ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

(Сообщение 1)

Пиролиз сланцевой смолы как метод получения ценных химических продуктов неоднократно привлекал внимание сланцевиков. Использование сланцевой смолы для химической переработки без ее глубокого разделения или превращения в простые вещества практически невозможно.

М. И. Зеленин и С. С. Семенов [1] исследовали пиролиз средних фракций сланцевой смолы. Они подвергали анализу пиролиз смолы, выкипающей в пределах 200—300° и 225—350°С. Авторы пришли к выводу, что пиролиз сланцевых дистиллатов с целью получения ароматических соединений является малоэффективным процессом. Газ пиролиза дистиллатов по выходу и составу не отличается от такого при пиролизе нефтяных продуктов.

А. В. Кожевников [2] исследовал коксование высших фракций сланцевой смолы. Основным продуктом является здесь смоляной кокс для дальнейшей переработки в сульфокатиониты. Одновременно с получением кокса значительно расширяются ресурсы более низкокипящих сланцевых фенолов.

В последнее время особое значение получило производство непредельных углеводородных газов для их дальнейшего использования с целью получения продуктов полимеризации и других веществ. Основным источником получения этилена и пропилена является природный газ. Пиролиз природного или попутного нефтяного газа является экономически наиболее выгодным методом. Однако, наряду с применением природных газов существенное значение имеет и использование тяжелых жидких топлив [3].

Пиролиз сланцевой смолы в целях получения непре-

дельных углеводородных газов до сих пор систематически не исследовался. Поэтому мы поставили задачу более подробного выяснения этого вопроса. Пиролиз смолы зависит от следующих основных факторов: 1. температура реакции, 2. время контакта, 3. парциальное давление паров смолы, 4. катализатор и 5. характер смолы. Влияние этих факторов доказано многочисленными научными работами [4—9]. В настоящем сообщении приводятся результаты пиролиза различных фракций сланцевой смолы в зависимости от температуры и времени контакта. Зависимость пиролиза от катализаторов и парциального давления паров смолы приводятся в последующих сообщениях.

Экспериментальная часть

Для опытов пиролиза была использована смола туннельных печей СХК Кивийли. Суммарную смолу разделили на пять фракций. Характеристика фракций приводится в таблице 1. Основные опыты пиролиза были проведены с применением первой и пятой фракции. После выяснения оптимальных параметров эксперимента проводились опыты и с другими фракциями.

Схема аппаратуры приводится на рис. 1. Труба реактора была изготовлена из жароупорной стали с общей длиной 780 мм и диаметром 25 мм. Нагревание трубы производится электропечью, мощностью 1 кв. Регулирование температуры проводилось при помощи автотрансформаторов.

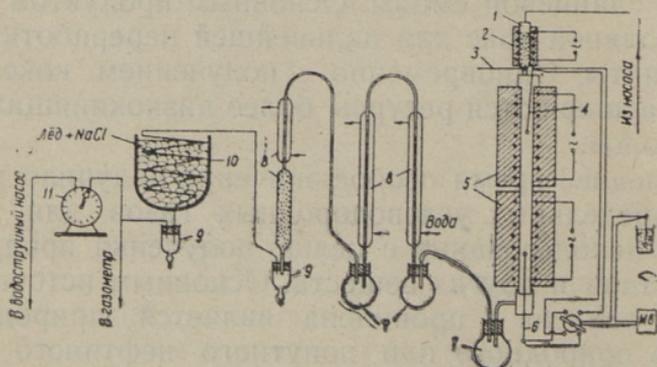


Рис. 1. Аппаратура для пиролиза смолы.

1. Испаритель смолы, 2. подогреватель испарителя, 3. контрольный термометр, 4. реакционная труба, 5. электропечь, 6. термопара, 7. приемные колбы, 8. холодильники, 9. приемники, 10. конечный холодильник, 11. газовые часы.

Суммарный газ пиролиза анализировался аппаратом ВТИ и методом газовой хроматографии [10]. Удельный вес газа определяли весовым методом. Смола пиролиза дистиллировалась на следующие фракции: до 95°C, 95—125°C и 125—155°C. После каждого опыта определили количество кокса в аппаратуре.

Время контакта определили по формуле:

$$t = \frac{V_r \times T}{V_g},$$

где: t — время контакта в секундах
 V_r — объем реактора в л,
 T — продолжительность опыта в секундах,
 V_g — средний объем газов при температуре реакции в л, определяется по формуле:

$$V_g = \frac{V_e + V_{pr}}{2}$$

V_e — объем паров исходной фракции смолы при реакционной температуре и
 V_{pr} — объем продуктов реакции при температуре — реакции (учитываются только газообразные продукты).

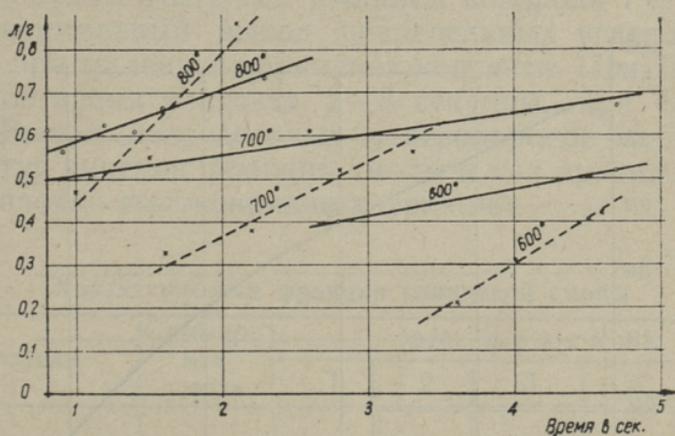


Рис. 2. Зависимость выхода газа от времени контакта.

Сплошная линия — бензиновая (I) фр-я. Точечная линия — тяжелая (V) фр-я.

Результаты опытов приводятся в таблицах 2, 3 и 4. Из приведенных данных вытекает, что выход газа возрастает при повышении температуры реакции и при удлинении времени контакта. Однако максимальный выход этилена

и пропилена достигается при сравнительно маленьких временах реакции (рис. 2). При температурах 700—800° оптимальное время контакта 1—3 сек. В условиях получения максимального выхода этилена и пропилена происходит и некоторая ароматизация жидкого продукта; однако

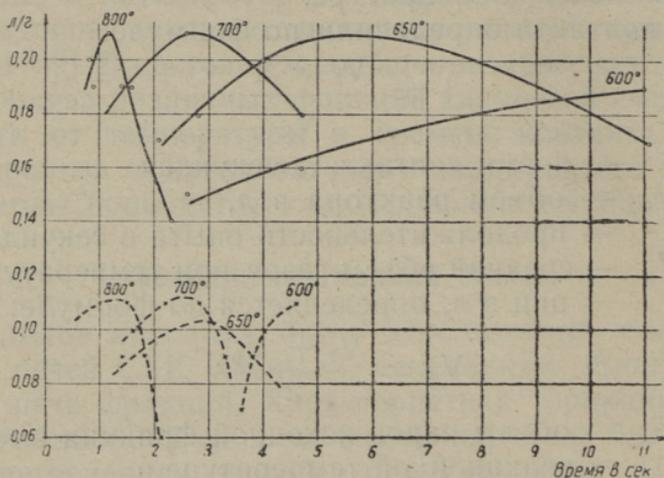


Рис. 3. Зависимость суммарного выхода этилена и пропилена от времени контакта.

Сплошная линия — бензиновая (I) фр-я. Точечная линия — тяжелая (V) фр-я.

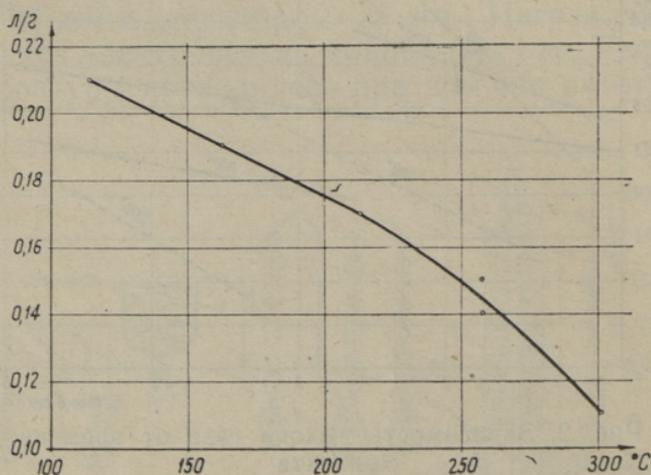


Рис. 4. Зависимость суммарного выхода этилена и пропилена от температуры кипения смолы.

надо иметь в виду, что максимальная ароматизация не совпадает с максимальным образованием непредельных углеводородных газов. Углубление процесса пиролиза с

повышением температуры и удлинением времени реакции сопровождается большим образованием водорода и образованием ароматизированных дистиллатов. Однако в этих условиях отмечается сильное образование кокса.

Проведенные опыты показывают, что выход этилена и пропилена прямолинейно зависит от температур кипения фракций смолы. Выход непредельных углеводородов оказывается большим при низкокипящих фракциях смолы, где имеется большее содержание водорода.

При проведении пиролиза легких и высококипящих фракций в одинаковых условиях, газ пиролиза тяжелой смолы имеет большее содержание водорода, что показывает низкую стабильность высококипящей смолы.

Выводы

1. В данной работе исследовался пиролиз сланцевой смолы в зависимости от температуры и продолжительности реакций.

2. Наряду с температурой пиролиза смолы существенное значение имеет продолжительность реакции. В зависимости от температуры и продолжительности реакции можно получить газ с содержанием водорода 7—60%.

3. Максимальный выход непредельных углеводородов получен при маленьких временах контакта. При 700°C оптимальное время контакта 2—3 секунды, при 800°C — 1 сек. Выход непредельных углеводородов зависит от температур кипения фракции смолы и как правило падает в направлении высококипящих фракций.

Таблица 1
Характеристика фракции сланцевой смолы

| Показатели | Суммарная смола | №№ фракций | | | | |
|---------------------------|-----------------|------------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Пределы кипения в вакууме | | до 150 760 мм | 58—99 25 мм | 99—141 25 мм | 99—140 3 мм | 140—18 3 мм |
| Удельный вес d_{4}^{15} | 0,930 | 0,755 | 0,798 | 0,850 | 0,901 | 0,967 |
| Начало кипения °C | 64 | 42 | 112 | 166 | 214 | 260 |
| 10% перегон. до °C | 140 | 85 | 142 | 191 | 242 | 282 |
| 50% „ | 299 | 114 | 162 | 212 | 257 | 304 |
| 90% „ | — | 150 | 196 | 249 | 286 | — |
| Молекулярный вес | — | 105 | 130 | 170 | 195 | 230 |

Пиролиз бензиновой фракции

| № опыта | Температура опыта, °С | Время контакта, сек | Выход продуктов пиролиза в % | | | | Состав газа | | |
|---------|-----------------------|---------------------|------------------------------|-------|------|--------|----------------|----|-----------------|
| | | | Газ | Смола | Кокс | Потери | H ₂ | CO | CH ₄ |
| 3 | 590 | 11,5 | 59,1 | 33,0 | — | 7,9 | 13 | 2 | 36 |
| 2 | 590 | 4,9 | 57,0 | 35,1 | — | 7,9 | 11 | 1 | 33 |
| 46 | 590 | 2,6 | 48,2 | 47,0 | — | 4,8 | 10 | 1 | 29 |
| 30 | 650 | 11,5 | 49,5 | 34,9 | 0,4 | 15,2 | 21 | 2 | 46 |
| 10 | 650 | 4,2 | 52,3 | 38,7 | — | 9,0 | 14 | 2 | 35 |
| 4 | 650 | 2,9 | 56,0 | 89,1 | — | 4,9 | 12 | 2 | 32 |
| 14 | 650 | 2,2 | 46,0 | 46,0 | 0,3 | 7,7 | 11 | 2 | 33 |
| 20 | 700 | 6,3 | | | 26,1 | — | 58 | 2 | 37 |
| 21 | 700 | 4,9 | 50,7 | 36,3 | 1,9 | 11,1 | 22 | 2 | 44 |
| 29 | 700 | 2,7 | 57,4 | 35,5 | 0,4 | 6,7 | 16 | 2 | 37 |
| 18 | 700 | 1,1 | 51,9 | 39,4 | 0,6 | 8,1 | 15 | 2 | 33 |
| 25 | 750 | 2,4 | 51,0 | 39,5 | 2,0 | 7,5 | 24 | 2 | 41 |
| 15 | 750 | 1,6 | 52,3 | 37,0 | 0,8 | 9,8 | 15 | 1 | 36 |
| 27 | 750 | 1,1 | 54,4 | 39,1 | 0,4 | 6,2 | 16 | 2 | 33 |
| 19 | 750 | 0,9 | 52,8 | 39,3 | 1,1 | 6,8 | 16 | 2 | 34 |
| 12 | 800 | | | | | 19,0 | Удельный | | |
| 16 | 800 | 2,4 | 45,7 | 30,5 | 8,2 | 15,6 | 34 | 2 | 42 |
| 31 | 800 | 1,8 | 51,6 | 34,9 | 2,4 | 11,1 | 26 | 1 | 39 |
| 17 | 800 | 1,4 | 53,0 | 36,6 | 2,4 | 8,0 | 19 | 3 | 38 |
| 22 | 800 | 1,2 | 56,8 | 33,8 | 1,7 | 7,7 | 19 | 2 | 37 |
| 23 | 800 | 1,0 | 54,7 | 31,8 | 1,7 | 11,8 | 17 | 2 | 36 |
| 28 | 810 | 0,9 | 53,6 | 37,8 | 2,0 | 6,6 | 21 | 3 | 35 |

Исходная бензиновая фракция

(фр. 1) сланцевой смолы

| в объем., % | | | | | | Фракционный состав смолы, % | | | |
|----------------|----------|----------|----------|--------------|---------------|-----------------------------|------------|-------------|--------------------|
| C_2H_6 | C_2H_4 | C_3H_8 | C_3H_6 | C_4 и выше | $CO_2 + H_2S$ | фр. до 95°C | фр. 95—125 | фр. 125—155 | Остаток выше 155°C |
| 9 | 25 | 1 | 9 | 4 | 1 | 19,7 | 19,1 | 13,1 | 46,7 |
| 8 | 26 | 1 | 10 | 9 | 1 | 16,3 | 26,3 | 17,9 | 37,7 |
| 10 | 25 | 1 | 13 | 10 | 1 | 17,9 | 20,7 | 13,9 | 44,4 |
| 5 | 24 | — | 1 | — | 1 | 25,7 | 10,1 | 6,5 | 56,7 |
| 6 | 28 | — | 8 | 6 | 1 | 23,0 | 21,8 | 11,0 | 44,2 |
| 8 | 27 | 1 | 9 | 8 | 1 | 22,8 | 22,6 | 13,6 | 40,7 |
| 9 | 29 | — | 11 | 4 | 1 | 24,7 | 55,3 | 17,1 | 3,6 |
| — | 3 | — | — | — | — | | | | |
| 3 | 25 | — | 2 | 1 | 1 | 33,2 | 10,7 | 6,1 | 49,2 |
| 6 | 28 | — | 7 | 3 | 1 | 26,6 | 16,3 | 10,3 | 46,0 |
| 6 | 28 | — | 8 | 7 | 1 | 23,4 | 23,6 | 14,6 | 37,0 |
| 3 | 24 | — | 3 | 2 | 1 | 28,2 | 13,3 | 8,0 | 50,0 |
| 6 | 29 | — | 8 | 4 | 1 | 22,6 | 21,4 | 12,5 | 42,2 |
| | | | | | | 24,3 | 17,9 | 14,0 | 42,5 |
| 5 | 27 | — | 8 | 7 | 1 | 25,1 | 19,9 | 12,7 | 41,7 |
| вес газа 0,312 | | | | | | | | | |
| 2 | 19 | — | — | — | 1 | 28,2 | 5,5 | 5,5 | 60,0 |
| 3 | 25 | — | 3 | 2 | 1 | 27,1 | 13,6 | 7,9 | 50,7 |
| 4 | 28 | — | 4 | | 1 | 25,1 | 15,7 | 8,4 | 50,5 |
| 4 | 28 | — | 6 | 2 | 1 | 29,0 | 14,4 | 8,4 | 46,6 |
| 5 | 28 | — | 6 | 5 | 1 | 26,4 | 16,2 | 11,9 | 44,4 |
| | 27 | — | 6 | 3 | 1 | 26,1 | 15,6 | 10,8 | 45,9 |

Пиролиз тяжелой фракции

| № опыта | Температура опыта, °С | Время контакта сек | Выход продуктов пиролиза в % | | | | Соста | | |
|------------------|-----------------------|--------------------|------------------------------|-------|------|--------|----------------|----|----|
| | | | Газ | Смола | Кокс | Потери | H ₂ | СО | СН |
| 43 | 600 | 4,8 | 37,9 | 51,5 | 1,2 | 9,4 | 14 | 14 | 36 |
| 48 | 610 | 4,1 | 32,0 | 60,6 | 0,4 | 7,0 | 10 | 10 | 34 |
| 44 | 600 | 3,8 | 23,0 | 68,4 | 0,2 | 8,4 | 7 | 8 | 32 |
| 40 | 650 | 4,0 | 41,7 | 43,8 | 7,1 | 7,4 | 23 | 14 | 37 |
| 36 | 650 | 2,7 | 31,2 | 61,6 | 0,3 | 7,0 | 8 | 9 | 33 |
| 32 | 650 | 2,0 | 27,6 | 65,6 | 0,3 | 6,5 | 8 | 9 | 31 |
| 42 | 700 | 3,4 | 39,6 | 38,6 | 10,0 | 10,9 | 27 | 14 | 38 |
| 45 | 700 | 2,9 | 41,5 | 42,6 | 5,4 | 10,5 | 20 | 14 | 39 |
| 37 | 700 | 2,3 | 36,5 | 55,1 | 0,8 | 7,6 | 12 | 12 | 35 |
| 47 | 700 | 1,7 | 33,3 | 57,2 | 0,3 | 9,2 | 11 | 12 | 32 |
| 38 | 750 | 1,9 | 39,0 | 48,3 | 3,9 | 7,9 | 18 | 13 | 36 |
| 34 | 750 | 1,3 | 37,1 | 54,3 | 1,4 | 7,2 | 16 | 12 | 35 |
| 46 | 800 | 2,2 | 45,6 | 5,8 | 33,3 | 15,3 | 47 | 11 | 32 |
| 39 | 800 | 1,6 | 41,3 | 41,2 | 8,0 | 9,5 | 24 | 13 | 38 |
| 35 | 800 | 1,1 | 39,2 | 47,0 | 5,0 | 8,8 | 21 | 14 | 36 |
| 50 ¹⁾ | 750 | 1,3 | 52,1 | 38,1 | 1,0 | 8,8 | 14 | 2 | 34 |
| 51 ²⁾ | 750 | 1,3 | 49,7 | 40,3 | 0,2 | 9,8 | 15 | 2 | 35 |
| 52 ³⁾ | 750 | 1,5 | 46,7 | 43,1 | 0,6 | 9,6 | 15 | 4 | 34 |
| 53 ⁴⁾ | 750 | 1,2 | 48,2 | 41,8 | 1,1 | 8,9 | 18 | 4 | 36 |
| 54 ⁵⁾ | 750 | 1,3 | 49,2 | 42,2 | 0,9 | 7,7 | 16 | 4 | 34 |
| 55 ⁶⁾ | 750 | 1,4 | 42,7 | 48,3 | 1,5 | 7,5 | 17 | 7 | 36 |
| 56 ⁷⁾ | 750 | 1,2 | 43,1 | 48,0 | 0,6 | 8,3 | 14 | 6 | 33 |

Примечание: 1), 2) исходная смола фр. 2.
 3), 4), 5) исходная смола фр. 3
 6), 7) исходная смола фр. 4.

(фр. 5) сланцевой смолы

| газа в объем., % | | | | | | Фракционный состав СМОЛЫ в % | | | |
|------------------|----------|----------|----------|-----------------|------------------|---------------------------------|-----------------|------------------|----------------------------------|
| C_2H_6 | C_2H_4 | C_3H_8 | C_3H_6 | C_4 и выше | CO_2+ H_2 | фр. до $95^\circ C$ | фр. $95-125$ | фр. $125-155$ | Остаток выше $155^\circ C$ |
| 16 | 21 | — | 5 | 3 | 1 | 4,3 | 4,6 | 4,4 | 85,6 |
| 16 | 21 | 1 | 11 | 2 | 1 | 6,2 | 4,3 | 4,4 | 84,1 |
| 3 | 23 | 2 | 10 | 4 | 1 | 2,5 | 3,1 | 3,7 | 90,2 |
| 3 | 16 | — | 2 | 4 | 1 | 7,1 | 4,1 | 3,8 | 83,9 |
| 10 | 22 | 1 | 10 | 6 | 1 | 12,9 | 8,3 | 6,5 | 71,4 |
| 11 | 23 | 1 | 11 | 5 | 1 | 5,8 | 3,6 | 3,6 | 85,8 |
| 1 | 15 | — | 1 | 3 | 1 | 6,9 | 3,7 | 3,2 | 84,5 |
| 4 | 18 | — | 3 | 1 | 1 | 4,5 | 4,3 | 4,3 | 86,8 |
| 7 | 20 | — | 8 | 5 | 1 | 4,4 | 4,3 | 4,2 | 86,9 |
| 8 | 22 | 1 | 9 | 4 | 1 | 3,2 | 3,3 | 3,2 | 89,8 |
| 5 | 20 | — | 5 | 1 | 2 | 5,0 | 4,5 | 4,2 | 85,5 |
| 6 | 21 | — | 5 | 3 | 2 | 5,1 | 4,3 | 3,8 | 86,1 |
| — | 7 | — | — | 2 | 1 | | | | |
| 2 | 18 | — | 2 | 1 | 2 | 6,0 | 4,2 | 4,5 | 85,3 |
| 4 | 19 | — | 4 | — | 2 | 5,5 | 3,9 | 4,2 | 86,3 |
| 7 | 29 | 1 | 9 | 3 | 1 | | | | |
| 7 | 29 | 1 | 8 | 2 | 1 | 16,2 | 13,1 | 15,0 | 54,9 |
| 6 | 26 | — | 8 | 6 | 1 | 8,4 | 7,3 | 7,3 | 73,9 |
| 5 | 26 | — | 6 | 4 | 1 | 11,6 | 9,4 | 10,1 | 68,6 |
| 6 | 26 | — | 7 | 6 | 1 | 13,4 | 8,2 | 8,6 | 68,7 |
| 5 | 25 | — | 5 | 4 | 1 | 14,2 | | 6,7 | 77,5 |
| 7 | 28 | — | 8 | 3 | 1 | 6,0 | 5,9 | 7,3 | т 80,8 |

Сводная таблица опытов пиролиза сланцевой смолы

| № опыта | Условия опыта | | Пределы кипения смолы, °С | Выход газа пиролиза, м ³ /т | Выход этилена, кг/т | Выход пропилена, кг/т | Суммарн. выход этилена и пропилена, кг/т | Весовое соотношение этилен пропилен | Выход легких аромат. углевод. кг/т | Количество кокса в % |
|---------|---------------|----------------|---------------------------|--|---------------------|-----------------------|--|-------------------------------------|------------------------------------|----------------------|
| | Темпер. °С | Время контакта | | | | | | | | |
| 3 | 590 | 11,5 | до 150 | 550 | 161 | 88 | 249 | 1,8 | 171 | — |
| 29 | 700 | 2,7 | до 150 | 610 | 201 | 76 | 277 | 2,6 | 203 | 0,4 |
| 15 | 750 | 1,6 | до 150 | 550 | 185 | 79 | 264 | 2,3 | 209 | 0,8 |
| 22 | 800 | 1,2 | но 159 | 620 | 204 | 66 | 270 | 3,1 | 175 | 1,7 |
| 50 | 750 | 1,3 | 150—200 | 490 | 167 | 79 | 246 | 2,1 | 179 | 1,0 |
| 54 | 750 | 1,3 | 200—240 | 510 | 156 | 64 | 220 | 2,4 | 128 | 0,9 |
| 56 | 750 | 1,2 | 240—290 | 420 | 138 | 60 | 198 | 2,3 | 92 | 0,6 |
| 43 | 600 | 4,8 | 290—340 | 420 | 104 | 37 | 141 | 2,8 | 69 | 1,2 |
| 37 | 700 | 2,3 | 290—340 | 380 | 89 | 54 | 143 | 1,7 | 71 | 0,8 |
| 34 | 750 | 1,3 | 290—340 | 410 | 101 | 37 | 138 | 2,8 | 72 | 1,4 |
| 35 | 800 | 1,1 | 290—340 | 470 | 105 | 34 | 139 | 3,1 | 64 | 5,0 |

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Зеленин, С. С. Семенов. Пиролиз средних фракций сланцевой смолы, Труды ВНИИПС, вып. 1, 1948 г. стр. 112.
2. А. В. Кожевников. Получение сульфокатионитов из кокса сланцевой смолы, Труды ВНИИПС, вып. 5, 1956 г., стр. 253.
3. М. Патри, Е. Луцаретта, С. Поль. Производство этилена и пропилена каталитической газификацией тяжелых жидких топлив. IV Международный нефтяной конгресс, том V, стр. 21.
4. M. S. Whitoner, C. M. Alexander, Ind. Eng. Chem. 7, 484 (1915).
5. H. R. Linden. Ind. Eng. Chem., 47, 2467 (1955).
6. M. Gerhold. Erdöl und Kohle, 9, 24 (1956).
7. M. Gerhold. Erdöl und Kohle, 9, 93 (1956).
8. Fr. Leithe. Erdöl und Kohle, 8, 546, 625 (1955).
9. А. К. Жамов, Я. М. Паушкин. Переработка нефти, Гос. науч. изд.
10. Ю. Лилле, Труды ТПИ 153, 115 (1958).

А. Я. Аарна, Ю. Э. Лилле

ПИРОЛИЗ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

(Сообщение 2)

Влияние различных катализаторов

В первом сообщении по пиролизу сланцевой смолы мы проводили результаты термического пиролиза [1]. В настоящей статье приводятся данные о влиянии различных катализаторов при пиролизе сланцевой смолы.

При практическом проведении пиролиза возникает необходимость использования различных контактных материалов [2]. Выбор контакта зависит от характера смолы и цели проведения процесса. Отличается каталитическое влияние окисей элементов второй, третьей и четвертой групп [3]. Влияние катализаторов при пиролизе сланцевой смолы в целях получения непредельных углеводородных газов до сих пор не исследовалось. В. А. Жуков [4] исследовал пиролиз паро-газовой смеси полукоксования сланца на сланцевом коксе и на инертной керамической насадке при продолжительных временах контакта. Эти опыты были проведены для получения бытового газа.

Для выбора катализаторов пиролиза отсутствуют теоретические основы. Поэтому для выбора катализатора необходимо проведение массовых опытов.

Экспериментальная часть

Для опытов использовали фракцию сланцевой смолы 150—250°C с удельным весом при 15°C 0,833. Схема аппаратуры показана на рис. 1. Аналогичная аппаратура использовалась для определения выхода газа при газификации минеральных масел [5].

В кварцевую трубу (1) с диаметром 21 мм были помещены следующие материалы по отдельным слоям: силикагель АСК с содержанием влаги 11% и крупностью зерен 0,25 мм в длине 42 мм (слой V), 10 мм асбеста (слой IV), 25 мм измельченного кварца, который был пропитан смолой 1,562 г (слой III), 70 мм катализатора (слой II) и 8 мм асбеста (слой I).

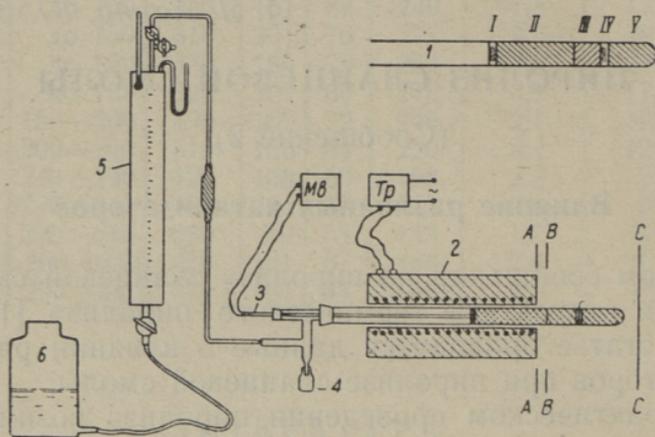


Рис. 1. Схема аппаратуры пиролиза сланцевой смолы.

Подвижная электропечь (2) в положении А нагревает слой катализатора до необходимой температуры. Затем электропечь передвигают в положение В и через 5 мин. в положение С. Смола испаряется на кварце и пары смолы проходят через слой катализатора. Водяной пар, который образуется при нагревании влажного силикагеля, облегчает испарение фракции смолы. Газ анализировали методом газовой хроматографии [6]. Для проведения опытов были приготовлены следующие катализаторы.

1. Кварцевый песок. Были выделены фракции 0,5—1,0, 1,0—2,0 и 2,0—3,0 мм. Песок обрабатывали разбавленной соляной кислотой на водяной бане в течение 2 часов.

2. Окись железа. Остаток огарки колчедана смешивали жидким стеклом. Полученный материал после сушки измельчили и выделили фракцию 1,0—3,0 мм.

3. Медь. Металлическая медь была получена при восстановлении окиси меди водородом.

Каталитический пиролиз сланцевой смолы

| № | Катализатор | Темпе- ратура опыта в °С | Выход газа, мл/г | Состав газа в % | | | | | | | | |
|----|--|-----------------------------------|------------------------|-----------------|----|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------|-----------------|
| | | | | H ₂ | CO | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₂ H ₄ | C ₂ H ₈ | C ₃ H ₆ | C ₄ и выше | CO ₂ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| 1 | Песок 0,5 — 1,0 мм . . . | 695 | 400 | 15 | 4 | 28 | 8 | 28 | — | 12 | — | 5 |
| 2 | Песок 1,0 — 2,0 мм . . . | 765 | 495 | 15 | 3 | 29 | 7 | 31 | 1 | 12 | — | 2 |
| 3 | Кварц 1 — 2 мм . . . | 695 | 368 | 14 | 2 | 27 | 7 | 30 | — | 13 | — | 7 |
| 4 | Кварц 1 — 2 мм . . . | 765 | 503 | 14 | 3 | 28 | 6 | 32 | — | 10 | — | 6 |
| 5 | Фарфор 1—2 мм . . . | 720 | 424 | 13 | 3 | 27 | 8 | 30 | — | 11 | — | 8 |
| 6 | Продукт огарки колче- дана 1 — 3 мм | 690 | 370 | 9 | 2 | 28 | 8 | 29 | 1 | 11 | — | 12 |
| 7 | Медь мет. 1 — 3 мм | 710 | 438 | 18 | 2 | 27 | 7 | 26 | — | 11 | — | 9 |
| 8 | Железо мет. 1—3 мм . . . | 700 | 456 | 20 | 3 | 23 | 8 | 27 | — | 10 | — | 9 |
| 9 | Жароупорная сталь 1—3 мм | 690 | 442 | 16 | 2 | 9 | 6 | 24 | — | 11 | 4 | 18 |
| 10 | Алюмосиликат I . . . | 695 | 315 | 18 | 1 | 31 | 7 | 20 | — | 14 | — | 9 |
| 11 | Алюмосиликат II | 690 | 450 | 17 | 1 | 30 | 7 | 19 | — | 14 | — | 11 |
| 12 | Сланцевая зола . . . | 695 | 410 | 20 | 2 | 23 | 9 | 28 | — | 11 | — | 7 |
| 13 | Сланцевая зола . . . | 690 | 434 | 23 | 2 | 21 | 7 | 26 | — | 10 | — | 11 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|----|--|-----|-----|----|---|----|----|----|----|----|----|----|
| 14 | Шамот | 690 | 379 | 22 | 2 | 34 | 11 | 21 | 1 | 9 | | — |
| 15 | Глина неакт. | 690 | 524 | 35 | 2 | 21 | 6 | 19 | — | 8 | 9 | |
| 16 | Глина неакт. | 740 | 604 | 33 | 2 | 24 | 5 | 23 | 1 | 7 | 5 | |
| 17 | Акт. глина | 695 | 513 | 41 | 2 | 20 | 6 | 18 | 1 | 8 | 4 | |
| 18 | Акт. глина | 650 | 354 | 39 | 1 | 20 | 7 | 18 | — | 7 | 8 | |
| 19 | Al_2O_3 осажденная на акт. глину | 720 | 511 | 35 | 3 | 22 | 6 | 20 | — | 9 | 5 | |
| 20 | MgO осажденная на акт. глину | 700 | 485 | 31 | 3 | 20 | 6 | 21 | — | 8 | 6 | 5 |
| 21 | CaO осажденная на акт. глину | 715 | 495 | 25 | 2 | 25 | 8 | 25 | — | 10 | 5 | |
| 22 | MgO | 690 | 628 | 50 | 2 | 18 | 6 | 12 | 1 | 5 | 2 | |
| 23 | $MgO + Al_2O_3$ (50% + 50%) | 690 | 614 | 41 | 2 | 21 | 5 | 17 | — | 7 | 7 | |
| 24 | MgO | 640 | 372 | 35 | 1 | 26 | 8 | 19 | 1 | 6 | 4 | |
| 25 | $CaO + Al_2O_3$ осажденные на MgO | 695 | 754 | 47 | 3 | 18 | 4 | 13 | — | 5 | 9 | |
| 26 | MgO + сланцевая зола (10% + 90%) | 690 | 430 | 30 | 3 | 22 | 6 | 25 | — | 9 | 5 | |
| 27 | MgO + сланцевая зола (57% + 43%) | 690 | 586 | 43 | 2 | 18 | 7 | 17 | — | 7 | 6 | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|----|--|-----|------|----|----|----|---|----|----|----|----|----|
| 28 | MgO + шамот (50% + 50%) | 690 | 490 | 34 | 2 | 26 | 7 | 19 | 1 | 7 | 4 | |
| 29 | Ni осажденный на MgO (44%) | 700 | 1650 | 65 | 15 | 14 | — | 2 | — | — | — | 4 |
| 30 | Ni осажденный на MgO (<44%) | 630 | 668 | 78 | 6 | 7 | 1 | 3 | — | 1 | — | 4 |
| 31 | Ni осажденный на MgO (<44%) | 685 | 1070 | 71 | 7 | 8 | 8 | 4 | — | 2 | 1 | 5 |
| 32 | Ni осажденный на MgO (<44%) | 765 | 1650 | 61 | 16 | 7 | 1 | 5 | — | 2 | — | 8 |
| 33 | MgO + SiO ₂ + TiO ₂ (атомное отн. 2:2:1) | 690 | 452 | 32 | 2 | 28 | 7 | 21 | — | 8 | — | 2 |
| 34 | MgO + SiO ₂ (атомное отн. 1:1) | 695 | 482 | 30 | 2 | 26 | 8 | 21 | 1 | 9 | — | 3 |
| 35 | Шамот + TiO ₂ (50% + 50%) | 690 | 386 | 25 | 2 | 30 | 8 | 22 | — | 8 | — | 5 |
| 36 | Смоляной кокс 1—3 мм | 695 | 578 | 35 | 3 | 24 | 5 | 20 | — | 9 | 2 | 2 |
| 37 | Акт. уголь 1—2 мм | 700 | 920 | 69 | 2 | 12 | 2 | 2 | — | 2 | 2 | 9 |
| 38 | Акт. уголь 1—2 мм | 650 | 766 | 67 | 2 | 10 | 3 | 2 | 1 | 2 | 2 | 11 |
| 39 | Силликогель ШСМ 2—3 мм | 690 | 438 | 35 | 2 | 24 | 7 | 16 | 1 | 9 | — | 6 |

4. В дальнейшем были использованы следующие катализаторы: зола, сланца, куски шамотного кирпича, активированная и неактивированная глины, окись магния, смесь окисей магния и алюминия, окись титана на носителе и в смеси с другими окисями. Из всех указанных материалов были изготовлены таблетки диаметром 4 мм и высотой 2 мм.

5. Алюмосиликатный катализатор был приготовлен по Х. Гайеру [7] и В. М. Грязнову [8] с пропитанием силикагеля [3,5] и [12] растворами сернокислого алюминия.

6. При некоторых опытах был использован кокс пиролиза смолы. Кокс обрабатывался кипящим бензолом в течение одного часа, высушивался и выделялась фракция 1—3 мм.

Результаты опытов пиролиза приводятся в таблице 1.

Как вытекает из приведенных данных, наиболее богатый газ по содержанию непредельных углеводородов был получен использованием в качестве катализаторов песка, кварца, фарфора и продукта огарки колчедана. На кварце был получен газ 503 мл/г с содержанием 32% этилена и 10% пропилена. При термическом пиролизе, без контактного материала, выход этих газов был соответственно 27% и 7%. Нам кажется, что катализатор действует как контактный материал с большой поверхностью. Различные по химическому составу материалы давали одинаковый эффект. Медь и железо дают несколько заниженный выход этилена и пропилена, а жароупорная сталь способствует образованию углекислого газа. Алюмосиликатные катализаторы снижают соотношения этилена к пропилену, но суммарный выход этих компонентов однако ниже. Типичный огнеупорный материал — шамот, снижает выход этилена примерно на 30%.

С точки зрения производства олефинов, совершенно непригодными оказываются глины. Глины имеют очень высокое дегидрирующее действие. Примесь окиси кальция снижает дегидрирующее действие глины, так как она связывает каталитический активный водородный ион [9].

А. К. Жомов и Я. М. Поушкин [10] при исследовании пиролиз дистиллятов нефти пришли к выводу, что лучшим катализатором является смесь окиси магния и шамота в соотношении 1:1. По данным наших опытов окись магния оказывается совершенно непригодной, так как она имеет

высокое дегидрирующее действие. Дегидрирующее действие окиси магния отличает и А. Н. Саханен [11]. Дегидрирующими катализаторами являются также окись магния и кремния и окиси магния, кремния и титана.

Никель известен как дегидрирующий катализатор [12]. Он способствует разложению углеводородов на элементы [13]. Наши опыты подтверждают эти результаты. Был получен газ с очень высоким содержанием водорода. Практически весь водород получен в виде газа, смолы почти не образовалось.

Активизированный уголь известен как дегидрирующий катализатор [11]. В наших опытах наблюдалось также сильное дегидрирующее действие кокса смолы. Отсюда вытекает интересный вывод. Образовавшийся при пиролизе смолы кокс способствует дальнейшему автокаталитическому образованию кокса и сильному дегидрированию смолы с образованием водорода. Этим и объясняется прогрессирующее образование кокса при пиролизе смолы.

Выводы

1. В настоящей работе исследовалось влияние различных катализаторов при пиролизе сланцевой смолы.
2. Выявилось, что для получения высокого выхода этилена и пропилена наиболее подходящими катализаторами являются кварц и фарфор.
3. Было показано, что кокс сланцевой смолы оказывает сильное дегидрирующее действие и что образование кокса смолы способствует автокаталитическому разложению сланцевой смолы с прогрессирующим образованием кокса.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Аарна, К. Э. Лилле, см. настоя. сборник стр. 65.
2. M. Gerhold. Erdöl u. Kohle, 9, 765 (1956).
3. M. Gerhold. Erdöl u. Kohle, 9, 93 (1956).
4. В. А. Жуков. Исследование процесса пиролиза парогазовых продуктов полукоксования сланца на огнеупорной насадке, Труды ВНИИПС, вып. 4, 1955 г. стр. 100.
5. G. Schubert. Erdöl u. Kohle, II, 159 (1958).
6. O. Lille. Gaasikiomatograafia rakendamisest kõrgetemperatuursete põlevkivigaaside analüüsil, TPI Toimetised N 153, lk. 115, 1958.

7. Gayer. Ind. Eng. Chem., 26, 1122 (1933).
8. В. М. Грязнов, В. В. Коробов ДАН СССР, 48, 36 (1945).
9. Ch. L. Thomas jr. Ind. Eng. Chem., 42, 866 (1950).
10. А. К. Жомов, Я. М. Паушкин. Изв. высших учебных заведений. Нефть и газ, № 11, 85 (1958).
11. А. N. Sachanen. Conversion of Petroleum, New-York, 1948, lk. 8.
12. А. В. Фрост. Труды по кинетике и катализу, Москва, 1956.
13. А. N. Sachanen. Conversion of Petroleum, New-York, 1948, lk. 18.

Х. Т. Раудсепп, Л. С. Трапидо

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ НИЗКОПРОЦЕНТНЫМИ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ МЕТАНОЛА ИЗ ФРАКЦИИ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Из всех групп соединений, содержащихся в сланцевой смоле, фенольные соединения наиболее легко выделить в чистом виде. Однако, до сих пор находит промышленное применение только фракции сланцевых фенолов, выкипающих до 240—260°C, а также сланцевые фенолы, извлекаемые из подсмольной воды.

Предложенные многими исследователями схемы и методы использования высших фракций фенолов сланцевой смолы не давали положительных результатов, ибо авторам не был известен и в достаточной мере учтен сложный химический состав высших фракций фенолов сланцевой смолы.

Проведенные в Таллинском политехническом институте исследовательские работы [1, 2] показали, что высшие фракции фенолов сланцевой смолы содержат в большом количестве двухатомные фенолы, нафтолы и фенолы с гетероциклическими кольцами. Такой сложный химический состав суммарных фенолов сланцевой смолы дает объяснение всем неудачным попыткам получить качественные продукты поликонденсации на базе высших фракций фенолов сланцевой смолы без предварительного разделения последних на фракции с содержанием в них однотипных групп фенолов. Промышленное применение высших фракций фенолов станет реальным только при условии предварительного разделения этих фракций на одно- и двухатомные фенолы. При этом, как это уже показано в ряде работ [3, 4], выделенные двухатомные или одно-

атомные фенолы сланцевой смолы вполне пригодны для получения продуктов поликонденсации.

В нашей предыдущей работе [5] мы показали возможность выделения двухатомных фенолов из фракции фенолов сланцевой смолы низкопроцентными водными растворами метанола. В настоящей работе мы приводим данные о применении этого метода для выделения двухатомных фенолов непосредственно из смолы. В литературе имеется много данных о применении метанола для выделения фенолов из фракции смол. Исследован также процесс выделения фенолов метанолом из фракции дизельного топлива сланцевой смолы [9]. Но при этом использовались 70—90 %-ные растворы метанола [8, 10, 11, 12, 13, 14, 15], которые выделяют все фенолы.

Наши опыты [5] показали большую селективность низкопроцентных растворов метанола (25—35%) при выделении двухатомных фенолов из суммарных фенолов. Можно полагать, что при выделении двухатомных фенолов из фракции смол селективность еще возрастает. С другой стороны необходимо учесть, что при выделении двухатомных фенолов из фракции смол вместе с двухатомными фенолами извлекаются первые члены гомологического ряда фенолов (фенол, крезолы). Эти фенолы однако легко отделяются от двухатомных перегонкой.

Экспериментальная часть

Опыты экстракции проводились со смесью фракции печного бензина и легкого масла туннельных печей комбината «Кивийыли». Отдельные компоненты смеси были подобраны в таком весовом соотношении, в каком их получают на комбинате при конденсации парогазовой смеси туннельных печей.

В исходном масле, а также во всех рафинатах и остатках от экстракции определяли содержание ОН группы по методу ацетилирования [16, 17]; СООН группы определяли кондуктометрическим титрованием [18] в спиртово-бензоловой среде со спиртовым раствором диэтиламина [19]. Точки эквивалентности определяли расчетным методом [20]. Средний молекулярный вес определяли криоскопическим методом [21].

В таблице 1 приводятся основные данные техно-химической характеристики исходной фракции смолы.

Техно-химическая характеристика исходного масла
(смесь печного бензина и легкого масла)

| Наименование показателя | Найдено |
|---------------------------------|---------|
| Удельный вес | 0,8597 |
| Показатель преломления | 1,4750 |
| Содержание <i>-ОН</i> в % | 1,74 |
| Содержание <i>СООН</i> в мэкв/г | 0,035 |
| Фракционный состав: | |
| начало кипения | 76°С |
| до 100°С выкипает % (объем) | 7,0 |
| " 150°С " | 32,5 |
| " 200°С " | 57,0 |
| " 250°С " | 78,0 |
| " 300°С " | 93,0 |
| Конец кипения 337°С | 97,5 |
| Остаток в колбе в мл | 2,0 |

Опыты экстракции проводились в делительных воронках емкостью в один и два литра при температуре 20°С. Смесь исходного масла с водно-метаноловым раствором перемешивалась механическим взбалтыванием, для достижения равновесия фаз, в течение 60 мин., после чего делительные воронки держали в термостате при 20° до расслоения фаз. После разделения фаз отгоняли растворитель из экстракта на глицериновой бане при температуре 130°С. Окончательную сушку остатка от экстракта (фенолы) проводили в вакууме при остаточном давлении 30 мм рт. ст. при температуре 100°С в атмосфере углекислого газа. В дальнейшем назван остаток метанолового экстракта «экстрактом», а остаток от экстракции, т. е. масляную фазу «рафинатом». Пробы рафината, предназначенные для анализа, промывали дистиллированной водой для удаления метанола. После удаления воды и осушения проб определяли в них, а также в «экстрактах», содержание —ОН группы, средний молекулярный вес.

Для выяснения вопроса подбора соотношения между количеством масла и количеством растворителя производились опыты, результаты которых приведены в таблице 2.

Как показывают результаты опытов, применение 25% водно-метанолового раствора дает экстракты с высоким содержанием двухатомных фенолов (рис. 1). Правда, по

Экстракция смеси печного бензина и легкого масла 25% и 35% водно-метаноловым раствором

| № | Концентр. метанола в сольвенте, % | Соотношение масло: соль-вент | К-во "экстракта" в пересчете на исходн. масло в % | К-во "экстракта" в метаноловой фазе в % | Содерж.-ОН в "экстракте" в % | Средн. молекул. вес "экстракта" М | —ОН экв | |
|---|-----------------------------------|------------------------------|---|---|------------------------------|-----------------------------------|---------|---------------|
| | | | | | | | М | в "экстракте" |
| 1 | 25 | 1:0,1 | 0,27 | 2,9 | 21,20 | 153 | 1,90 | |
| 2 | 25 | 1:0,2 | 0,41 | 2,2 | 21,30 | 148 | 1,82 | |
| 3 | 25 | 1:0,4 | 0,72 | 1,8 | 21,30 | 145 | 1,81 | |
| 4 | 35 | 1:0,2 | 0,63 | 3,3 | 20,05 | 148 | 1,75 | |
| 5 | 35 | 1:0,4 | 0,83 | 2,1 | 20,25 | 145 | 1,72 | |
| 6 | 35 | 1:1, | 1,54 | 1,5 | 20,60 | 142 | 1,72 | |

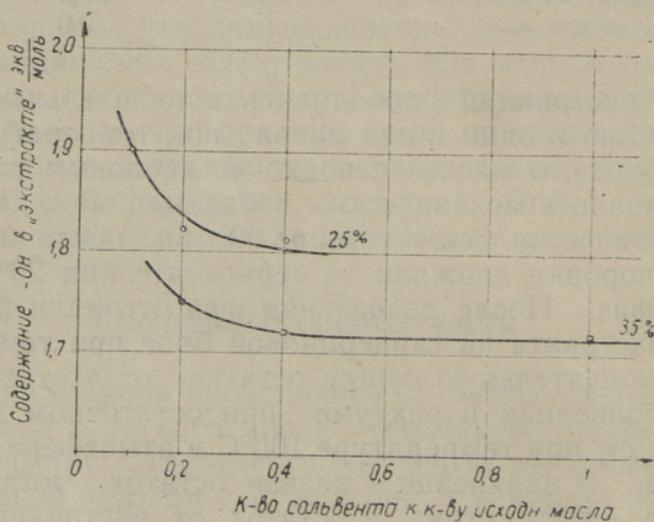


Рис. 1. Зависимость содержания —ОН в «экстрактах» от количества и концентрации водно-метанолового раствора.

выходу экстракта 35% водно-метаноловый раствор дает лучшие результаты (рис. 2). Однако степень чистоты экстракта, т. е. содержание в них двухатомных фенолов, ниже. Увеличивая количество растворителя увеличивается выход экстракта; при этом содержание двухатомных фенолов значительно не уменьшается. Из этого можно заключить, что оптимальным соотношением сольвента к маслу будет очевидно 1:1 или больше.

В дальнейшем проводились опыты экстракции при соотношениях масло-растворитель 1:0,75, 1:1,5 и 1:2,25. Главной целью этих опытов было найти оптимальные условия для одноступенчатой перекрестной экстракции, как в отношении концентрации метанола в водно-метаноловых растворах, так и по отношению масла к растворителю. Что касается

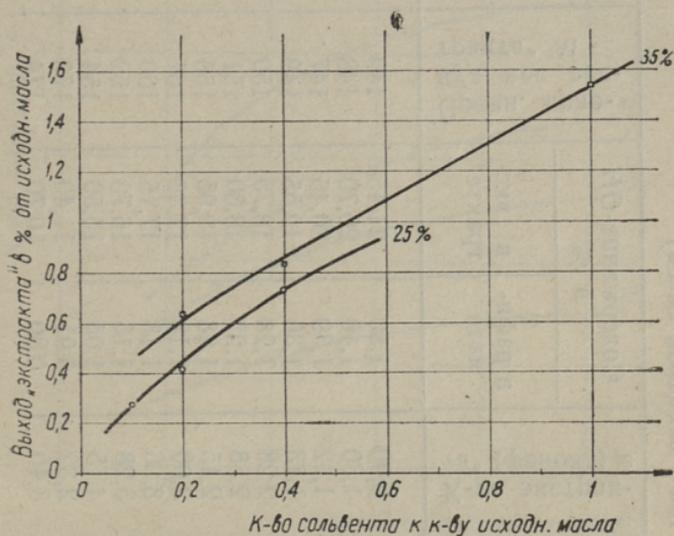


Рис. 2. Зависимость выхода «экстракта» от количества и концентрации водно-метанолового раствора.

содержания двухатомных фенолов в экстрактах, то содержания их в пределах 75—80% вполне достаточно, так как одноатомные фенолы, выделенные низкопроцентным метаноловодным раствором, относятся в основном к первым членам гомологического ряда, которые легко отделяются от двухатомных фенолов при перегонке.

Результаты опытов экстрагирования непосредственно смеси печного бензина и легкого масла низкопроцентными водно-метаноловыми растворами приведены в таблице 3.

Результаты опытов экстракции смеси печного бензина и легкого масла с низкопроцентными водно-метаноловыми растворами позволяют сделать следующие выводы. С повышением концентрации метанола в его водном растворе от 25% до 55% наблюдается сильное возрастание выхода экстракта (фенолов) (Рис. 3). С увеличением количества растворителя увеличивается количество выделенных фенолов (экстракта).

Экстрагирование смеси печного бензина и легкого масла низкопроцентными водно-метаноловыми растворами
(в пересчете на 100 г исходной смеси)

| № опыта | Количество исход. смеси, г | Концентр. ме- танола в рас- творах, % | Соотношение масло: соль- вент | Количество рафината | К-во фазы "экстракта", г | К-во экстрак- та* (фенола), г | Содержание-ОН в % | | Средн. моле- кул. вес экс- тракта* М | —ОН в экв. на 1 моль. в экстрактах* | Экстрагир. к-во —ОН % от исходного |
|---------|-------------------------------|---|-------------------------------------|------------------------|-----------------------------|----------------------------------|----------------------|-------------------|--|---|--|
| | | | | | | | в рафи- нате | в экс- тракте* | | | |
| 1 | 100 | 25 | 1:0,75 | 100,0 | 74,8 | 0,90 | 1,50 | 21,45 | 149 | 1,89 | 11,12 |
| 2 | 100 | 25 | 1:1,5 | 99,5 | 150,7 | 1,30 | 1,40 | 20,70 | 148 | 1,80 | 15,9 |
| 3 | 100 | 25 | 1:2,25 | 98,7 | 226,3 | 1,42 | 1,39 | 20,45 | 147 | 1,77 | 17,1 |
| 4 | 100 | 35 | 1:0,75 | 99,8 | 75,2 | 1,73 | 1,36 | 19,55 | 149 | 1,73 | 20,0 |
| 5 | 100 | 35 | 1:1,5 | 98,7 | 151,5 | 2,28 | 1,28 | 18,75 | 150 | 1,66 | 25,9 |
| 6 | 100 | 35 | 1:2,25 | 97,3 | 227,8 | 2,58 | 1,22 | 18,30 | 151 | 1,62 | 27,6 |
| 7 | 100 | 45 | 1:0,75 | 99,4 | 75,6 | 2,15 | 1,28 | 18,95 | 156 | 1,74 | 24,1 |
| 8 | 100 | 45 | 1:1,5 | 98,0 | 152,2 | 3,00 | 1,18 | 17,30 | 161 | 1,64 | 30,5 |
| 9 | 100 | 45 | 1:2,25 | 96,7 | 228,2 | 3,26 | 1,13 | 17,15 | 160 | 1,62 | 32,9 |
| 10 | 100 | 54 | 1:0,75 | 98,2 | 77,0 | 3,28 | 1,16 | 16,70 | 152 | 1,49 | 32,4 |
| 11 | 100 | 55 | 1:1,5 | 96,1 | 153,8 | 4,15 | 1,05 | 15,50 | 154 | 1,41 | 38,0 |
| 12*) | 100 | 65 | 1:0,75 | 97,7 | 77,3 | 2,32 | 0,91 | 11,40 | 173 | 1,16 | 15,2 |
| 13*) | 100 | 65 | 1:1,5 | 91,8 | 155,2 | 3,40 | 0,80 | 10,70 | 174 | 1,09 | 21,0 |

Примечание: Для опытов 12 и 13 служила исходным маслом смесь из равных частей рафинатов опытов 8 и 9.

Одновременно с повышением выхода экстракта снижается содержание гидроксильной группы в экстрактах (Рис. 4 и 5). Такое снижение гидроксильной группы объясняется тем, что в экстрактах постепенно увеличивается

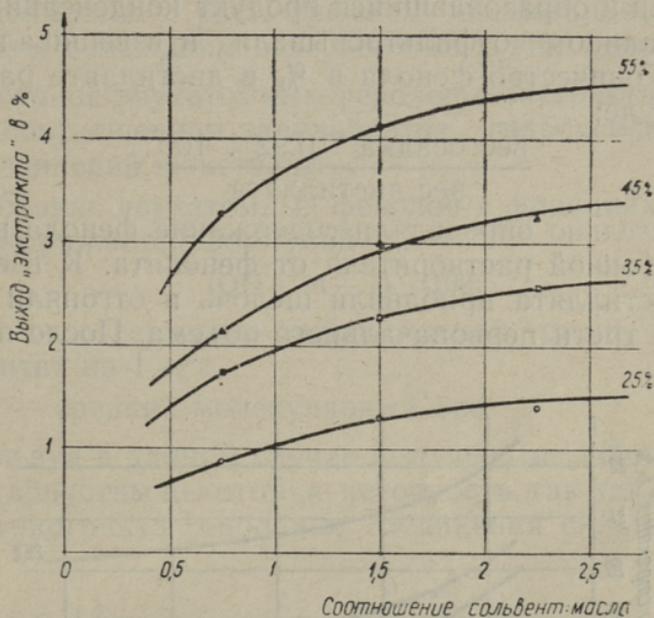


Рис. 3. Зависимость выхода «экстракта» от количества и концентрации водно-метанолового раствора.

содержание одноатомных фенолов и очевидно и некоторого количества нейтрального масла. Особенно резкое падение процентного содержания гидроксильной группы в экстрактах наблюдается при 55% водно-метаноловых растворах; при этом с увеличением количества растворителя выход экстракта увеличивается сильнее, чем при применении 25%- и 35%-ного водно-метанолового раствора. Это указывает на то, что селективность 55%-ного водно-метанолового раствора по отношению к выделению двухатомных фенолов сильно снизилась. Можно сказать, что 55%-ный водно-метаноловый раствор хорошо растворяет и двух- и одноатомные фенолы, а также до некоторой степени и нейтральные масла.

Что касается выхода экстрактов, то приведенные данные занижены. При отгоне растворителя с экстрактов отгоняется вместе с парами воды и метанола и некоторое

количество фенолов. Содержание фенолов в дистиллятах после отгонки растворителя с экстрактов определяли двумя способами. К взвешенной части дистиллята прибавляли после подкисления НСl'ом формалин. Пробу нагревали и образовавшийся продукт конденсации фенола с формалином отфильтровывали и взвешивали после сушки. Количество фенола в % в дистилляте рассчитали по формуле:

$$\frac{\text{вес осадка} \cdot 0,92 \cdot 100}{\text{вес дистиллята}}$$

Параллельно определяли содержание фенола в дистиллятах отгонкой растворителя от фенолята. К взвешенной части дистиллята прибавили щелочь и отгоняли метанол до одной трети первоначального объема. После подкисле-

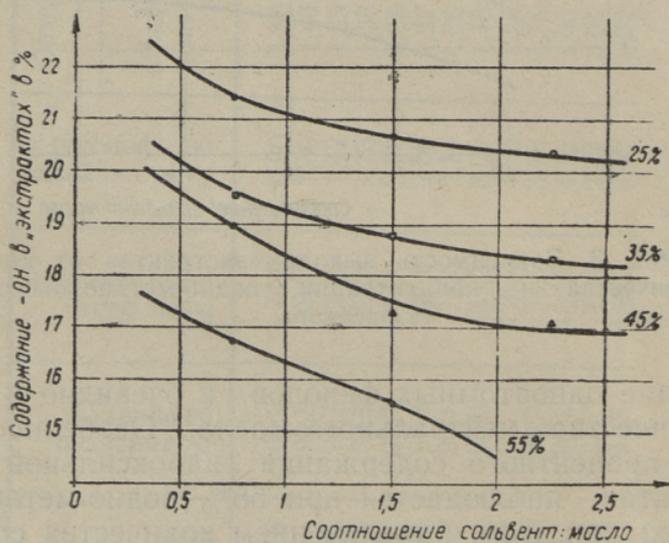


Рис. 4. Зависимость содержания —ОН в «экстрактах» от концентрации и количества водно-метанолового раствора.

ния раствора расчетным количеством соляной кислоты экстрагировали фенол эфиром. Эфирную вытяжку промыли малым количеством дистиллированной воды, отгоняли эфир, а оставшийся фенол определяли весовым способом. Результаты этих определений сошлись удовлетворительно.

Результаты определения фенола в дистиллятах показали, что при отгонке растворителя из фазы экстракта в

дистиллят переходит фенол примерно 0,15—0,20% от веса дистиллята, что составляет 0,13—0,30% от веса исходной смеси печного бензина и легкого масла. При этом, как и следовало ожидать, большее количество фенолов отгоняется совместно с растворителем из метаноловой фазы экстракции с меньшим содержанием в них фенолов.

Содержание двухатомных фенолов в экстрактах определялось соотношением эквивалентов гидроксила на один моль соединений в экстракте.

Содержание двухатомных фенолов в фракциях в молярных % выражается формулой

$$(OH \cdot M - 1) \cdot 100,$$

где: OH — содержание гидроксильной группы в эквивалентах на 1 г.

M — средний молекулярный вес.

Используя в данном случае полученные цифровые данные, мы допустим некоторую неточность, так как входящие в состав экстракта фенольные соединения сильно отлича-

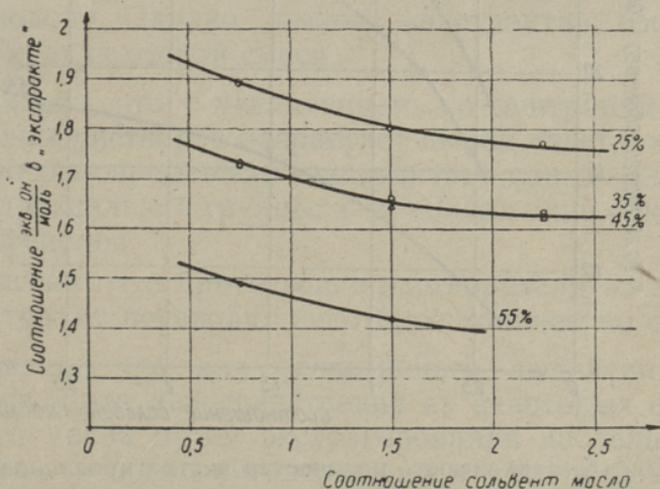


Рис. 5. Зависимость содержания двухатомных фенолов в «экстрактах» от количества и концентрации водно-метанолового раствора.

ются по молекулярному весу. Тем не менее они дают достаточно точную характеристику содержания одно- и двухатомных фенолов в экстрактах. Приведенные в таблице 3 и на рис. 5 цифровые данные соотношения по-

этому с достаточной точностью отражают степень чистоты полученных «экстрактов», т. е. содержание в них двухатомных фенолов. Как видно из данных опытов, «экстракты», полученные экстрагированием исходной фракции масла 25%-ными воднометаноловыми растворами, содержат до 90% двухатомных фенолов. Но общий выход «экстрактов» при этом сравнительно невысокий. Количество гидроксила, выделенного путем экстрагирования смеси водно-метаноловыми растворами разных концентраций, колеблется от 11,2% до 38% (Рис. 6). Принимая во вни-

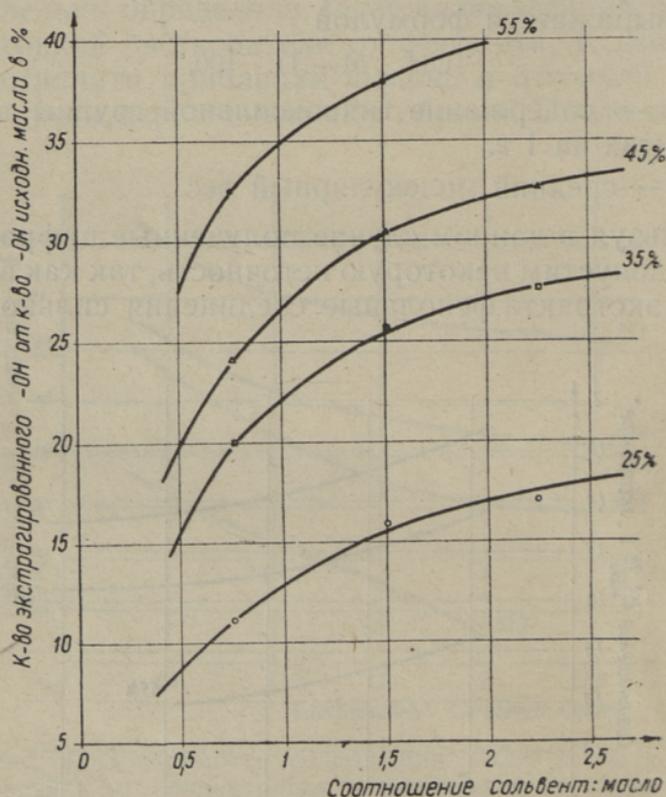


Рис. 6. Зависимость количества экстрагированного —ОН от концентрации и количества водно-метанолового раствора.

мание сравнительно высокое содержание двухатомных фенолов в «экстрактах», можно, применяя для экстракции 45% водно-метаноловый раствор, удалить около одной трети всего фенольного гидроксила, при этом в основном в виде двухатомных фенолов. Такой результат получен

одноступенчатой перекрестной экстракцией. Увеличением числа ступеней экстракции представится возможным увеличить степень выделения двухатомных фенолов, сохраняя при этом достаточно высокую концентрацию в «экстракте».

Результаты проведенных опытов показывают, что имеется реальная возможность селективно выделить двухатомные фенолы непосредственно из сланцевого масла экстрагированием их низкопроцентными водно-метаноловыми растворами.

Выводы

1. Показана возможность выделения двухатомных фенолов непосредственно из фракции сланцевого масла (смесь печного бензина и легкого масла) путем экстрагирования низкопроцентными водно-метаноловыми растворами.

2. Показано, что при одноступенчатом экстрагировании исходной смеси 25%-м водно-метаноловым раствором получают «экстракты» с высоким содержанием двухатомных фенолов. Однако выход «экстракта» составляет 0,9—1,42% от исходной смеси.

3. Показано, что с увеличением концентрации водно-метаноловых растворов возрастает выход «экстракта» (до 4,15%), но одновременно в «экстрактах» снижается содержание гидроксильной группы, т. е. содержание в них двухатомных фенолов.

4. Показано, что при отгонке растворителя из экстрактов в дистиллят переходит некоторое количество фенолов.

5. Показано, что для селективного выделения двухатомных фенолов непосредственно из некоторых фракций сланцевого масла путем экстрагирования последних низкопроцентными водно-метаноловыми растворами концентрация метанола в последних не должна превышать 45%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Т. Раудсепп. Труды Таллинского политехнического института, Серия А, № 63, выпуск II, 1955, стр. 90.
2. Х. Т. Раудсепп. «О фенолах сланцевой смолы», Сборник АН ЭССР «Горючие сланцы», вып. 2, Таллин, 1956, стр. 107.

3. Э. К. Пийроя. «Исследование реакции поликонденсации некоторых двухатомных фенолов», Автореферат диссертации, Таллинский политехнический институт, 1958 г.
4. В. А. Риккен. Сборник АН ЭССР «Горючие сланцы», вып. 2, 1956, стр. 203.
5. Х. Т. Раудсепп, Л. С. Трапидо. Труды Таллинского политехнического института, Серия А, № 153, 1958, стр. 36.
6. Х. Т. Раудсепп. Труды Таллинского политехнического института, Серия А, № 73, Таллин, 1956, стр. 144.
7. И. И. Зеленин, Е. А. Антропьянская, Е. Б. Калашникова. Труды Всесоюзного научно-исследовательского института по переработке сланцев (ВНИИПС), вып. 5, Ленинград, 1959, стр. 272.
8. Г. Н. Безрадетский и А. В. Мазов. Труды ВНИИП, вып. IV, 1952, стр. 195.
9. Г. И. Гарновская. Труды ВНИИПС, выпуск 4, Ленинград 1955, стр. 199.
10. D. R. P. 744284 1952 (С. 1953, 771); Belg. P. 447905, 1942 (С. А. 39, 1415 (1945.))
11. Belg. P. 451027 1943 (С. А. 41,7711a (1947) D. R. P. 893700, 1953 (С. 1954. 927)
12. J. P. Postlethweite, H. F. Bondy. A. P. 2666796, 1954 (С. А. 48, 5470 с (1958)).
13. B. Neuworth, V. Hofmann, T. E. Kelly. Ind. Eng. Chem. 43, 1689 (1951).
14. A. Dierichs. Chem. Tech. 2, 79 (1950).
15. A. Dierichs, R. Kubička. «Phenole und Basen» Akademie Verlag, Berlin, 1958.
16. H. Meyer. Analyse u. Konstitutionsermittlung org. Verb. 1916, 337.
17. C. W. Dervalт and R. A. Clenn, Analytical Chemistry, 24, 1789 (1952).
18. Weiner, R., Koller L., Z. anal. Chem. 136, 241 (1952).
19. Шанти Р. Палит, «Неводное титрование», ГХИ, Москва, 1958, 116.
20. E. Greenwald. Anal. Chem., 28, 1112 (1956)
21. В. Я. Михкельсон. ЖАХ, 9,22 (1954).

Х. Т. Раудсепп и Э. К. Пийроя

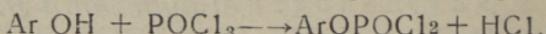
ПОЛИЭФИРНЫЕ ЛАКОВЫЕ СМОЛЫ ИЗ ФЕНОЛОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Фенолы сланцевой смолы до сих пор находят применение в производстве новолачных фенолформальдегидных смол, используемых для производства спиртовых лаков. Многочисленные исследования, проведенные различными исследователями, [1] показали малую атмосфероустойчивость лаков и красок, изготовленных на базе фенолов сланцевой смолы. Неоднородность сланцевых фенолов, высокое содержание двухатомных фенолов делают синтетические смолы, полученные на базе фенолов сланцевой смолы по отношению к атмосферным воздействиям малоустойчивыми. Поэтому лаковые смолы из фенолов сланцевой смолы находят в настоящее время весьма ограниченное применение. Тем не менее, богатая сырьевая база в виде фенолов сланцевой смолы представляет большой интерес для химической промышленности как сырье для производства лаковых смол.

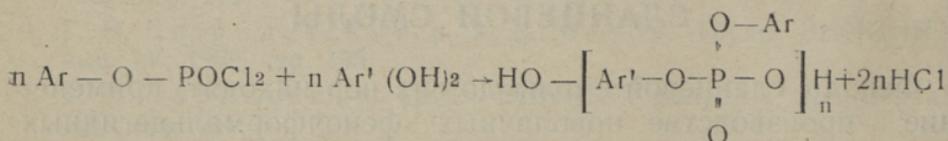
Как показали исследования, одной из причин малой устойчивости фенолформальдегидных лаковых смол к атмосферным воздействиям является содержание в них гидроксильной группы. Общеизвестно, что фенолы и в особенности некоторые двухатомные фенолы легко подвергаются окислению. Но мы знаем, что простые или сложные эфиры фенолов к процессам автоокисления вполне устойчивы. Работы Х. Ценфтмана и сотрудников [2, 3, 4, 5, 6] показали возможность получения из фенилоксифосфорилдихлорида и гидрохинона высококачественной полиэфирной лаковой смолы. Наши прежние исследования [7, 8] показали возможность получения полиэфирных смол на базе фенола и резорцина. Исследования одного из авторов настоящей статьи [9] показали, что сланцевые фенолы богаты

гомологами резорцина. Из этого следует, что фенолы сланцевой смолы могут служить сырьем для синтеза высококачественных полиэфирных смол. При этом используются как одноатомные, так и двухатомные фенолы.

Процесс получения полиэфиров фосфорной кислоты на базе одно- и двухатомных фенолов протекает в двух стадиях. Вначале получают из хлорокиси фосфора и одноатомных фенолов арилоксифосфорилдихлориды



Далее по следующей реакции получают полиэфиры:



Как вытекает из приведенных реакций, реакция образования полиэфира протекает между хлорокисью фосфора и гидроксильными группами фенолов; поэтому присутствие алкильных боковых цепей в молекуле фенола на процесс образования полиэфира не влияет.

Экспериментальная часть

В качестве одноатомных фенолов, необходимых для получения арилоксифосфорилдихлорида была использована «нафтольная фракция» фенолов, выделенных из фракции печного бензина и легкого масла, смолы туннельных печей. Пределы кипения фракции 155—190° при 20 мм рт. ст. Двухатомные фенолы были выделены из фракции трехкратной экстракцией 30%-ным водным раствором метанола. При этом, как показали наши прежние исследования [10], выделяется основная часть двухатомных фенолов.

В качестве двухатомных фенолов были использованы выкипающие в пределах 160—170°, 12 мм рт. ст., фенолы подсмольных вод сланцеперерабатывающего комбината Кохтла-Ярве. Основные показатели использованных одноатомных и двухатомных фенолов приведены в таблице 1.

Для получения арилоксифосфорилдихлорида фракция одноатомных фенолов нагревалась с хлорокисью фосфора при температуре 110° в течение 3 часов. Катализатором являлся безводный хлористый кальций в количестве 7,2

Таблица 1

Технологические показатели исходных фенолов

| Название фенолов | Пределы кипения в вакууме | | Молекулярный вес | Содержание ОН-группы, в % |
|--------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------|---------------------------|
| | Пределы кипения в вакууме °С | Остаточное давление мм рт. ст. | | |
| Одноатомные фенолы | 155 — 190 | 20 | 169 | 10,4 |
| Двухатомные фенолы | 160 — 170 | 12 | 134 | 24,7 |

молярных % по отношению к фенолам. Хлорокись фосфора бралась в трехкратном избытке. После окончания реакции непрореагировавшая хлорокись фосфора отгонялась при обычном давлении и непрореагировавшие нейтральные компоненты, содержащиеся во фракции фенолов, в вакууме при 17 мм рт. ст. до температуры 195°. Образовавшиеся арилоксифосфорилдихлориды отгонялись при температуре 195—225° в вакууме при остаточном давлении 17 мм рт. столба.

В таблице 2 даны основные данные по получению арилоксифосфорилхлоридов из хлорокиси фосфора и сланцевых фенолов.

Таблица 2

Получение арилоксифосфорилдихлорида

| № | Название показателей | Найдено |
|---|--|---------|
| 1 | Взято одноатомных фенолов нафтольной фракции сланцевых фенолов в г | 254 |
| 2 | Взято хлорокиси фосфора в г | 710 |
| 3 | Молярное соотношение фенолов и хлорокиси фосфора | 1 : 3,1 |
| 4 | Хлористого кальция в г | 12 |
| 5 | Получено хлорокиси фосфора в г | 543 |
| 6 | Получено арилоксифосфорилдихлоридов сырых в г | 294 |
| 7 | Выход арилоксифосфорилдихлоридов от теоретического, в пересчете на использованный $POCl_3$ в % | 96 |
| 8 | Получено дистиллированных арилоксифосфорилдихлоридов в г | 223 |
| 9 | Получено остатка от дистилляции в % | 68 |

Для получения полиэфирной смолы фосфорной кислоты использовались полученные арилоксифосфорилдихлориды и фракция двухатомных фенолов в таком соотношении, чтобы на каждый атом хлора в арилоксифосфорилдихлоридах приходилась одна гидроксильная группа в фенолах. В качестве катализатора был использован хлористый кальций. Продолжительность реакции 4 часа при температуре 150°. Полученный поликонденсат растворялся в ксилоле и промывался три раза водой. После выделения минеральных солей и соляной кислоты из продукта реакции отгонялся растворитель, а остаток высушивался при температуре 180° и остаточном давлении 10 мм ртутного столба. Результаты опыта приведены в таблице 3.

Таблица 3
Получение полиэфирной смолы фосфорной кислоты

| № | Название показателей | Найдено |
|---|--|---------|
| 1 | Взято двухатомных фенолов в г | 45,3 |
| 2 | Взято арилоксифосфорилдихлоридов в г | 96,8 |
| 3 | Взято хлористого кальция в г | 3,2 |
| 4 | Получено поликонденсата (смолы) в г | 111 |
| 5 | Выход поликонденсата в пересчете на двухатомные фенолы в % | 245 |
| 6 | Выход от теоретического в % | 93 |

Таблица 4
Физико-химические показатели полиэфирной смолы фосфорной кислоты

| № | Название показателей | Найдено |
|---|--|---------|
| 1 | Молекулярный вес | 1010 |
| 2 | Суммарное содержание -ОН группы в % | 1,13 |
| 3 | Кислотное число в мг КОН на 1 г | 18,5 |
| 4 | Содержание кислотной группы, в миллиэквивалентах на 1 г вещества | 0,33 |
| 5 | Содержание кислотных -ОН групп в % | 0,56 |
| 6 | Содержание фенольных -ОН групп в % | 0,57 |

Физико-химические показатели поликонденсата приведены в таблице 4. Молекулярный вес определялся криоскопически в диоксане, суммарное количество гидроксильных групп (активный водород) методом Чугаева-Цере-

витинова, а кислотное число кондуктометрическим титрованием в бензольно-этанольном растворе раствором диэтиламина. Результаты опытов показывают, что соотношение между кислотной и гидроксильной группами 1:1. Из этого можно заключить, что при более длительном проведении процесса поликонденсации могла образоваться смола с более высоким молекулярным весом.

Определение лакотехнических показателей проведено стандартными методами. Результаты определения даны в таблице 5.

Таблица 5

Лакотехнические показатели полиэфирной смолы фосфорной кислоты

| № | Наименование показателей | Найдено |
|---|---|----------|
| 1 | Температура размягчения по Кремер-Сарнову в °С | 81 |
| 2 | Цвет, 10% раствора смолы по иодометрической шкале в мг иода на 1 литр | 10 |
| 3 | Растворимость в ароматических углеводородах при обычной температуре | полная |
| 4 | Растворимость в тунговом масле | полная |
| 5 | Растворимость в уайт-спирите | неполная |

Данные, приведенные в таблице, показывают, что полиэфирная смола фосфорной кислоты имеет высокую температуру размягчения, хорошую растворимость в ароматических углеводородах и в тунговом масле и светлую окраску. Дальнейшее исследование показало, что 50% - ный раствор смолы в ароматических углеводородах дает пленки с хорошей адгезией к металлу, дереву и стеклу. Образующаяся пленка твердая, совершенно бесцветная и прозрачная и обладает хорошим блеском. Смола хорошо растворима в растительных маслах. Сплавленная с растительными маслами она растворяется в уайт-спирите и поэтому ее можно использовать для получения масляных лаков и эмалей. Был получен лак со следующим составом:

| | |
|------------------------|-------|
| Смолы | 28,5% |
| Тунгового масла сырого | 28,5% |
| Сикатива | 8,0% |
| Уайт-спирита | 35,0% |

При получении лака смола нагревалась с тунговым маслом в отношении 1:1 и температуре 280° в течение 4

часов. После этого смесь охлаждалась до комнатной температуры и к ней прибавлялся сикатив и уайт-спирит. Полученный масляный лак имел следующие технические показатели, приведенные в таблице 6.

Таблица 6

Технические показатели масляного лака

| № | Наименование показателей | Найдено |
|----|--|-------------|
| 1 | Время высыхания от пыли, в часах | 12 |
| 2 | Время высыхания, практическое высыхание в часах | 24 |
| 3 | Вязкость по вискозиметру В 3—4, при 20° в сек. | 95 |
| 4 | Кислотное число, мг КОН на 1 г | 19,9 |
| 5 | Водостойкость при 20° в час. | >2 |
| 6 | „ при 40° в час. | >0,5 |
| 7 | Твердость пленки по маятниковому прибору Эластичность пленки по шкале | 0,3 |
| 8 | НИИЛК в мм | 1 |
| 9 | Прочность пленки на удар, (1 кг, 50 см) | выдерживает |
| 10 | Прочность пленки на истираемость, по Ис-1 в мин. | 10 |

Из полученного лака были изготовлены эмалевые краски. В качестве пигмента использовались синтетическая охра и цинковые белила. Состав эмалей:

| | |
|------------------------------|-----|
| Эмаль 1. | |
| Синтетической охры | 33% |
| Лака | 67% |
| Эмаль 2. | |
| Цинковых белил | 50% |
| Лака | 50% |

Минеральные пигменты хорошо смешивались с лаком и давали эмали хорошего качества. Внешний вид пленки ровный, чистый с хорошим блеском. Технические показатели прочности пленки эмалей совпадали с показателями для лака без пигмента, приведенных в таблице 6. Сравнение этих показателей с показателями высококачественных лаков, установленных ГОСТ'ом 5470—50 показывает, что полученные лак и эмаль соответствуют высококачественным масляным лакам 4С и 5С.

Важным показателем качества лаков является их атмосферостойчивость. Была исследована устойчивость к атмосферным воздействиям в везерометре, типа Института Энергетики АН Эстонской ССР, с усиленным режимом работы. В качестве эталона использовались пентафталевые масляные лаки и изготовленные на базе тунгового масла с теми же пигментами и без пигментов. После 100 часов испытания было произведено исследование образцов. Исследование показало, что пленки лаков и эмалей, изготовленные из полиэфирной смолы фосфорной кислоты, имеют по всем показателям такую же атмосферостойчивость, как и пленки лаков и эмалей пентафталевой смолы. Пентафталевые масляные лаки относятся к атмосферостойчивым лакам. Из этого можно заключить, что полиэфирные смолы фосфорной кислоты, полученные на базе одно- и двухатомных фенолов сланцевой смолы, являются высококачественными лаковыми смолами.

В ы в о д ы

1. Показано, что из одно- и двухатомных фенолов сланцевой смолы и хлорокиси фосфора можно получить светлые, не имеющие запаха, полиэфирные смолы фосфорной кислоты.

2. Показано, что полиэфирные смолы фосфорной кислоты, изготовленные на одно- и двухатомных фенолах, имеют хорошие лакотехнические свойства и после сплавления с растительными маслами в уайт спирите растворяются полностью в ароматических углеводородах.

3. Показано, что пленки лаков и эмалей, полученные на базе полиэфиров фосфорной кислоты, имеют хорошую атмосферостойчивость и хорошую прочность к истиранию, что позволяет использовать их при наружных работах, а также для окраски полов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Риккен. Сб. Горючие сланцы, АН Эст. ССР, Таллин, 1956, стр. 203.
2. H. Zenftmann, H. R. Wright. Brit. Plast., 25, № 282, 374 (1952).
3. H. Zenftmann. Англ. пат. 653489 (1951); Chem. Abstr., 45, 8803 (1951).

4. Н. Zenftmann, Англ. пат. 679834 (1952); Chem. Abstr., 47, 12422 (1953).
5. Н. Zenftmann, Н. Whitworth, Н. R. Wright. Англ. пат 717557 (1954); Chem. Abstr., 49, 15961 (1955).
6. Н. Zenftmann. пат. США 2675339 (1954); Chem. Abstr., 48, 9749 (1954).
7. Э. К. Пийроя. Труды Талл. Политехн. института, серия А, № 97, 207—225 (1958).
8. Х. Т. Раудсепп, Э. К. Пийроя. Труды Талл. Политехн. института, серия А, № 97, 226—241 (1958).
9. Х. Т. Раудсепп. Труды Талл. Политехн. института, серия А, № 63, 90—115. (1955).
10. Х. Т. Раудсепп, Л. С. Трапидо. Труды Талл. Политехн. института, серия А, № 153, 36 (1958).

К. А. Каск, Л. И. Мэлдер

О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ВЫСОКОКИПЯЩИХ ФРАКЦИЙ СМОЛЫ КАМЕРНЫХ ПЕЧЕЙ

При газификации горючего сланца-кукерсита в камерных печах в качестве жидких продуктов получается 8% в виде смолы и газбензина. Получаемая смола по своему химическому составу отличается от сланцевой смолы — продукта полукоксования — вследствие того, что температура в камерных печах значительно выше, чем в установках для полукоксования.

В настоящее время смола камерных печей вместе со сланцевой смолой используется в качестве топочного и пропиточного масла. Однако, благодаря высокому содержанию ароматических углеводородов и фенолов, смола камерных печей могла бы найти более лучшую область применения.

А. С. Гарбузов [1], исследуя химический состав фракции смолы камерных печей с темп. кип. до 335°C, получил следующий групповой состав этой фракции:

| | | |
|------------------------------------|---|-------|
| насыщенные углеводороды | — | 3,5% |
| олефиновые „ | — | 3,3% |
| ароматические „ | — | 53,1% |
| кислородные и сернистые соединения | — | 39,5% |

Л. И. Гуляева и Н. И. Пышкина [2] исследовали химический состав обесфеноленной фракции смолы камерных печей с темп. кип. 180—300°C и изолировали при этом различные ароматические углеводороды с двумя и тремя циклами.

В области исследования нефтяных битумов и коксовых пеков за последние годы достигнуты значительные успехи. Применение современных методов анализа позволило оп-

ределить их химический групповой состав и в некоторых случаях даже идентифицировать отдельные соединения [3, 4, 5, 6].

По данным Х. Франка [7] из коксового пека до настоящего времени изолировано в общей сумме 55 химических индивидуумов. Из числа ароматических углеводородов изолировано 32 соединения, содержащие от 3 до 7 конденсированных циклов. Остальную часть изолированных индивидуумов составляют гетероциклические соединения.

По данным Л. Вуда и Г. Филипса [8] в коксовом пеке присутствуют ароматические соединения с 3 до 8 конденсированными циклами, а также соединения, содержащие гидроксильные группы.

Г. Хугель [9] разделил коксовый пек путем экстракции холодным толуолом на две части. Групповой состав части, растворимой в толуоле, составляющей около 50% всего пека, был следующий:

| | | |
|------------------------|---|-------|
| углеводородов | — | 54,9% |
| кислородных соединений | — | 18,8% |
| азотистых соединений | — | 23,2% |
| сернистых соединений | — | 3,1% |

Результаты исследований показывают, что коксовые пеки состоят в основном из конденсированных полициклических ароматических углеводородов. Из числа алкилированных углеводородов изолированы только те, которые содержат метильную группу. Большинство изолированных гетероциклических соединений содержит гетероатом в цикле, но изолированы также фенолы и нитрилы.

Вследствие того, что температура в камерных печах значительно ниже, чем в коксовых печах, пиролиз выделяющихся из горючего сланца летучих продуктов протекает не столь глубоко, как в случае коксования углей, и можно полагать, что пек, добываемый из смолы камерных печей, содержит алкилированных ароматических углеводородов и кислородных соединений в большем количестве, чем коксовый пек. Это обстоятельство, однако, затрудняет определение химического состава пека камерных печей, так как число присутствующих в нем химических индивидуумов больше и последние могут содержать различные функциональные группы.

В настоящей работе, задачей которой служило исследование химического состава высококипящих фракций смолы

камерных печей (пека), исходили из соответствующей смолы (удельного веса 1,0813) сланце-химического комбината «Кохтла-Ярве». Путем вакуумной дистилляции из этой смолы была выделена фракция с темп. кип. до 182°C при 2 мм рт. ст. В качестве дистилляционного остатка было получено 49,6% пека. Температура размягчения пека составляла 37°C к. и ш., растворимость в бензоле 98,65%. Молекулярной дистилляцией пек был разделен на фракции. Выход фракций и результаты их анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1

Анализ фракций, полученных путем молекулярной дистилляции пека камерных печей

| Показатели | Исходный пек | I фракция | II фракция | Остаток при дистилляции |
|---|--------------|-----------|------------|-------------------------|
| Выход фракций в % | — | 31,5 | 28,6 | 39,0 |
| Молекулярный вес | 314 | 232 | 252 | 457 |
| Элементарный состав в % | | | | |
| С | 86,70 | 86,39 | 86,12 | 86,79 |
| Н | 6,65 | 7,08 | 7,12 | 6,16 |
| S | 0,73 | 0,70 | 0,71 | 0,70 |
| N | 0,25 | 0,24 | 0,25 | 0,25 |
| О | 5,67 | 5,59 | 5,80 | 6,10 |
| Содержание кислородсодержащих функциональных групп в %: | | | | |
| карбоксильная | 0,02 | 0,03 | 0,03 | 0,02 |
| гидроксильная | 3,24 | 3,58 | 3,47 | 2,74 |
| карбонильная | 2,41 | 0,85 | 0,90 | 3,32 |

Для дальнейшего разделения пека на фракции пользовались методом хроматографической адсорбции, позволяющим достигнуть большей полноты разделения по сравнению с другими методами, такими как селективное растворение или фракционирующее осаждение. В качестве адсорбента применялась окись алюминия. Соотношение

Анализ хроматографических фракций 1 фракции молекулярной дистиляции пека

| № фракции | Элуент | Выход фракции в % | Молек. вес | Элементарный состав в % | | | | | Содержание функциональных групп | |
|-----------|--|-------------------|------------|-------------------------|-------|------|------|------|---------------------------------|-------------------|
| | | | | C | H | S | N | O | гидрок- сильных | карбо- нильных |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| I | петролей- ный эфир 40—60°C 600 мл | 1,6 | 362 | 86,37 | 11,35 | 0,09 | — | — | — | — |
| II | петролей- ный эфир 40—60°C 200 мл | 1,4 | 291 | 87,20 | 11,97 | 0,87 | — | — | — | — |
| III | петролей- ный эфир 40—60°C 200 мл | 5,7 | 270 | 87,62 | 8,92 | 1,29 | — | 2,17 | 0,0 | — |
| IV | петролей- ный эфир 60—80°C 200 мл | 6,2 | 219 | 83,50 | 6,96 | 0,95 | — | 2,5 | 0,13 | — |
| V | петролей- ный эфир 60—80°C 1200 мл | 16,6 | 230 | 92,07 | 6,00 | 0,95 | — | 0,98 | 0,13 | — |
| VI | петролей- ный эфир + бензол 1500 мл | 12,3 | 233 | 91,01 | 5,78 | 0,95 | — | 2,26 | 0,13 | 0,05 |
| VII | петролей- ный эфир + бензол 500 мл | 6,2 | 256 | 91,49 | 5,69 | 0,92 | — | 1,90 | 0,19 | 0,34 |
| VIII | бензол 1000 мл | 5,5 | 277 | 89,60 | 6,77 | 0,72 | 0,40 | 2,51 | 0,43 | 2,98 |
| IX | метилэтил- кетон 100 мл | 7,1 | 262 | 84,22 | 7,61 | 0,45 | 0,87 | 6,85 | 3,37 | 3,70 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 9 | 10 |
|------|-------------------------------|------|-----|-------|------|------|------|-------|------|------|
| X | метилэтил- кетон 100 мл | 6,5 | 262 | 81,59 | 8,01 | 0,35 | 0,34 | 9,71 | 6,24 | 1,13 |
| XI | метилэтил- кетон 500 мл | 14,5 | 255 | 81,59 | 7,34 | 0,43 | 0,23 | 10,41 | 7,35 | 0,25 |
| XII | метанол 100 мл | 9,8 | 246 | 80,18 | 6,80 | 0,58 | 0,23 | 12,21 | 9,33 | 1,63 |
| XIII | метанол 900 мл | 3,9 | 404 | 75,92 | 6,82 | 0,33 | 0,3 | 16,59 | 8,52 | 7,7 |

Примечание: потери при хроматографировании составляли 2,7%.

между адсорбентом и исследуемым веществом составляло 15:1. Колонна для хроматографирования состояла из трех секций общей ёмкостью 1650 мл. В качестве элюентов пользовались фракциями петролейного эфира с темп. кип. 40—60°C и 60—80°C, смесью петролейного эфира и бензола, бензолом, метилэтилкетон и метанолом.

Из полученных хроматографических фракций элюент выделялся дистилляцией в атмосфере инертного газа и высушивался в вакууме на кипящей водяной бане.

Химический анализ хроматографических фракций, полученных из I фракции молекулярной дистилляции пека, приведен в таблице 2.

При выборе показателей, подлежащих определению при анализе хроматографических фракций, учитывалось количество фракций, точность определений и то, в какой степени определяемый показатель пригоден для характеристики химического состава фракций.

При вычислении группового состава фракций исходили в основном из интерцепта рефракции, молекулярного веса, элементарного состава и распределения кислорода в функциональных группах. При вычислении группового состава углеводородной части первых фракций применяли методы $n-d m$ [10] и $d-p$ [11].

Аналогично производилось также разделение и вычисление группового состава II фракции, полученной при молекулярной дистилляции пека.

Остаток от молекулярной дистилляции пека разделялся фракционирующим осаждением [12]. В колбе, снабженной обратным холодильником, остаток кипятился с десятикратным количеством бензола и затем отфильтровывался и промывался горячим бензолом. Нерастворимая в бензоле часть представляет собою карбоиды. К горячему фильтрату при механическом перемешивании добавля-

Таблица 3

Разделение остатка от молекулярной дистилляции пека методом фракционирующего осаждения

| Растворитель | Карбоиды | I фракция | II фракция | III фракция | IV фракция |
|--------------------------------------|----------|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|
| | бензол | тонкий темноокрашенный порошок | сажеобразный порошок | светлокоричневый порошок | краснокоричневые чешуйки |
| бензол | | бензол 80% н-гептан 20% | бензол 50% н-гептан 50% | бензол 25% н-гептан 75% | фильтрат |
| Выход фракции в % | 11,2 | 19,2 | 19,0 | 13,1 | 37,0 |
| Элементарный состав в %: | | | | | |
| С | 87,08 | 86,73 | 86,76 | 86,90 | 87,67 |
| Н | 5,08 | 5,57 | 5,92 | 5,97 | 7,09 |
| S | 0,78 | 0,65 | 0,71 | 0,72 | 0,65 |
| N+O | 7,06 | 7,05 | 6,61 | 6,41 | 4,59 |
| Молекулярный вес | — | — | — | 614 | 365 |
| Содержание функциональных групп в %: | | | | | |
| гидроксильная | — | 2,36 | 2,94 | 3,01 | 2,04 |
| карбонильная | — | 0,82 | 1,13 | 1,63 | 1,85 |

лось 20% н-гептана. Осадок отфильтровывался и промывался смесью бензола с н-гептаном в отношении 4:1. Осаждение повторялось смесями бензола с н-гептаном, взятых в отношениях 1:1 и 1:3. Фракции пека, полученные при фильтровании, высушивались в вакууме при 2 мм рт. ст. в атмосфере азота при 60°C. IV фракция пека была получена при выпаривании фильтрата досуха. Анализ фракций приведен в таблице 3.

Результаты анализа показывают, что остаток от молекулярной дистилляции пека камерных печей состоит в основном из кислородных соединений с высоким молекулярным весом. Только в IV фракции было установлено наличие углеводов. Четвертая фракция была разделена хроматографическим путем аналогично дистиллятам, полученным при молекулярной дистилляции.

В результате анализа пека, полученного путем вакуумной дистилляции смолы камерных печей, получен следующий групповой состав:

| | |
|---|---------|
| парафиновые и нафтеновые углеводороды | — 1,1% |
| углеводороды с одним ароматическим кольцом | — 0,4% |
| углеводороды с двумя ароматическими циклами | — 1,1% |
| ароматические углеводороды с тремя конденсированными циклами | — 6,1% |
| ароматические углеводороды с четырьмя и более конденсированными циклами | — 15,4% |
| кислородные, сернистые и азотистые соединения | — 72,4% |
| потери анализа | — 3,5%. |

Сернистых соединений в пеке содержится до 7%. Из них большая часть располагается на хроматограмме около ароматических углеводородов (гомологи тиофенового ряда). Содержание азотистых соединений достигает 5%; следовательно оно значительно ниже, чем в коксовом пеке. Азотистые соединения при хроматографировании концентрируются у элюируемых метилэтилкетонотом богатых карбонильными группами кислородных соединений.

Разделение кислородных соединений при хроматографировании протекает с недостаточной точностью. В пеке присутствует 16% кислородных соединений, содержащих

один атом кислорода в молекуле. Остальная часть кислородных соединений содержит два или более атома кислорода в молекуле.

Распределение кислорода по функциональным группам следующее:

| | |
|---------------------------|----------|
| в карбоксильной группе | — 0,3% |
| в гидроксильной группе | — 53,7% |
| в карбонильной группе | — 24,3% |
| в неизвестных соединениях | — 21,7%. |

Часть кислорода, присутствующего в неизвестных соединениях, по всей вероятности связана с циклами, а может быть и в эфирах.

При сравнении химического состава пека, полученного в результате вакуумной дистилляции смолы камерных печей, с химическим составом остаточного сланцевого битума [13] и коксового пека выясняется, что содержание ароматических углеводородов в пеке выше, чем в остаточном битуме, но значительно ниже, чем в коксовом пеке. Вследствие особенностей конструкции камерных печей и их температурного режима пиролиз выделяющихся из горючего сланца первичных летучих продуктов протекает лишь частично и поэтому смола камерных печей содержит еще значительное количество кислородных соединений, образующихся при термоллизе горючего сланца. Содержание в пеке ароматических углеводородов низкое и их выделение с целью использования в химической промышленности вряд-ли себя оправдает. Однако, благодаря большей погодоустойчивости по сравнению со сланцевыми битумами пек камерных печей можно рекомендовать для производства кровельного лака и в качестве пропиточного масла для кровельного толя.

В ы в о д ы

1. При исследовании химического состава пека камерных печей применялось разделение пека на фракции с помощью молекулярной дистилляции, хроматографической адсорбции и фракционирующего осаждения.

2. По химическому составу пек камерных печей отличается как от коксового пека, так и от остаточного сланцевого битума. Вследствие низкой степени пиролиза содержание ароматических углеводородов в исследуемом пеке

камерных печей составляет только 24% и пек, особенно его высшие фракции, содержит большое количество кислородных соединений, богатых ароматическими циклами.

3. Наряду с ароматическими углеводородами пек камерных печей содержит также парафиновые и нафтеновые углеводороды. Из этого следует, что пиролиз первичных летучих продуктов, образующихся в процессе термоллиза горючего сланца в камерных печах, протекает недостаточно интенсивно.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Гарбузов. Исследование нейтральной части низких и средних фракций смолы камерных печей, Автореферат, ТПИ, Таллин, 1955.
2. Л. И. Гуляева, Н. И. Пышкина. Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, вып. V, Гостоптехиздат, Ленинград, 1956, стр. 217—224.
3. G. O'Donnell, Anal. Chem., 23, 894 (1951).
4. К. А. Савин, С. Д. Воробьев. Труды Московского автомобильно-дорожного института, вып. 15, стр. 164—179, 1953.
5. N. Fuchs, G. Nettesheim. Erdöl und Kohle, 1, 15 (1957).
6. B. I. Mair, M. Shmaier. Anal. Chem., 30, 276 (1958).
7. H. Frank. Brennstoff-Chemie 1/2, 12 (1955).
8. L. Wood, G. Philips. Jour. Appl. Chem., 5, 326 (1955).
9. G. Hugel. Brennstoff-Chemie, 13/14, 213 (1958).
10. К. Ван-Нес, Х. Ван-Вестен. Состав масляных фракций нефти и их анализ, И. Л. Москва, 1954.
11. E. Tegges. Brennstoff-Chemie, 7/8, 97. (1958).
12. А. Бестужев, А. Бергман. IV Международный нефтяной конгресс, том IV, Гостоптехиздат, Москва, 1956, стр. 211—232.
13. К. Каск. См. настоящий сборник, стр. 199.

А. Я. Аарна, Э. А. Мадиссон

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ШИРОКИХ ФРАКЦИЙ КАМЕРНОЙ СМОЛЫ

Среди продуктов окисления конденсированных ароматических углеводородов особое значение имеют фталевый и малеиновый ангидриды. Они нашли применение главным образом для приготовления алкидных и полиэфирных смол, фталатных мягчителей [1]. Алкидная смола быстро вытесняла менее качественные пленкообразующие вещества. В качестве фталевого мягчителя применяется главным образом дибутилфталат, который обладает пленку, особую эластичность и термостойкость.

Благодаря большой потребности фталевого ангидрида резко выросла потребность в нафталине. Ресурсы его оказались недостаточными и возникла необходимость искать новые виды сырья для производства фталевого и малеинового ангидридов.

В настоящей работе поставлена задача выяснить возможности использования сланцевой камерной смолы для получения фталевого и малеинового ангидридов парофазным окислением кислородом воздуха. Для окисления под ванадиевым катализатором предполагается использовать нафталиновую фракцию камерной смолы. Кроме нафталиновой фракции изучена возможность применения для окисления и высококипящие фракции камерной смолы.

Имеется ряд работ по каталитическому окислению индивидуальных углеводородов и фракции каменноугольной смолы. Н. Воронцов и Г. Гуревич [2] получили из фенантрена до 75% кислых продуктов в пересчете на фталевый ангидрид. М. В. Гофтман и А. И. Голуб [3, 4] проводили окисление ряда конденсированных ароматических углеводородов и определили выход фталевого ангидрида и кис-

дых веществ в сумме. Эти авторы отмечают, что антраценовое и нафталиновое масла дают хороший выход фталевого ангидрида.

В качестве катализатора Гофтман и Голуб использовали плавленную пятиокись ванадия. Максимальная активность катализатора достигается после 6-часовой работы. Оптимальная температура опыта 360°C, время контакта 4—6 сек. и количество воздуха 15—20 л/г. Катализатор сохраняет свою активность до 300 часов.

Аналогичные результаты были получены и другими авторами [5].

Экспериментальная часть

Характеристика исходной камерной смолы приводится в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Характеристика камерной смолы

| Наименование показателя | Проба 1 | Проба 2 |
|---------------------------------------|---------|---------|
| Удельный вес при 20°C | 1,061 | 1,080 |
| Вязкость, условная при 75°C | 1,43 | 1,54 |
| Вспышка по Бренкену, °C | 76 | 77 |
| Фенолы, % (вес) | 18,0 | 14,1 |
| Нафталин, % (вес) | 3,69 | 5,16 |
| Фракционный состав: | | |
| Начало кипения °C | 85 | 80 |
| До 150°C отгоняется в % | 1,5 | 1,1 |

Для окисления использовали кислород воздуха. Воздух проходит газопроводы и поступает в испаритель, откуда захватывает с собой пары смолы. Дальше воздух с парами проходит стеклянную трубку диаметром 21 мм, наполненную катализатором. Для обогрева катализатора использовалась трубчатая печь. Температура катализатора измерялась термопарой. Улавливание продуктов окисления производилось в четырех приемниках. При опытах с объемистой скоростью выше 470 нм³/м³ час применялся дополнительный пятилитровый приемник. Воздух отсасывается через систему водоструйным насосом. В качестве катализатора применяли пятиокись ванадия на кирпичном носителе. Катализатор приготавливался следую-

щим образом: кирпич измельчался до кусков размерами 2—3 мм, которые пропитывались ванадиевокислым аммонием. После сушки в термостате катализатор прокаливался в муфельной печи при 400°C. Таким образом приготовленный катализатор содержал 4% ванадия.

Для изучения камерной смолы и подготовки ее для окисления были взяты пробы смолы из ёмкости маслосклада, куда сливалась смола со всех промышленных блоков печей комбината.

Ректификация смолы производилась в стеклянном аппарате. Высота колонны 90 см, диаметр 15 мм. Колонна была наполнена одногранными кольцами из алюминиевой проволоки. Погоноразделительная способность колонны определяли смесью бензола и четыреххлористого углерода при полном орошении. Колонна имела 14—16 теоретических тарелок.

Распределение содержания нафталина по фракциям смолы от 180—268°C показано в таблице 2.

Таблица 2

Содержание нафталина во фракциях камерной смолы
Фракции получены в аппарате с 15 теоретическими тарелками

| Пределы кипения фракции в °С | Выход фракции в % | Содержание нафталина во фракции в % | | Распределение ресурсов нафталин по фракциям в % |
|------------------------------|-------------------|-------------------------------------|-----------------|---|
| | | к фракции | к исходн. смоле | |
| 180—190 | 0,75 | 9,90 | 0,074 | 2,00 |
| 190—200 | 1,24 | 17,70 | 0,220 | 5,97 |
| 200—210 | 0,65 | 27,10 | 0,176 | 4,77 |
| 210—220 | 1,11 | 86,30 | 0,960 | 26,00 |
| 220—225 | 2,45 | 51,20 | 1,250 | 33,90 |
| 225—232 | 2,55 | 17,30 | 0,442 | 11,95 |
| 232—242 | 2,38 | 9,60 | 0,228 | 6,15 |
| 242—254 | 2,17 | 7,14 | 0,115 | 4,21 |
| 254—268 | 3,07 | 6,05 | 0,186 | 5,05 |
| Всего | | | 3,691 | 100,00 |
| 180—196 | 2,5 | 12,5 | 0,31 | 2,11 |
| 196—213 | 8,6 | 48,8 | 4,20 | 28,80 |
| 213—228 | 13,1 | 62,0 | 8,13 | 55,83 |
| 228—240 | 5,1 | 16,8 | 0,88 | 7,03 |
| 240—286 | 20,2 | 5,2 | 1,05 | 7,23 |
| Всего | | | 14,57 | 100,0 |

Из приведенных данных вытекает, что ректификация смолы в аппарате с 15 тарелками не обеспечит полного разделения нафталина. Фракция 190—232°C содержит лишь 82,6% общего количества нафталина в смоле.

Проба 2 в начале отогнана до 360°C и получена широкая фракция. Фракцию обесфеноливали 10%-ной щелочью. После обесфеноливания полученную фракцию подвергали ректификации и во фракциях определяли распределение нафталина. Полученные данные приведены также в таблице 2.

В данном случае во фракции от 196—228°C было сосредоточено 84,6% ресурсов нафталина. Содержание нафталина в этой фракции было 57,0%, что составляет 5,16% в пересчете на сырую смолу. Опыты по окислению камерной смолы проводили в вышеописанной аппаратуре.

Для каждого опыта измеряли количество воздуха, пропускаемого вместе с парами смолы через катализатор, количество испарившейся во время опыта смолы, температуру окисления и продолжительность опыта. Продукты окисления отмывали в приемниках теплой водой и фталевый ангидрид определяли титрованием по стандартному методу (ГОСТ 5869-51). Для определения малеиновой и фталевой кислот при их совместном присутствии использовался метод Иоффе [6]. Для выяснения оптимального режима окисления опыты были проведены в различных условиях. При этом вариировали следующие показатели:

- а) температуру опытов,
- б) время контакта и
- в) количество кислорода.

В каждом опыте определялся отдельно выход фталевых и малеиновых ангидридов. Опыты для выяснения оптимальной температуры катализаторы были проведены объемной скоростью 470 $\text{нм}^3/\text{м}^3 \text{ час}$ и при соотношении воздуха и паров смолы 38—40 г/л. Для окисления бралась нафталиновая фракция с пределами кипения 202—236°C. Фракция была обесфенолена 10% щелочью и содержание нафталина во фракции было 45%.

В таблице 3 приведены данные опытов при различном температурном режиме. Общий выход кислых продуктов дан в пересчете на фталевый ангидрид. При оптимальном температурном режиме выход малеинового ангидрида составляет до 22% от фракции.

Выход кислых продуктов в зависимости от температуры окисления

| Содержание нафталина во фракции, % | Скорость воздуха, л/мин | Соотношение воздуха и смолы, л/г | Температура окисления, °С | Выход кислых продуктов в пересчете на фталевый ангидрид, % |
|------------------------------------|-------------------------|----------------------------------|---------------------------|--|
| 45,1 | 0,51 | 28 | 521 | 28,0 |
| 45,1 | 0,50 | 29 | 500 | 37,0 |
| 45,0 | 0,52 | 30 | 482 | 52,5 |
| 45,0 | 0,40 | 30 | 470 | 57,0 |
| 44,8 | 0,50 | 29 | 459 | 59,8 |
| 44,8 | 0,51 | 29 | 455 | 61,0 |
| 44,7 | 0,45 | 28 | 442 | 59,0 |
| 44,6 | 0,51 | 30 | 426 | 56,0 |
| 44,6 | 0,52 | 28 | 395 | 42,0 |
| 44,6 | 0,51 | 29 | 380 | 35,5 |
| 44,5 | 0,50 | 29 | 365 | 31,0 |

Из таблицы 3 видно, что максимальный выход кислых продуктов получен при температуре 455°С.

В таблице 4 приведены средние данные анализов, полученных при опытах с различной объемной скоростью

Таблица 4

Выход кислых продуктов в зависимости от количества воздуха, подаваемого парами смолы

| Объемная скорость, $л/мин$ | Соотношение воздуха и смолы, л/г | Выход кислых продуктов в пересчете на фталевый ангидрид, % (вес) |
|----------------------------|----------------------------------|--|
| 470—518 | 14 | 46 |
| " | 25 | 51 |
| " | 46 | 59 |
| " | 72 | 63 |
| 650—752 | 12 | 39 |
| " | 24 | 46 |
| " | 44 | 54 |
| " | 67 | 58 |
| 940—1034 | 17 | 36 |
| " | 28 | 44 |
| " | 47 | 48 |
| " | 70 | 54 |
| 1127—1223 | 25 | 36 |
| " | 51 | 43 |
| " | 76 | 48 |

450—1223 $\text{нм}^3/\text{м}^3 \text{ час}$. Выход кислых продуктов выражен в пересчете на фталевый ангидрид. Для окисления применялась нафталиновая фракция, с содержанием 45,2% нафталина. Максимальный выход кислых продуктов был получен при объемной скорости 470—518 $\text{нм}^3/\text{м}^3 \text{ час}$. Снижение скорости воздуха не приводит к увеличению выхода кислых продуктов.

Температура окисления во время опытов была 450—455°C. В следующих опытах определялся выход фталевого ангидрида при использовании различных фракций камерной смолы. Смола после разгонки в ректификационном аппарате промывалась щелочью и подвергалась окислению. При окислении соотношение воздуха и смолы было 30—33 г/л. Температура катализатора была 450°C и

Таблица 5

Результаты окисления широких фракций камерной смолы

| Показатели | Пределы кипения фракции, °С | | | |
|--|-----------------------------|---------|---------|---------|
| | 210—230 | 230—286 | 286—320 | 320—360 |
| Удельный вес фракции при 20°C | 0,9646 | 0,9899 | 1,048 | |
| Содерж. в щелочи растворимых веществ в вес. % | 14,0 | 16,6 | 20,4 | |
| Содерж. нафталина в % | 46,8 | 14,2 | — | — |
| Температ. окисления в °С | 451 | 450 | 452 | 450 |
| Соотношение воздуха и смолы, л/г | 33 | 31 | 30 | 30,5 |
| Выход кислых продуктов в пересчете на фталевый ангидрид в % | 60,1 | 40,2 | 21,4 | 22,1 |
| Выход малеинового анг., % | 11,2 | 15,5 | 10,5 | 9,1 |
| Выход фракции на суммарную смолу, % | 6,2 | 16,5 | 15,0 | 23,5 |
| Потенциальный выход кислых продуктов в пересчете на фталевый ангидрид, % | 3,7 | 6,6 | 3,2 | 5,2 |

объемная скорость 470—518 $\text{нм}^3/\text{м}^3 \text{ час}$. Характеристика отдельных фракций смолы и выход кислых продуктов окисления приводится в таблице 5.

Из этих данных видно, что самый высокий выход фла-

левого ангидрида получен при окислении фракции с максимальным содержанием нафталина.

При различных режимах опытов с объемной скоростью 450—518 $\text{нм}^3/\text{м}^3$ час изучался и выходящий из аппарата состав газа.

Анализ газа дал следующие результаты:

| | | |
|------------------------|---------|----------|
| CO_2 | от 2,5% | до 4,2% |
| CO | от 2,0% | до 9,9% |
| O_2 | от 9,0% | до 13,0% |
| C_nH_m | | до 0,3% |

Из данных таблицы 5 вытекает, что максимальный выход кислых веществ получен из нафталиновой фракции. Однако и здесь выход кислых продуктов превышает теоретический возможный предел в пересчете на нафталин. Теоретический выход фталевого ангидрида из нафталина составляет 116%, в то время, когда истинный выход фталевого ангидрида из фракции камерной смолы значительно превышает эту величину.

Отсюда вытекает, что в образовании фталевого ангидрида в значительной степени принимают участие алкилированные нафталины. Согласно данным таблицы 5 потенциальный выход кислых продуктов в пересчете на фталевый ангидрид составляет на суммарную камерную смолу (фр. 210—360°C) 8,7%, а на фракцию 210—320°C 13,5%. Таковой выход фталевого ангидрида открывает реальные пути организации производства фталевого ангидрида в крупном промышленном масштабе.

Выводы

1. Проведено окисление фракции камерной смолы с кислородом воздуха над катализатором пятиокси ванадия.

2. Показано, что в образовании фталевого ангидрида в значительной степени принимают участие алкилированные нафталины.

3. Показано, что окисление широкой фракции камерной смолы позволяет организовать производство фталевого ангидрида в крупном промышленном масштабе.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Sauger. *Chemical and Engineering News*, 49, 51 (1952).
2. Н. Н. Ворожцов и Д. А. Гуревич. *ЖПХ*, 18, 3 (1945).
3. М. Б. Гофтман, Л. И. Голуб. *ЖПХ*, 28, 507 (1955); 29, 1256, 1740 (1956).
4. М. Б. Гофтман, А. И. Голуб. *Кокс и химия*, 2, 51 (1956).
5. C. R. Kinney, I. Pinkus. *Ind. Eng. Ch.*, 43, 2880 (1951).
6. И. И. Иоффе. *Заводская лаборатория*, 16, 10 (1950).

М. М. Раукас, Э. К. Сийрдэ

О СЕРНОКИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКЕ БЕНЗОЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ ГАЗБЕНЗИНА КАМЕРНЫХ ПЕЧЕЙ

Сернокислотная обработка сырого бензола является в настоящее время преобладающим методом удаления из него непредельных и сернистых соединений. Попытки заменить этот способ очистки другими (гидрирование, очистка на активных землях и т. п.) не нашли до сих пор широкого применения в промышленности. Однако, далеко не все вопросы, связанные с сернокислотной обработкой, окончательно решены и исследования, направленные на усовершенствование этого метода, продолжаются [1, 2].

Проблемы сернокислотной очистки бензола, выделенного из сланцевого газбензина камерных печей, еще более сложны и до сих пор недостаточно изучены. Бензол полученный при ректификации газбензина, содержит значительное количество непредельных, предельных и сернистых соединений. В зависимости от четкости ректификации бромное число бензольной фракции может колебаться от 9,0 до 24. Содержание серы в нем 0,6—0,9%, причем она встречается главным образом в виде соединений тиофенового типа [3].

Задачей настоящей работы является изучение статистики сернокислотной промывки бензола, т. е. установление условий достижения равновесия в реакции между серной кислотой и компонентами газбензина. Изучалось влияние на результат очистки следующих переменных величин: температуры промывки, продолжительности перемешивания, количества серной кислоты и качества исходной фракции.

Методика работы и экспериментальная часть

В опытах использовались двух- до пятнадцатиградусные бензольные фракции, отобранные при ректификации газбензина камерных печей в лабораторных или полупромышленных колоннах эффективностью 12—10 теоретических тарелок при флегмовых числах соответственно 1:10 и 1:4. Исходный газбензин был получен из сланце-перерабатывающего комбината Кохтла-Ярве в июне месяце 1958 года и имел следующую характеристику:

1. удельный вес d_4^{20} — 0,8336
2. бромное число 53 г/100 г
3. показатель преломления n_D^{20} — 1,4743
4. содержание серы 1,02 %.
5. фракционный состав:

| | | |
|----------------|-------------|--------|
| начало кипения | — | 57°C |
| 10 % | выкипает до | 81° |
| 20 % | „ „ | 87° |
| 40 % | „ „ | 97° |
| 60 % | „ „ | 112° |
| 80 % | „ „ | 148° |
| 90 % | „ „ | 191° |
| 95 % | „ „ | 244° |
| остаток | | 3,7 % |
| потери | | 1,3 %. |

Пределы кипения для бензольных фракций определялись стандартным методом. Кроме того для исходных и очищенных продуктов определялся удельный вес (пикнометром), показатель преломления, бромное число (по методу Дюбуа-Скууг'а [4]) и содержание серы (ламповым методом). Данные, характеризующие использованные бензольные фракции, приводятся в соответствующих таблицах.

Опыты показали, что результат промывки при данной продолжительности очистки в значительной степени зависит от интенсивности перемешивания. Поэтому число оборотов мешалки, аппаратура и количество перемешиваемой жидкости были постоянными. Применялась стеклянная колба емкостью 250 мл, снабженная обратным холодильником, термометром и турбинной стеклянной мешалкой с числом оборотов 800 1/мин. Для проведения опытов

В изотермических условиях, аппаратура для реакции находилась в водяном термостате с большой теплоёмкостью, и регулируемой температурой. Температура измерялась, как в термостате, так и в реакционной смеси. В последней колебание температуры при протекании реакции не превышало $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$.

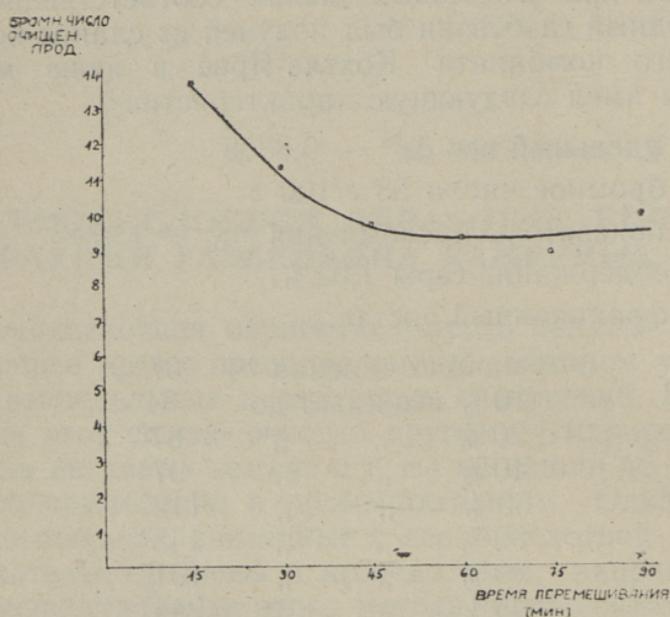


Рис. 1. Зависимость бромного числа очищенного продукта от продолжительности перемешивания.

В первую очередь определялась продолжительность перемешивания, необходимая для достижения равновесия при сернокислотной промывке. Измерения проводились с бензольной фракцией, бромное число которой равнялось 18 при 20° и расход серной кислоты составлял 8% (об.). Применялась 92%-ная серная кислота, т. е. кислота, которая обычно используется в коксохимической промышленности при промывке сырого бензола. Из результатов опыта, представленных на рис. 1, вытекает, что для достижения равновесия было достаточно 45 минут, время которое использовалось также и при следующих промывках.

Для установления влияния температуры на результат сернокислотной промывки были поставлены опыты с тремя бензольными фракциями газбензина, бромное число ко-

торых колебалось от 9,0 до 23,7 при количестве серной кислоты 8% (об.). Соответствующие данные приведены в таблице 1 и на рисунке 2.

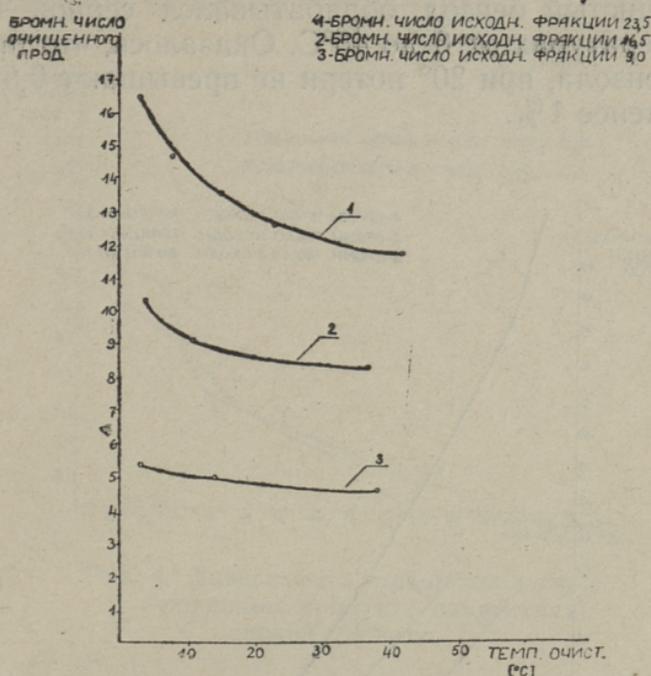


Рис. 2. Зависимость бромного числа очищенного продукта от температуры очистки.

Таблица 1

Влияние температуры на результат сернокислотной обработки бензольной фракции

| № | Температура опыта, °С | Качество исходной фракции | | | Бромное число рафината, г/100 г |
|----|-----------------------|---------------------------|--------------------|------------------------|---------------------------------|
| | | Пределы кипения, °С | Уд. вес d_4^{20} | Бромное число, г/100 г | |
| 1 | 3 | 79,5—81 | 0,8722 | 9,0 | 5,4 |
| 2 | 14 | 79,5—81 | 0,8722 | 9,0 | 5,0 |
| 3 | 38 | 79,5—81 | 0,8722 | 9,0 | 4,6 |
| 4 | 4 | 7,9—83 | | 16,2 | 10,3 |
| 5 | 11 | 7,9—83 | | 16,2 | 9,1 |
| 6 | 37 | 7,9—83 | | 16,2 | 8,3 |
| 7 | 3 | 7,8—92 | 0,8478 | 23,7 | 16,4 |
| 8 | 8 | 7,8—92 | 0,8478 | 23,7 | 14,6 |
| 9 | 15 | 7,8—92 | 0,8478 | 23,7 | 13,5 |
| 10 | 23 | 7,8—92 | 0,8478 | 23,7 | 12,3 |
| 11 | 42 | 7,8—92 | 0,8478 | 23,7 | 11,7 |

Выход промытого продукта в зависимости от температуры колебался в пределах 1—2%. Для выяснения потерь бензола в условиях опыта за счет сульфирования и растворения чистый бензол обрабатывался серной кислотой при температурах от 6 до 45°C. Оказалось, что при 6° нет потерь бензола, при 20° потери не превышают 0,5% и при 45° они менее 1%.

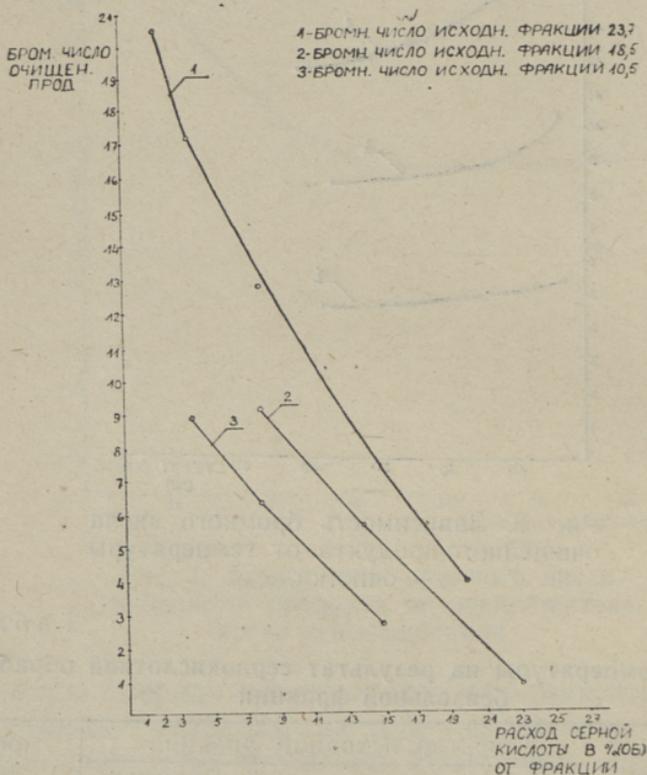


Рис. 3. Зависимость бромного числа очищенного продукта от расхода серной кислоты.

Возможные потери бензола во время сернокислотной промывки очевидно вызваны сополимеризацией бензола с непредельными углеводородами.

Опыты для установления влияния количества серной кислоты на качество промытого продукта были проведены с тремя бензольными фракциями с бромными числами соответственно 10,5, 18,5 и 23,7.

Результаты этих опытов представлены в таблице 2 и на рисунках 3 и 4. Приведенные данные характеризуют определенную зависимость между бромным числом рафината и количеством взятой для обработки серной кислоты.

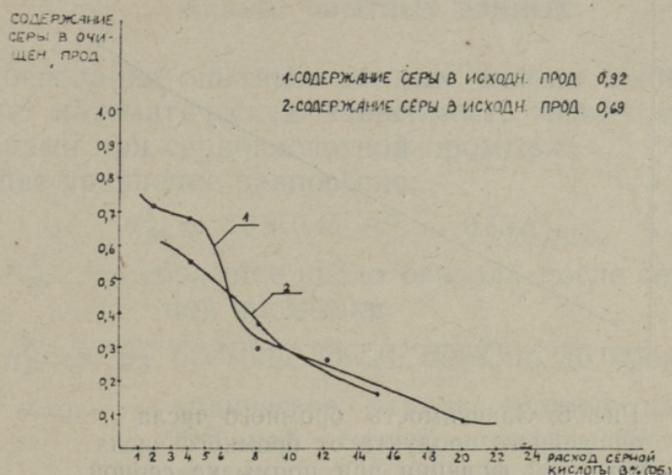


Рис. 4. Зависимость содержания серы в очищенном продукте от расхода серной кислоты.

Таблица 2

Влияние количества серной кислоты на качество обработанного продукта

Температура промывки 20°C

| № | Кол-во N_2SO_4 в % об. от фракции | Качество исходной фракции | | | Качество промытого продукта | | |
|----|---|---------------------------|------------|------|-----------------------------|------------------------|------|
| | | Пределы кипения | d_4^{20} | S% | Бромное число г/100 г | Бромное число, г/100 г | S% |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1 | 2 | 28—92 | 0,8478 | 0,92 | 23,7 | 20,4 | 0,71 |
| 2 | 4 | " | " | " | " | 17,2 | 0,68 |
| 3 | 1 | " | " | " | " | 12,8 | 0,28 |
| 4 | 12 | " | " | " | " | 10,4 | 0,24 |
| 5 | 20 | " | " | " | " | 4,0 | 0,07 |
| 6 | 8 | 72—83 | 0,8570 | 18,5 | " | 9,2 | |
| 7 | 14 | " | " | " | " | 5,7 | |
| 8 | 23 | " | " | " | " | 0,9 | 0,07 |
| 9 | 4 | 79—81 | 0,8698 | 10,5 | 0,69 | 8,9 | 0,55 |
| 10 | 8 | " | " | " | " | 6,4 | 0,36 |
| 11 | 15 | " | " | " | " | 2,7 | 0,15 |

В таблице 3 и на рисунке 5 дается зависимость бромного числа рафината от бромного числа исходной фракции при промывке 92% серной кислотой в количестве 8%

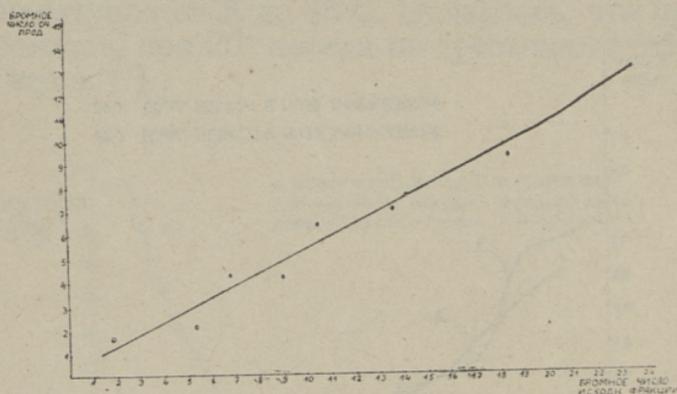


Рис. 5. Зависимость бромного числа очищенного продукта от бромного числа исходной фракции при промывке серной кислотой в количестве 8% (об.).

Таблица 3

Зависимость бромного числа очищенного продукта от бромного числа исходной бензольной фракции
Температура промывки 20°

| № | Качество исходной фракции | | | | Бромное число полу- ченного продукта, г/100 г |
|---|---------------------------|-------------------------------|--|------------------------------|--|
| | Пределы кипения °С | Удельный вес d_4^{20} | Показатель преломлен. n_D^{20} | Бромное число, г/100 г | |
| 1 | 78—92 | 0,8478 | 1,4811 | 23,7 | 12,8 |
| 2 | 72—83 | 0,8570 | 1,4242 | 18,5 | 9,2 |
| 3 | 79—81 | | | 14,2 | 7,6 |
| 4 | 78—85 | | | 13,6 | 7,1 |
| 5 | 79—81 | 0,8698 | 1,4942 | 10,5 | 6,4 |
| 6 | 79—81 | 0,8722 | | 9,0 | 4,2 |
| 7 | 78—85 | | | 6,8 | 4,3 |
| 8 | 79,5—80 | | | 5,3 | 2,1 |
| 9 | 79,5—81 | 0,8705 | 1,4974 | 1,8 | 1,6 |

Во время реакции выделяется относительно большое количество тепла. В калориметрической бомбе при 20°C определялся тепловой эффект сульфирования трехградусот объема фракции.

ной бензольной фракции с бромным числом 17,1 /100 г. Тепловой эффект равнялся примерно $100 \frac{\text{кал}}{2}$ фракции.

Анализ опытных данных

На основании опытных данных можно вывести обобщенную математическую зависимость между отдельными факторами при сернокислотной промывке.

Общее уравнение равновесия:

$$n_{Br}^K = 5,8 + 0,46 n_{Br}^H - 0,55 C_{H_2SO_4}$$

где n_{Br}^K — бромное число бензола после сернокислотной промывки

n_{Br}^H — бромное число бензола до промывки

$C_{H_2SO_4}$ — количество использованной для очистки 92%-ной серной кислоты (в объемных процентах) от количества промытого бензола.

Эта зависимость действительна при условиях:

$$\begin{aligned} 10 < n_{Br}^H < 24 \\ 4 < C_{H_2SO_4} < 22 \end{aligned} \quad (1)$$

и температуре очистки 20°C.

Контрольный расчет доказывает применимость данного уравнения.

Таблица 4

Расхождения между расчетными и опытными бромными числами

| Бромное число сырого бензола n_{Br}^H | Количество использованной серной кислоты (% об.) | Бромное число очищенного продукта | | Расхождение |
|--|---|---|--|-------------|
| | | вычисленное по формуле (1) $n_{Br}^{20^k}$ | найденное опытным путем $n_{Br}^{20^k}$ | |
| 10,5 | 15 | 2,4 | 2,7 | - 0,3 |
| 13,6 | 8 | 7,7 | 7,1 | + 0,6 |
| 14,6 | 8 | 8,1 | 7,6 | + 0,5 |
| 18,5 | 2 | 9,9 | 9,2 | + 0,7 |
| 23,7 | 12 | 10,1 | 10,4 | - 0,3 |

Очистка бензольных фракций при разных температурах показала, что чем выше содержание олефинов в исходной фракции, тем сильнее сказывается влияние температуры. Изменение температуры от 20° до 40° вызывало во всех исходных фракциях только незначительное изменение качества промытого продукта.

Температурная зависимость при сернокислотной промывке

$$n_{Br}^t = 1,36 \frac{n_{Br}^{20}}{t^{0,1}}, \quad (2)$$

где n_{Br}^t — бромное число бензина после очистки серной кислотой при температуре $t^\circ\text{C}$

n_{Br}^{20} — бромное число бензола после очистки серной кислотой при температуре 20°C, найденное по уравнению (1)

t — температура очистки °C

Зависимость действительна в пределах температур $5 < t < 42$.

Таблица 5

Расхождения между бромными числами, вычисленными по формуле (2) и полученными опытным путем

| Бромное число исходного бензола | Температура очистки t | Бромное число очищенного продукта | | Расхождение |
|---------------------------------|-------------------------|--|--|-------------|
| | | вычисленное по формуле (2) n_{Br}^t | полученное опытным путем n_{Br}^t | |
| 9,0 | 38 | 5,2 | 4,6 | +0,6 |
| 16,2 | 37 | 8,4 | 8,3 | +0,1 |
| 23,7 | 8 | 13,8 | 14,6 | -0,8 |
| 23,7 | 23 | 12,4 | 12,3 | +0,1 |

Данные о содержании серы в промытом продукте, приведенные на рисунке 4, показывают, что заметное снижение количества сернистых соединений имеет место только при высоких расходах серной кислоты (8%).

Приведенные зависимости равновесия при обработке газбензина серной кислотой позволяют подобрать условия промывки таким образом, чтобы добиться удаления оле-

финов из бензольной фракции до желаемой степени. Найденные закономерности действительны для одноступенчатой периодической очистки 92%-ной кислотой. Другой возможностью проведения процесса является промывка бензола серной кислотой непрерывным противоточным способом. Как можно судить по литературным данным [1, 5], результаты непрерывной промывки несомненно лучшие, так как при противоточном движении очищаемого бензола и серной кислоты можно уменьшить расход кислоты. Изучение непрерывного процесса сернокислотной очистки тесно связано с выбором аппаратуры и исследованием ее конструкции. Этот вопрос выходил за пределы настоящей работы.

Выводы

1. Выяснены условия достижения равновесия при очистке бензольной фракции сланцевого газбензина камерных печей серной кислотой.
2. Изучено влияние температуры, количества серной кислоты и качества исходной фракции на чистоту полученного продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Е. Карлинский, И. А. Левантович. Кокс и химия, 1956, № 5, 40.
2. F. Sager, F. Palmquist, Erdöl u. Kohle 6, 783 (1953).
3. Х. А. Силланд. Исследование сернистых соединений сланцевой смолы и обессеривания сланцевых моторных топлив. Диссертация, ТПИ, 1958.
4. H. N. D. Du Bois, D. A. Skoog, Anal. Chem. 20, 624 (1948).
5. А. Я. Аарна, Х. А. Силланд. Научные докл. высшей школы, 1, 153 (1958).

Э. К. Сийрде, М. М. Раукас

ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО БЕНЗОЛА МЕТОДОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Для разделения смесей, близких по своим пределам кипения, применяются различные химические или физические методы, а также их комбинации. Из физических методов наиболее распространены следующие: 1. диффузия и термодиффузия, 2. адсорбция и десорбция, 3. фракционированная кристаллизация, 4. экстрагирование селективными растворителями и 5. методы, основанные на дистилляции.

Выбор наиболее целесообразного метода зависит от физических и химических свойств компонентов смеси, от совместного влияния компонентов с различными свойствами, а также от их количественных соотношений.

Узкокипящая бензольная фракция (с пределами кипения 2—7°C) сланцевого газбензина камерных печей, содержащая не менее 85% бензола, представляет собой сложную смесь большого числа компонентов. В поисках рационального способа разделения этой смеси авторы данной статьи изучали экстрактивную дистилляцию (с помощью анилина и фенола), которая, однако, не дала удовлетворительного решения. Задачей настоящей работы было исследование другого из возможных путей выделения из фракции газбензина бензола — фракционированной кристаллизацией. Этот способ относительно мало изучен и теоретические основы процесса пока недостаточно разработаны.

Бензол является в настоящее время ценным химическим сырьем, применение которого в чистом виде неуклонно растет. Очищать бензол одной ректификацией невозможно, так как он образует азеотропные смеси с насы-

ценными углеводородами, пределы кипения которых от 68—100°C. Эти азеотропные смеси перегоняются примерно при температуре кипения самого бензола [1].

Т а б л и ц а 1

Некоторые азеотропные смеси бензола с углеводородами [1]

| № | Соединение | Т-ра кипения соединения, °C | Т-ра кипения азеотропа с бензолом °C | Содержание бензола в азеотропе, в вес. % |
|---|-------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|--|
| 1 | 2, 2, 3 триметилбутан | 80,8 | 76,6 | 49,7 |
| 2 | 2,4-диметилпентан | 80,5 | 76,7 | 50,0 |
| 3 | Циклогексан | 81,4 | 77,7 | 51,8 |
| 4 | 2,3-диметилпентан . . . | 89,8 | 79,2 | 79,5 |
| 5 | Циклогексен | 83,0 | 79,5 | 85, |
| 6 | н-гептан | 98,4 | 80,1 | 99,3 |
| 7 | 2, 2 4-триметилпентан | 99,3 | 80,1 | 97,7 |

Кроме того в сыром продукте присутствуют иногда примеси насыщенных и ненасыщенных углеводородов, выкипающих примерно при температуре кипения бензола.

Т а б л и ц а 2

Некоторые углеводороды, выкипающие около температуры кипения бензола [2]

| № | Соединение | Т-ра кипения соединения °C |
|----|--------------------------------|----------------------------|
| 1 | 2, 2-диметилпентан | 79,2 |
| 2 | бензол | 80,1 |
| 3 | 2, 4-диметилпентен-1 | 80,9 |
| 4 | 2, 4-диметилпентен-2 | 82,6 |
| 5 | тиофен | 84,1 |
| 6 | 3-метилгексен-1 | 84,0 |
| 7 | 2, 3-диметилпентен-1 | 84,2 |
| 8 | 3, 3-диметилпентан | 86,1 |
| 9 | 2-метилгексан | 90,0 |
| 10 | 3-метилгексан | 91,8 |
| 11 | 3-этилпентан | 93,5 |

В таблице 3 приводятся температуры плавления некоторых возможных сопутствующих бензолу веществ.

Температуры плавления некоторых возможных спутников бензола [2]

| № | Соединение | Т-ра плавления °С |
|----|------------------------------|----------------------|
| 1 | Бензол | 5,45 |
| 2 | Циклогексан | 6,5 |
| 3 | 2, 2, 3-триметилбутан | — 25 |
| 4 | Тиофен | — 38,3 |
| 5 | n-гептан | — 90,5 |
| 6 | 3-этилпентан | — 94,6 |
| 7 | Циклогексен | — 103,7 |
| 8 | 2, 2, 4-триметилпентан | — 107,4 |
| 9 | 2-метилгексан | — 119,1 |
| 10 | 3-метилгексан | — 119,4 |
| 11 | 2, 4-диметилпентан | — 123,4 |
| 12 | 2, 2-диметилпентан | — 125 |

Температуры кристаллизации возможных спутников бензола, представленные в предыдущей таблице, на 30—130° ниже температуры кристаллизации самого бензола. Отсюда можно заключить, что фракционированной кристаллизацией можно относительно легко очищать бензол при условии, что не будет образовываться евтектических смесей.

Следовательно в первую очередь требовалось установить условия равновесия при кристаллизации между бензолом и другими компонентами, встречающимися в бензольной фракции газбензина. Кроме того было необходимо выяснить, каким образом методом кристаллизации можно выделить из газбензина камерных печей чистый бензол.

Экспериментальная часть

Опыты по кристаллизации проводились с бензольными фракциями газбензина камерных печей, выделенными ректификацией газбензина, а также с промытыми серной кислотой фракциями, из которых в большей или меньшей степени были удалены олефины. Для исходных фракций и полученных кристаллов были определены пределы кипения, удельный вес, показатели преломления и бромное число (по методу Дэбуа-Скууга [3]). Содержание бензола

в исследуемом продукте рассчитывалось по температуре его кристаллизации, исходя из того, что каждый молярный процент примесей (независимо от их характера) снижает точку замерзания бензола ($5,45^{\circ}\text{C}$) на $0,65^{\circ}\text{C}$ [4]. Такой расчет базируется на ряде предположений, из которых наиболее важным является то, что примеси образуют идеальный раствор с бензолом.

Для чистого бензола, содержащего незначительное количество примесей, описанный способ достаточно достоверен. В нашем случае, когда содержание примесей доходит до 10—15%, подобный расчет целесообразен для обработки опытных данных только в первом приближении.

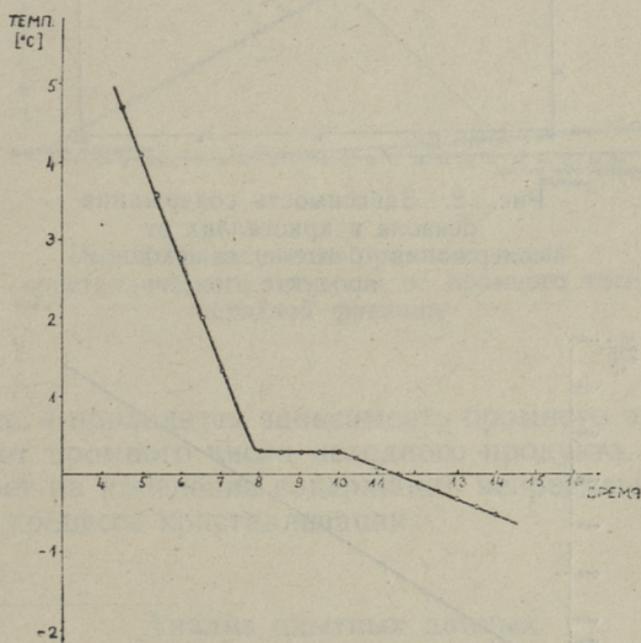


Рис. 1. Кривая охлаждения бензольной фракции.

Для кристаллизации фракции охлаждались при постоянном перемешивании и регистрировалось уменьшение температуры в функции времени. На рис. 1 показана кривая охлаждения двухградусной бензольной фракции. Кристаллы охлаждались до температуры на 1° ниже конца кристаллизации и затем отфильтровывались через охлаждаемый снаружи фильтр.

Результаты кристаллизации приведены в табл. 4 и на рисунках 2, 3 и 4. На основании полученных данных можно построить линию равновесия при кристаллизации (рис. 2). Эта линия показывает соотношение между со-

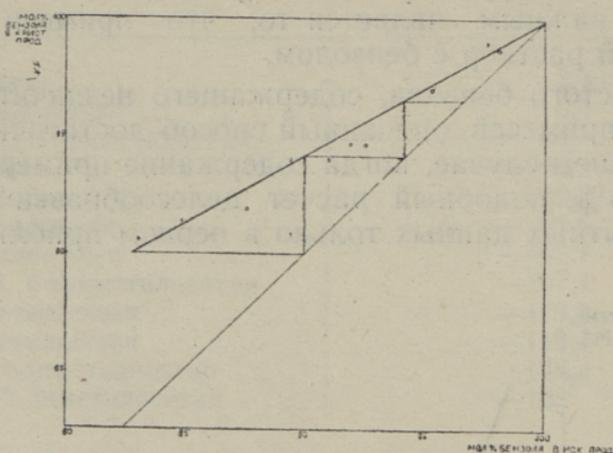


Рис. 2. Зависимость содержания бензола в кристаллах от содержания бензола в исходном продукте.

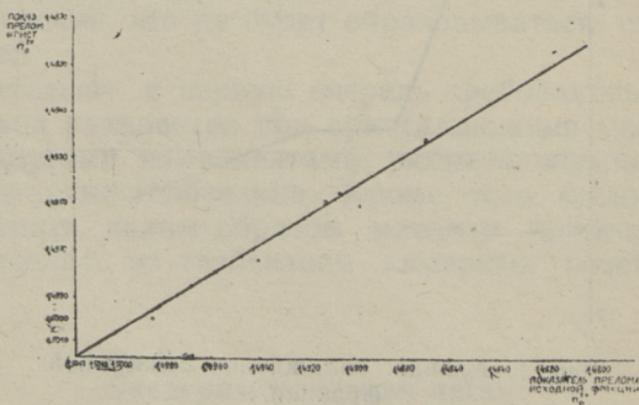


Рис. 3. Зависимость показателя преломления кристаллического продукта от показателя преломления исходной фракции.

держанием бензола в первоначальном растворе и в кристаллах выделенных из раствора. Она в интересующей нас области (содержание бензола больше 82 молярных процентов) практически прямая.

Прямолинейный характер изменения концентрации бензола при кристаллизации виден также на рис. 3, где показана зависимость показателя преломления выкристаллизовавшейся части от показателя преломления исходной фракции.

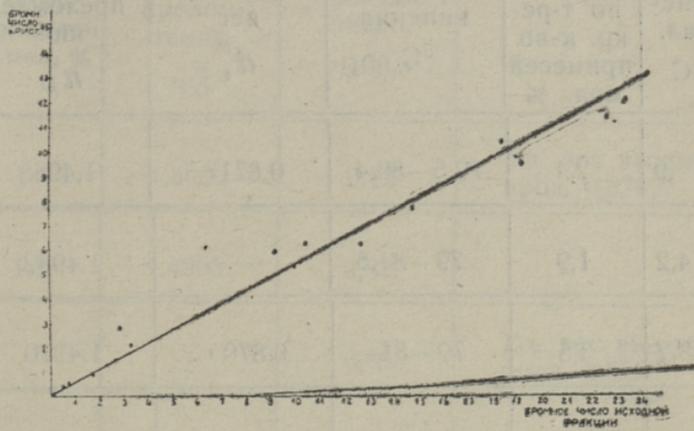


Рис. 4. Зависимость бромного числа кристаллического продукта от бромного числа исходной фракции

На рис. 4 приводится зависимость бромного числа кристаллов от бромного числа исходного продукта. Эта связь указывает на изменение содержания непредельных соединений в процессе кристаллизации.

Анализ опытных данных

По опытным данным, представленным на рисунке 2, можно дать приближенное уравнение равновесия при кристаллизации бензола в следующем виде:

$$y = 40,2 + 0,6x,$$

где y — молярный процент бензола в кристаллах, определенный по температуре кристаллизации и

x — молярный процент бензола в исходной смеси.

Результаты кристаллизации

| № | Качество исходной фракции | | | | | |
|----|---------------------------|---|--------------------|-------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| | Т-ра кристал. °С | Рассчитанное по т-ре кр. к-во примесей мол. % | Пределы кипения °С | Удельный вес d_4^{20} | Показатель преломления n_D^{20} | Бромное число, г/100 г |
| 1 | + ,9 | 2,4 | 79,5—80,4 | 0,8717 | 1,4985 | 0,17 |
| 2 | + 4,2 | 1,9 | 79—81,5 | — | 1,4982 | 0,56 |
| 3 | + 3,2 | 3,5 | 79—81 | 0,8705 | 1,4970 | 1,76 |
| 4 | + 2,6 | 4,4 | 80—81 | — | 1,4930 | 3,23 |
| 5 | + 2,4 | 4,7 | 79—81 | — | 1,4958 | 2,9 |
| 6 | + 0,6 | 7,5 | 79—81,1 | 0,8670 | 1,4947 | 12,7 |
| 7 | + 0,2 | 8,1 | 79—81 | 0,8698 | 1,4942 | 10,5 |
| 8 | - 0,4 | 9 | 79—81,5 | — | 1,4905 | 9,2 |
| 9 | + 0,4 | 7,8 | 79,6—80,0 | 0,8680 | 1,4940 | 10 |
| 10 | - 1,4 | 10,6 | 79—81 | 0,8645 | 1,4911 | 14,9 |
| 11 | - 2,6 | 12,4 | 79—82 | — | 1,4898 | 19,3 |
| 12 | - 4,4 | 15,2 | 76—83 | 0,8570 | 1,4872 | 18,5 |
| 13 | - 5,6 | 17 | 77—82 | — | 1,4817 | 22,8 |

бензольных фракций

| Качество выкристаллизованного продукта | | | | Примечания |
|--|---------------------------|--------------------------------------|---------------------------|----------------------------------|
| Т-ра кристал. °С | К-во примесей в мол. % | Показатель преломления n_D^{20} | Бромное число, г/100 г | |
| +4,8 | 1 | 1,5000 | 0,12 | Уд. вес выкристалл. прод. 0,8762 |
| +4,6 | 1,3 | 1,4995 | 0,32 | |
| — | — | — | 0,86 | Уд. вес выкристалл. прод. 0,8766 |
| — | — | — | 1,18 | Уд. вес кр. 0,8720 |
| +3,8 | 2,5 | 1,4980 | 1,8 | |
| +2,0 | 5,3 | 1,4973 | 6,2 | |
| +2,0 | 5,3 | 1,4970 | 6,2 | |
| +1,6 | 5,9 | 1,4945 | 5,9 | |
| — | — | 1,4974 | 5,3 | |
| +1,6 | 5,9 | 1,4949 | 7,7 | |
| +0,2 | 8,1 | 1,4950 | 9,4 | |
| -0,2 | 8,7 | 1,4923 | 10,3 | |
| -0,7 | 9,4 | 1,4910 | 11,2 | |

В таблице 5 приводятся данные, показывающие отклонение опытных данных от предложенного уравнения.

Таблица 5

| Содержание бензола в исходной смеси мол. % | Содержание бензола в выкристаллизованном продукте, мол. % | | Расхождение между расчетными и опытными данными, % |
|--|---|-----------------------|--|
| | найдено расчетным путем | найдено опытным путем | |
| 97,6 | 99,1 | 99,0 | + 0,1 |
| 91 | 95,2 | 94,1 | + 1,1 |
| 89,4 | 94,2 | 94,1 | + 0,1 |
| 84,8 | 91,5 | 91,3 | + 0,2 |

Кристаллизацию можно повторять несколько раз: расплавить полученные кристаллы и подвергать их новой кристаллизации, добываясь таким путем получения окончательного продукта желаемой чистоты. Если на кривую равновесия (рис. 2) нанести диагональ, то между диагональю и линией равновесия можно построить ступени и таким образом найти число равновесных кристаллизаций, необходимых для получения окончательного продукта требуемой чистоты. Диагональ характеризует состояние, при котором концентрация бензола в кристаллизующем газбензине и в кристаллах будет равна ($x=y$).

Для проверки применимости подобного метода расчета была проведена кристаллизация смеси бензол-толуол, содержащая 70—98% (объем.) бензола. Эта смесь использовалась потому, что были известны ее физические свойства; кроме того было удобно определить состав смеси. На основе контрольных опытов ступени, полученные между кривой равновесия и диагональю, подтверждают правильность графического метода, предложенного для определения изменений концентрации бензола при фракционированной кристаллизации. Такой графический метод аналогичен расчету ступеней изменения концентрации при других диффузионных процессах, как ректификация, экстракция и т. п.

Выход кристаллов зависит от растворимости выкристаллизуемого вещества в маточном растворе. Величина растворимости зависит в свою очередь от количества маточ-

ного раствора, его физических и химических свойств, а также от температуры кристаллизации. Выход бензола в проведенных процессах кристаллизации колебался в пределах от 60—90% от исходной фракции, в соответствии с концентрацией бензола в кристаллизуемой смеси.

Кристаллизация как метод очистки бензола имеет ряд преимуществ: она несложна, не требует никаких реактивов, нет отбросов — фильтрат, который содержит кроме примесей также бензол, может быть использован как добавка к моторным топливам. Кроме того, если иметь в виду, что теплота парообразования бензола в 3 раза больше теплоты плавления, то кристаллизацию можно считать и по теплотехническим соображениям более выгодной, чем способы, связанные с ректификацией.

Выводы

1. Проведена очистка бензольной фракции путем фракционированной кристаллизации.
2. На основании опытных данных найдены условия равновесия между выкристаллизованным бензолом и исходным раствором.
3. Предложен графический метод расчета необходимого числа равновесных кристаллизаций для получения окончательного продукта требуемой чистоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. F. Marschner, W. P. Cropper. *Ind. Eng. Chem.* 38, 262 (1946).
2. Ch. D. Hodgman. *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Publ. Co, Cleveland, 1955—1956.
3. H. D. Du Bois, D. A. Skoog. *Anal. Chem.* 20, 624 (1948).
4. А. Вайсбергер. *Физические методы органической химии*, т. 1, стр. 12, И. Л., Москва, 1950.

Э. К. Сийрде, М. М. Раукас, Э. Г. Уус

О ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА БЕНЗОЛА ИЗ ГАЗБЕНЗИНА КАМЕРНЫХ ПЕЧЕЙ

Решения майского пленума КПСС предусматривают резкое увеличение производства синтетического волокна и пластических масс. В связи с этим сильно возрастает спрос на сырье для их получения.

Важную роль в производстве полимерных продуктов играет бензол — исходное вещество для синтеза фенола. Одним из возможных источников получения бензола является газбензин камерных печей — ценный побочный продукт, образующийся при получении бытового газа из горючих сланцев.

По данным А. С. Гарбузова [1] газбензин камерных печей содержит 29,6% бензола, 12% толуола и 2,1% ксилолов. По данным ВНИИПС'а [2] содержание бензола и толуола соответственно 36,3% и 15,9%. Остальную часть составляют непредельные углеводороды, парафины и нафтены, а также сернистые и кислородсодержащие соединения в примерном соотношении [1] 2,3:1:0,9. Такое более низкое содержание ароматических углеводородов, по сравнению с сырым бензолом коксования, требует для выделения чистых продуктов разработки методов, отличающихся от применяемых в коксохимическом производстве.

По литературным данным для выделения бензола из его смеси с предельными и непредельными углеводородами можно использовать: 1) экстрактивную дистилляцию с применением в качестве сольвента фенола [3] или анилина [4] или 2) азеотропную дистилляцию (с помощью ацетона [5], этанола, метанола [6, 7] или ацетонитрила [8]) или 3) экстракцию (с применением диэтиленгликоля [9] или жидкого сернистого ангидрида [10]) или, наконец,

4) адсорбцию на силикогеле [11]. Все эти методы имеют ряд недостатков: либо слишком громоздкое аппаратное оформление, либо применение дефицитных реактивов, либо очень высокие требования, предъявляемые к исходному сырью в отношении содержания диолефинов и сернистых соединений, что требует сложной предварительной обработки сырья (гидрирование, очистка активными землями и т. п.).

На основании предварительных лабораторных исследований для сравнения различных методов выделения бензола из сланцевого газбензина камерных печей выяснилось, что наиболее целесообразной является схема, включающая следующие стадии: ректификацию с выделением узкокипящей бензольной фракции, сернокислотную обработку фракции и окончательную очистку бензола путем кристаллизации. Определены условия равновесия для сернокислотной обработки фракции и кристаллизации бензола из последней (см. наст. сборник).

Основное различие предложенной технологии от технологии, применяемой в коксохимической промышленности, заключается в окончательной очистке бензола кристаллизацией. Как показали опыты, бензол можно очистить в требуемой степени от примесей сернистых и непредельных соединений при помощи серной кислоты; однако, удельный вес его остается ниже допустимого в нормах. Очищенный продукт содержит насыщенные углеводороды, удаление которых возможно путем кристаллизации, используя разницу в температурах замерзания бензола и предельных соединений.

Результаты опытов

Отдельные фазы предложенного процесса исследовались для разработки технологии выделения бензола из газбензина и выяснения наиболее оптимальных условий.

В опытах использовались две пробы газбензина, отобранные на сланцехимическом комбинате Кохтла-Ярве и имеющие следующую характеристику:

Газбензин 1 подвергался ректификации в колонне эффективностью 10 теоретических тарелок при флегмовом числе 10:1. Кривая ректификации, приведенная на рис. 1, показывает, что бензольную фракцию, в пределах которой

Характеристика газбензина

| Показатели | Проба I | Проба II |
|--------------------------------------|--------------|-----------|
| 1. Дата отбора пробы . . . | февраль 1957 | июнь 1958 |
| 2. Удельный вес d_4^{20} | 0,8241 | 0,8336 |
| 3. Показатель преломления n_D^{20} | — | 1,4743 |
| 4. Бромное число, г/100 г . . | 53 | 53 |
| 5. Содержание серы, % . . . | — | 1,02 |
| 6. Фракционный состав: | | |
| начало кипения, °С | 50 | 57 |
| 10% выкипает до | 76 | 81 |
| 20% „ „ | 83 | 87 |
| 40% „ „ | 93 | 97 |
| 60% „ „ | 106 | 112 |
| 80% „ „ | 141 | 148 |
| 90% „ „ | 200 | 191 |
| 95% „ „ | 294 | 244 |
| Остаток, % | 3 | 3,7 |

бромное число является минимальным, а удельный вес, показатель преломления и удельная дисперсия имеют явно выраженный максимум, можно отделить относительно четко. Выход фракции с пределами кипения 79—81° составлял от исходного газбензина 25,5—27,5% (об). Бромное число двух-трехградусной бензольной фракции равно 11,5—11,9. Удельный вес ее находится в пределах 0,867—0,870. Содержание серы — 0,69—0,79%. На основании данных Х. Силланд [12] эта сера преимущественно тиофеновая.

В следующей стадии бензольная фракция для удаления олефинов и сернистых соединений, промывалась серной кислотой. В коксохимической промышленности промывка смеси бензольной, толуольной и ксилольной фракции проводится с целью увеличения в промываемом продукте содержания непредельных соединений с 2—3 до 4—6% и, в особенности, чтобы добиться за счет более активных олефинов высших фракций удаления тиофена в виде полимерного продукта. Бензольная же фракция сланцевого газбензина содержит примерно 10% олефинов и, как показали опыты, степень извлечения серы не зависит от того, промывается ли узкая бензольная фракция или смесь бензольной, толуольной и ксилольной фракций.

Если промывка проводится по одноступенчатой периодической схеме, результаты ее можно предсказать с достаточной точностью (см. наст. сборник). После очистки узкокипящей бензольной фракции 8% (об) количеством 92%-ной серной кислоты, был выделен бензол, бромное число которого находится в пределах 5—7 и содержание

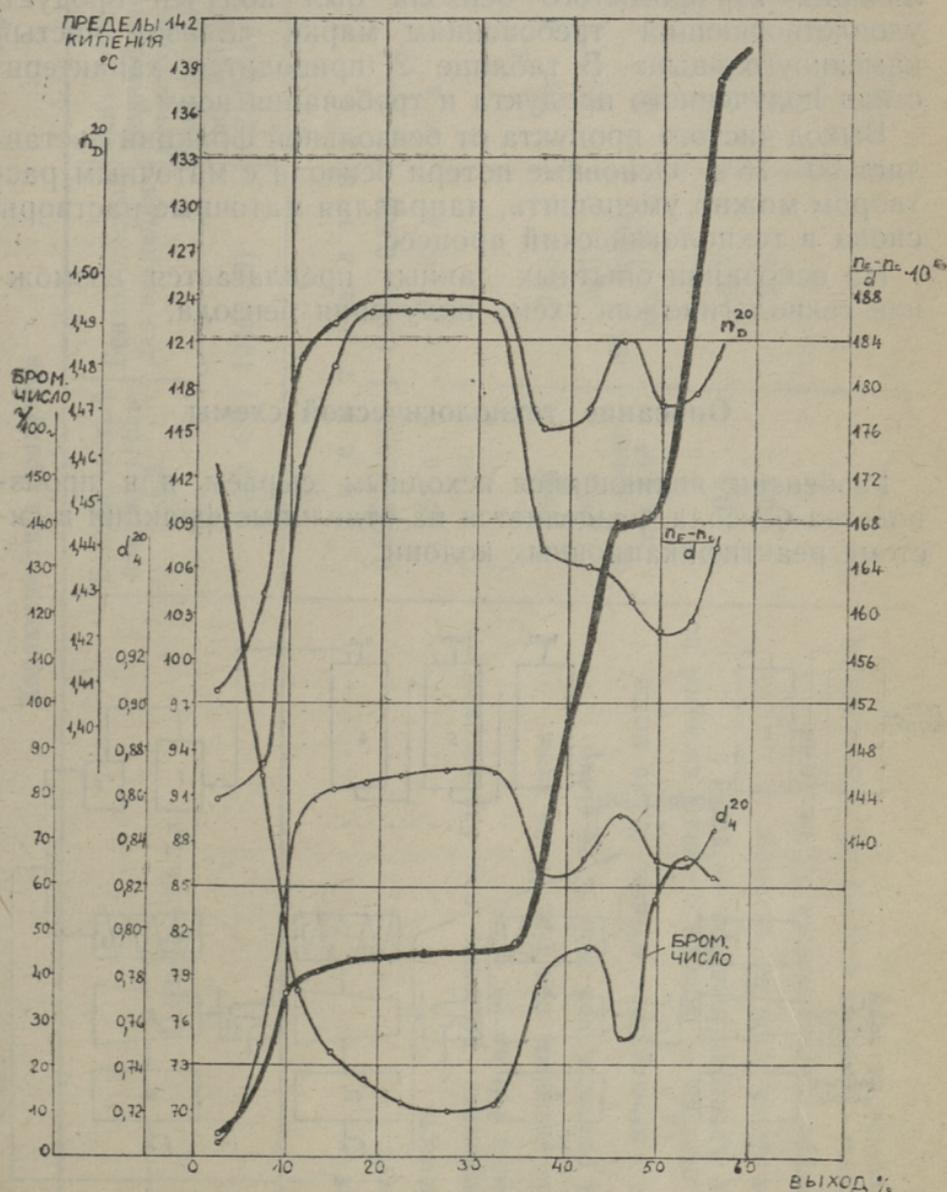


Рис. 1. Кривая ректификации газбензина и физические константы фракций.

серы не более, чем 0,36%. Этот продукт подвергался фракционированной кристаллизации. При этом для получения конечного продукта требуемой чистоты можно использовать кривую равновесия и графический метод расчета необходимого числа равновесных кристаллизаций (см. наст. сборник). Так, после четырехкратной кристаллизации из промытого бензола был получен продукт, удовлетворяющий требованиям марки «Бензол чистый каменноугольный». В таблице 2 приводится характеристика полученного продукта и требования норм.

Выход чистого продукта от бензольной фракции составляет 60—75%. Основные потери бензола с маточным раствором можно уменьшить, направляя маточные растворы снова в технологический процесс.

На основании опытных данных предлагается возможная технологическая схема получения бензола.

Описание технологической схемы

Газбензин, являющийся исходным сырьем для производства бензола, разделяется на отдельные фракции в системе реактификационных колонн.

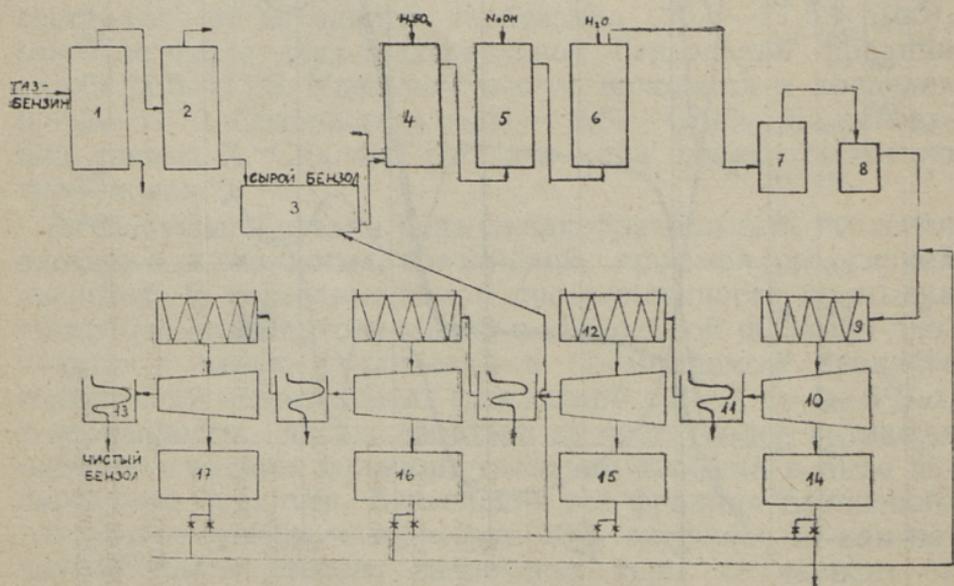


Рис. 2. Технологическая схема получения бензола из газбензина камерных печей.

Характеристика продуктов

| Показатели | Бензол чистый каменноугольный | Бензол чистый для нитрации | Бензол очищенный каменноугольный сорт Б (по МПТУ 2705-50) | Бензол выделенный из сланцевого газбензина |
|--|-------------------------------|----------------------------|---|--|
| | (по ОСТ 10463-39) | | | |
| Реакция | нейтральная | нейтральная | нейтральная | нейтральная |
| Плотность | 0,875—0,880 | 0,875—0,880 | — | 0,8773 |
| Испаряемость | без остатка | без остатка | ка | без остатка |
| Характеристика разгонки при барометрическом давлении 760 мм рт. ст.: | | | | |
| начало разгонки, при t-ре °С не ниже | 79,0 | 79,5 | 78 | 79,1 |
| конец разгонки, при t-ре °С не выше | 80,6 | 80,6 | 83 | 80,6 |
| должно перегоняться объемн. %, не менее | 95 в пределах 1,0° | 95 в пределах 0,8° | 95 | 95 в пределах 1,0° |
| Степень очистки — окраска с серной кислотой по шкале Кремера-Шпилнера, не выше | 0,3 | 0,3 | 2,0 | 0,5 |
| Бромное число, г/100 мл, не выше | 0,4 | 0,4 | — | 0,55 |
| Температура кристаллизации °С, не ниже | — | — | 5 | 4,8 |
| Содержание сернистых соединений, общее, вес. %, в пересчете на серу | — | — | 0,5 | 0,3 |

В первой колонне (см. рис. 2) из газбензина выделяется низкокипящая фракция, содержащая бензол, углеводороды и сернистые соединения. Для удаления из этой фракции низкокипящих углеводородов фракция подвергается вторичной ректификации в колонне 2, из которой в виде донного продукта получается сырой бензол с примесями предельных и непредельных углеводородов и сернистых соединений. Сырой бензол из промежуточного сборника 3 направляется в нижнюю часть непрерывно действующего реактора, куда из ёмкости 4 противотоком поступает 92%-ная серная кислота. Из верхней части реактора, где происходит отстаивание очищенного бензола, направляется последний через противоточные реакторы 5 и 6 для удаления остатков серной кислоты путем промывки бензола раствором едкого натра и водой. Поскольку в бензоле частично остаются более тяжелые компоненты, образовавшиеся под действием серной кислоты, продукт очистки из сборника 7 поступает в дисциplinирующую колонну 8, где перегоняется. После отгонки очищенной серной кислоты бензол идет на кристаллизацию, которая осуществляется в четырехступенчатой системе, каждая ступень в которой снабжена аммиачным холодильником, непрерывно действующей центрифугой, расплавителем и сборником оттеков.

После очистки и перегонки сырой бензол поступает в аммиачный холодильник 9 первой ступени. Из холодильника 9 бензол, содержащий выпавшие кристаллы, поступает в центрифугу 10, в которой отделяются кристаллы, поступающие далее в расплавитель 11, где кристаллы плавятся, так как в нем находятся спирали для подогрева кристаллов теплой водой. Из расплавителя 11 первой ступени бензол поступает в аммиачный холодильник второй ступени 12, где повторяется аналогичный процесс и т. д.

Чистый бензол, полученный из расплавителя 13 четвертой ступени, направляется на склад.

Оттеки из центрифуг собираются в соответствующих сборниках 14. Оттеки из сборников третьей и четвертой ступеней 16, 17 возвращаются обратно в холодильник первой ступени, из сборника второй ступени 15 оттеки поступают в сборник сырого бензола 3. Оттеки первой ступени выводят из процесса.

Итоги

1. Разработана технология и предложена схема технологического процесса для получения чистого бензола из газбензина камерных печей газсланцевых заводов.

2. Разработанный технологический процесс состоит из трех основных фраз: выделение бензольной фракции из газбензина ректификацией, обработка бензольной фракции серной кислотой и окончательная очистка бензола путем кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Гарбузов. Труды ТПИ, сер. А, № 73, 71—85 (1956).
2. М. В. Кобыльская, С. С. Семенов, Е. В. Глушенкова, З. Ф. Шультман. Труды ВНИИПС, 7, 209—216 (1959).
3. С. L. Dunn, G. E. Liedholm. Oil Gas J. 51, Nr. 5, 68—70, 96 (1952).
4. Пат. США 2 537 459, С. А. 45, 4737 (1951).
5. Пат. США 2 576 092, С. А. 46, 1235 (1952).
6. Hisashi Matsumura Kumamoto. J. Sci., Ser. A, Math. Phys. Chem. 1, Nr. 1, 41-49 (1952); cit. С. А. 49, 9264 (1955).
7. Пат. США 2 581 344, С. А. 46, 3246 (1952).
8. V. Berti, T. Bottiglia. Rev. Combustibili 5, 329-60 (1951).
9. Пат. США 2 302 383; Англ. пат. 718 909, С. А. 49, 5825 (1955).
10. R. A. Ratliff, W. B. Strobel. Oil Gas J., 53 87-9 (1954).
11. G. Weber. Oil and Gas J., 50, Nr. 11, 58-9 (1951). 39, 1415 (1945.)
12. Х. А. Силланд. Исследование сернистых соединений сланцевой смолы и обессеривания сланцевых моторных топлив, Диссертация, ТПИ, 1958.

А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа, В. Т. Палуоя

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ 9, 10-АНТРАХИНОНА В СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЕ

Смола полукоксования эстонских горючих сланцев богата содержанием кислородных соединений. До настоящего времени в сланцевой смоле определены моно- и двухатомные фенолы, нафтолы, гетероциклические фенолы, карбоновые кислоты жирного ряда, алифатические и ароматические кетоны.

При систематическом исследовании нейтральных кислородных соединений сланцевой смолы нам удалось выделить в большом количестве 9, 10-антрахинона. Исследованию подвергли сланцевую смолу 35-тонных генераторов Сланцеперерабатывающего комбината Кохтла-Ярве. Суммарную смолу дистиллировали в вакууме и затем обесфеноливали 10%-ным водным раствором едкого натрия. Характеристика обесфеноленной смолы приводится в таблице 1.

Вакуумную фракцию разделили хроматографическим адсорбционным способом с применением в качестве адсорбента силикагеля. В результате многочисленных опытов разделения смолы были получены следующие хроматографические фракции:

| | |
|--|---------|
| парафиновых, нафтеновых и непредельных углеводородов | 12—17%, |
| ароматических углеводородов | 44—49%, |
| кислородных соединений | 33—40%, |
| потери | 4—5%, |

Характеристика фракции кислородных соединений приводится в таблице 2. Кислородные соединения разделили на окиси алюминия с применением в качестве вытесните-

лей в последовательности петролейного эфира, смеси петролейного эфира и бензола, бензола, смеси бензола и ацетона, ацетона и метилового спирта.

Таблица 1

Характеристика вакуумной фракции генераторной смолы

| Показатели | Найдено |
|---------------------------|---------|
| Удельный вес при 20°C | 0,9436 |
| Начало кипения в °С . . . | 258 |
| до 300°C выкипает в % | 26 |
| „ 360°C „ | 77,5 |
| Элементарный состав | |
| в %: | |
| углерод | 81,69 |
| водород | 10,45 |
| сера | 1,04 |
| азот | 0,18 |
| кислород | 3,64 |

Вытесненная бензолом часть (выход 15% на фракцию кислородных соединений) после отгонки растворителя оказалась кристаллическим веществом. Кристаллическое вещество имело следующий элементарный состав:

| | | |
|----------|---|-------|
| кислород | — | 8,1% |
| сера | — | 0,6% |
| водород | — | 9,7% |
| углерод | — | 81,6% |

Таблица 2

Характеристика хроматографической фракции кислородных соединений

| Показатели | Найдено |
|---------------------------------|-----------|
| Элементарный состав в %: | |
| углерод | 79,9—81,0 |
| водород | 9,9—10,0 |
| сера | 0,5— 1,2 |
| кислород | 8,1— 9,1 |
| Содержание гидроксильной группы | |
| в % | 2,1— 2,4 |
| Содержание карбонильной группы | |
| в % | 5,2— 5,6 |

Кристаллическую фракцию многократно перекристаллизовали из бензола и затем сублимировали. Сублимированный продукт оказался слабозелтым веществом и имел игольчатые кристаллы. В таблице 3 приводятся результаты определения свойств полученного вещества и 9,10 — антрахинона.

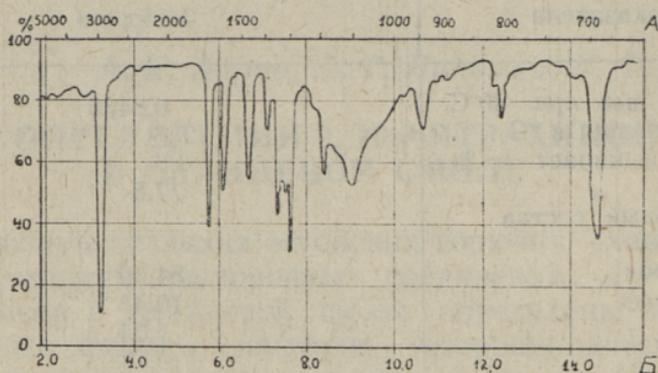


Рис. 1. Инфракрасный спектр 9, 10 — антрахинона. Растворитель — парафиновое масло, кювет — А — волновое число, см⁻¹ Б — длина волны, микроны

Таблица 3

Характеристика выделенного кристаллического вещества и 9,10 — антрахинона

| Показатели | Исследуемое вещество | 9,10-антрахинон |
|--------------------------------------|----------------------|-----------------|
| Температура плавления в °С | 279,5—283,5 | 283,5 |
| Элементарный состав в %: | | |
| углерод | 80,89 | 80,77 |
| водород | 3,91 | 3,85 |
| кислород | 15,20 | 15,38 |
| Молекулярный вес | 208 | 208,2 |

Смесь исследуемого вещества и чистого 9,10-антрахинона 1:1 имела температуру плавления 283,5—294°С. Из исследуемого вещества и чистого антрахинона были изготовлены тонкодисперсные суспензии в парафиновом масле для снятия инфракрасных спектров. Для спектроскопического анализа использовали спектрофотометр ИКС-14.

Спектры чистого 9,10-антрахинона, исследуемого вещества и парафинового масла приводятся на рис. 1, 2 и 3. Типичные максимумы поглощения приводятся также в таблице 4.

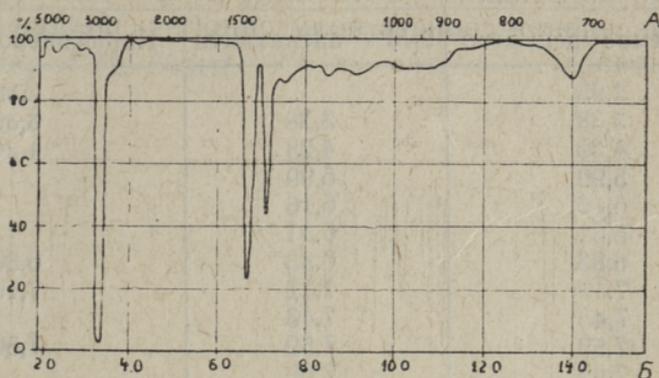


Рис. 2 Инфракрасный спектр парафинового масла. А — волновое число, см^{-1} Б — длина волны, микроны.

Сравнение исследуемого вещества и антрахинона проводили также в ультрафиолетовой области спектра с применением спектрофотометра СФ-4. Спектры исследуемого вещества и антрахинона из раствора *n*-бутанола приводятся на рис. 4.

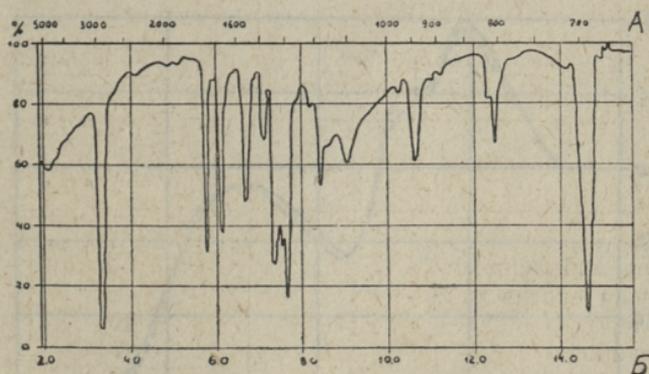


Рис. 3. Инфракрасный спектр исследуемого вещества. Растворитель — парафиновое масло, кювет — А — волновое число, см^{-1} Б — длина волны, микроны

На основании вышеприведенных данных можно подтвердить, что в сланцевой генераторной смоле имеется 9,10-антрахинон в количестве примерно 4—5% на суммарную смолу.

Максимумы поглощения в инфракрасной области в зависимости
от длины волны

| Исследуемое вещество | Длина волны в микронах | |
|----------------------|------------------------|-------------------|
| | 9,10 — антрахинон | Парафиновое масло |
| 2,95 | | 2,88 |
| 3,38 | 3,38 | 3,39 |
| 4,30 | 4,28 | 4,24 |
| 5,99 | 5,99 | |
| 6,16 | 6,16 | |
| 6,31 | 6,31 | |
| 6,83 | 6,83 | 6,80 |
| 7,19 | 7,22 | 7,19 |
| 7,43 | 7,43 | |
| 7,59 | 7,59 | 7,56 |
| 7,69 | 7,69 | |
| 8,17 | 8,20 | |
| 8,42 | 8,43 | 8,53 |
| 9,07 | 9,07 | 8,12 |
| 10,21 | 10,27 | |
| 10,57 | 10,60 | |
| 11,11 | 11,14 | |
| 12,19 | 12,22 | |
| 12,33 | 12,36 | |
| 13,89 | 13,92 | 13,83 |
| 14,41 | 14,44 | |

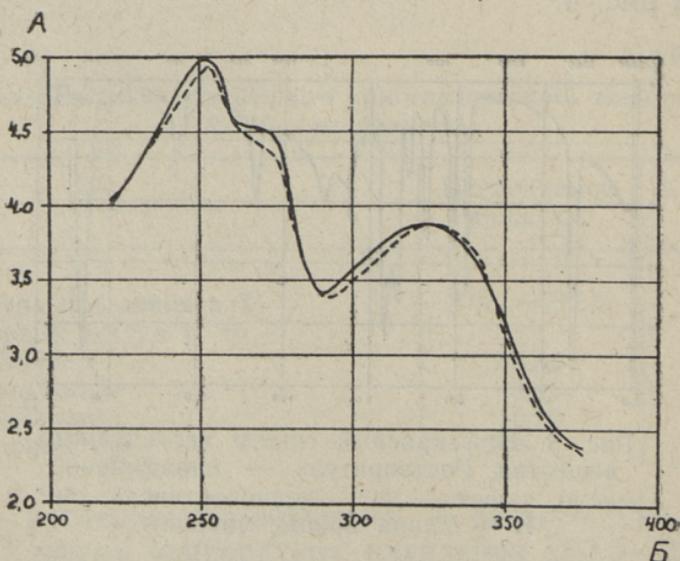


Рис. 4. Ультрафиолетовые спектры антрахинона (сплошная линия) и исследуемого вещества (точечная линия). Растворитель — н-бутанол А — $\lg \epsilon$, Б — длина волны, миллимикроны.

Вывод

Установлено впервые наличие в сланцевой генераторной смоле 9,10-антрахинона.

В настоящей работе принимали участие инженеры Л. Мэлдер и М. Мэги.

А. Я. Аарна, В. Т. Палуоя

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТРАЦЕНА В ГЕНЕРАТОРНОЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЕ

Наличие антрацена в сланцевой генераторной смоле отмечено Л. И. Гуляевой и Н. И. Пышкиной [1]. Антрацен определен спектроскопическим методом в смеси с фенантроном [2].

При исследовании сланцевой генераторной смолы комбината Кохтла-Ярве нам удалось выделить чистого антрацена уже при дистилляции смолы. Суммарную сланцевую смолу дистиллировали в вакууме 5 мм рт. ст. с отбором фракции 112—240°C (240—409°C при 760 мм). Эту фракцию обесфеноливали 10%-ным водным раствором едкого натрия. Обесфеноленную фракцию ректифицировали в аппарате с 20 теоретическими тарелками при остаточном давлении 5 мм рт. ст. Из двух фракций с пределами кипения 155—161°C и 161—167°C (306—314°C и 314—321°C при 760 мм) были выделены однородные кристаллы. Количество полученных фракций составляет

Таблица 1

Характеристика полученного кристаллического вещества и чистого антрацена

| Показатели | Кристаллы из генераторной смолы | Антрацен синтетический |
|----------------------------|---------------------------------|------------------------|
| Температура плавления, °C | 210—213 | 215—215,5 |
| Элементарный состав в %: | | |
| углерод | 94,31 | 94,33 |
| водород | 5,71 | 5,62 |
| Молекулярный вес | 177 | 178 |

8,5% на обесфеноленную фракцию или 1,9% на исходную суммарную генераторную смолу.

Полученные кристаллы очистили перекристаллизацией из нормального гексана. Характеристика полученных кристаллов приводится в таблице 1. Результаты спектроскопического определения максимумов поглощения на спектрофотометре СФ-4 приводятся в таблице 2.

Таблица 2

Максимумы поглощения в ультрафиолетовой области спектра антрацена и исследуемого вещества

| Антрацен синтетический | Исследуемое вещество | Антрацен по литературным данным [3] |
|---|----------------------|-------------------------------------|
| Расположение максимума поглощения в миллимикронах | | |
| | | 222 |
| 247 | 247 | 247 |
| 252,5 | 252,5 | 252,5 |
| 309 | 307 | 309 |
| 324 | 324 | 324 |
| 339,5 | 339,5 | 339 |
| 356,8 | 357 | 356,5 |
| 370,5 | 370,5 | 370 |
| 375,5 | 375,5 | 375 |

По приведенным данным можно считать доказанным наличие в сланцевой генераторной смоле антрацена в количестве около 1—1,5% на суммарную смолу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Гуляева, Н. И. Пышкина. Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, Труды ВНИИПС, вып. 4, стр. 137, 1955.
2. Е. И. Томина, К. В. Чернышева, Е. М. Дементьева. Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, Труды ВНИИПС, вып. 2, стр. 145, 1954.
3. R. Friedel, M. Orchin. Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, New-York, 1953.

А. Я. Аарна, Х. А. Силланд

РЕЗУЛЬТАТЫ ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫХ ОПЫТОВ СЕРНОКИСЛОТНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ СЛАНЦЕВОГО БЕНЗИНА НЕПРЕРЫВНЫМ ПРОТИВОТОЧНЫМ МЕТОДОМ

Главными недостатками нашего сланцевого автобензина являются высокое содержание в нем серы и его недостаточная стабильность при длительном хранении. Снижение содержания серы в сланцевом бензине связано с большими трудностями, обусловленными сравнительно высоким содержанием серы в сыром бензине, в частности в виде тиофеновых соединений, и непредельным характером бензина.

В целях разработки новой методики и технологии очистки, обеспечивающей более высокое качество сланцевого бензина, совершен целый ряд исследовательских работ. К сожалению ни одной из них нельзя, по тем или иным причинам, взять за основу при решении вопроса обессеривания сланцевого бензина в промышленном масштабе.

Наши лабораторные исследования [1] по обессериванию сланцевого бензина серной кислотой непрерывным противоточным методом показали преимущества этого метода по сравнению с периодическим методом очистки, применяемым в настоящее время в нашей сланцеперерабатывающей промышленности. Исследования были проведены в лабораторной колонне с вращающимся сердечником различного типа. При этих исследованиях выяснилось, что наилучшим по технологическим показателям является ротор тарельчатого типа.

На основании лабораторных исследований на комбинате «Кивиыли» была построена полупромышленная

опытная установка для обессеривания сланцевого бензина по принципу непрерывного противотока.

Экспериментальная часть

Полупромышленная установка представляет собой вертикальную колонну с диаметром 0,5 м и высотой 3 м. В колонне вращается ротор, на вал которого насажено 12 тарелок специальной конструкции. Между стеной колонны и тарелки образуется щель шириной 4 мм. Верхняя часть колонны, где ротор тарелок не имеет, работает отстойником.

Очищаемый бензин подавался центробежным насосом через ротаметр и гидравлический затвор в низ колонны, серная кислота из напорного бака поступала самотеком через вентили в верх колонны. По разнице в удельных весах бензин движется непрерывно кверху, серная кислота и кислый гудрон к низу. Движение потоков происходит главным образом в щели между стенкой колонны и тарелками ротора, где также происходит интенсивное контактирование бензина с серной кислотой. Очищенный бензин после отстаивания выходит из верха колонны, кислый гудрон выводится из низа колонны.

Целью настоящей работы было выяснить применимость вышеописанной установки в промышленных условиях и исследовать зависимость содержания серы в очищенном бензине от количества серной кислоты, объемной скорости бензина в установке и скорости вращения ротора.

В качестве сырого бензина был использован обесфеноленный бензин туннельных печей с содержанием серы 0,99%. Содержание фракции до 205°C в обесфеноленном бензине составляло 84%. Методика исследования была следующая.

Очищенный бензин после обработки серной кислотой промывали щелочью и водой, высушивали хлористым кальцием и перегоняли при атмосферном давлении из колбы снабженной дефлегматором. В дистилляте с концом кипения 205°C определили содержание серы ламповым способом. Влияние количества использованной серной кислоты на содержание серы в очищенном бензине исследовалось при объемных скоростях 400 и 600 литров в час. При исследовании влияния объемной скорости по-

следнюю варьировали в пределах от 240 л/час до 1000 л/час. Опыты велись при трех скоростях вращения ротора — при 147, 172 и 200 оборотах в минуту.

Результаты опытов, характеризующие работу установки при различных режимах, приведены в таблице 1.

Из данных таблицы 1 видно, что при первых порциях серной кислоты, примерно до 3%, содержание серы в бензине сильно падает, а при дальнейшем увеличении количества кислоты содержание серы уменьшается лишь незначительно. Выход бензина уменьшается приблизительно прямолинейно с увеличением количества серной кислоты. Отсюда можно заключить, что использование серной кислоты свыше 3% от веса бензина не является целесообразным.

При использовании зависимости содержания серы от объемной скорости бензина в установке были получены в известной степени интересные результаты. Выяснилось, что с увеличением объемной скорости бензина до определенного предела содержание серы в дистиллированном бензине не повышалось, как это можно было ожидать, а наоборот, снижалось. В исследованной установке этой предельной и в смысле удаления сернистых соединений оптимальной объемной скоростью оказалось примерно 600 л/час, что дает суточную производительность 15 м³/сутки. При объемных скоростях свыше 600 л/час содержание серы в бензине опять стало повышаться. Явление существования оптимальной объемной скорости обнаруживалось также при работе с лабораторной установкой аналогичного типа. Описанному явлению можно было бы дать следующее объяснение. При малых объемных скоростях бензин долгое время находится в контакте с серной кислотой, вследствие чего значительная часть непредельных углеводородов успеет, повидимому по месту двойной связи, реагировать с серной кислотой. Некоторая часть из этих соединений разлагается при дистилляции, повышая этим содержание в бензине серы. При оптимальной объемной скорости время для протекания таких реакций, повидимому слишком короткое, но все-таки достаточное для реагирования сернистых соединений с серной кислотой и достижения равновесия в экстрагирующей части процесса обессеривания. При больших объемных скоростях время для реагирования серной кислоты с сернистыми соединениями, в частности

Результаты полупромышленных опытов обессеривания сланцевого бензина по непрерывному противоточному методу

| № опыта | Скорость вращения ротора, об/мин | Продолжительность опыта, час. | Количество бензина при опыте | | | Количество серной кислоты | | Кол-во кислоты в % от веса бензина | Количество гудрона | | Потери бензина с гудроном % | Содержание серы в дист. бензине % | Выход дистиллированного бензина % |
|---------|----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|---------|----------|---------------------------|-----|------------------------------------|--------------------|-----|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | | | л/час. | всего л | всего кг | л | кг | | л | кг | | | |
| 1 | 172 | 6,00 | 400 | 2400 | 1850 | 31 | 56 | 3,0 | 125 | 138 | 4,5 | 0,36 | 90,0 |
| 2 | " | 5,75 | 400 | 2300 | 1770 | 49 | 90 | 5,1 | 190 | 209 | 6,7 | 0,31 | 86,3 |
| 3 | " | 6,50 | 400 | 2600 | 2000 | 25 | 46 | 2,3 | 116 | 128 | 4,1 | 0,43 | 92,3 |
| 4 | " | 7,00 | 400 | 2800 | 2160 | 14 | 25 | 1,2 | 182 | 90 | 3,0 | 0,62 | 94,0 |
| 5 | " | 7,00 | 240 | 1680 | 1290 | 22 | 40 | 3,1 | 94 | 103 | 4,9 | 0,39 | 88,8 |
| 6 | " | 6,83 | 320 | 2180 | 1680 | 30 | 55 | 3,2 | 23 | 135 | 4,8 | 0,37 | 89,8 |
| 7 | " | 7,83 | 600 | 4700 | 3620 | 58 | 105 | 2,9 | 344 | 268 | 4,5 | 0,30 | 90,8 |
| 8 | " | 6,00 | 800 | 4800 | 3700 | 61 | 110 | 3,0 | 249 | 273 | 4,4 | 0,33 | 91,7 |
| 12 | " | 6,75 | 1000 | 6750 | 5200 | 89 | 161 | 3,1 | 344 | 379 | 4,2 | 0,40 | 92,0 |
| 10 | 200 | 7,00 | 600 | 4200 | 3230 | 53 | 96 | 3,0 | 219 | 241 | 4,5 | 0,31 | 90,9 |
| 13 | " | 5,67 | 600 | 3400 | 2620 | 29 | 53 | 2,0 | 143 | 158 | 4,0 | 0,39 | 93,2 |
| 14 | " | 6,75 | 600 | 4050 | 3120 | 25 | 45 | 1,4 | 140 | 154 | 3,5 | 0,47 | 94,6 |
| 15 | " | 6,00 | 600 | 3600 | 2770 | 68 | 122 | 4,4 | 267 | 294 | 6,2 | 0,30 | 87,4 |
| 17 | 147 | 7,50 | 600 | 4500 | 3460 | 55 | 100 | 2,9 | 229 | 252 | 4,4 | 0,31 | 91,5 |

в экстрагирующей части процесса не достигается равновесного состояния обессеривания.

Опыты с различными скоростями вращения ротора показали, что при исследованных скоростях 172 и 200 обор/мин. содержание серы в бензине практически не зависит от скорости вращения ротора. При скорости 147 оборотов в минуту можно наблюдать несколько повышенное содержание серы в бензине. Отсюда можно заключить, что при ширине щели между колонной и ротором в 4 мм, достаточная интенсивность контакта достигается при скорости вращения ротора приблизительно 170 оборотов в минуту, что в общем случае дает линейную скорость примерно 4,5 м/сек. При другой ширине щели этот показатель приобретает, конечно, другую величину.

При найденных оптимальных параметрах, т. е. при объемной скорости 600 л/час и скорости вращения ротора 172 оборота в минуту было проведено обессеривание около 25 м³ бензина. Расход серной кислоты составлял при обессеривании 3% от веса бензина. Очищенный бензин промывали в реакторе обычным периодическим способом щелочью и водой. Окончательная ректификация

Таблица 2

Характеристика сланцевого автобензина, очищенного непрерывным противоточным способом

| Показатели | Найдено |
|--|-------------|
| 1. Удельный вес d_4^{20} | 0,75 |
| 2. Фракционный состав: | |
| начало кипения, °С | 46 |
| 10% перегоняется при °С | 68 |
| 50% перегоняется при °С | 116 |
| 90% " | 188 |
| конец кипения в °С | 205 |
| остаток в колбе в % | 1,2 |
| остаток + потери в % | 3,0 |
| 3. Кислотность в мг КОН на 100 мл | 1,7 |
| 4. Фактических смол (после двухмесячного хранения без ингибитора) в мг на 100 мл | 9,6 |
| 5. Содержание серы в % | 0,33 |
| 6. Испытание на медной пластинке | выдерживает |
| 7. Содержание водорастворимых кислот и оснований | отсутствуют |

бензина была произведена в промышленной ректификационной установке. Выход полученного автобензина при ректификации составлял около 80% от рафинированного бензина, что немного превышает средний выход при ректификации бензина, очищенного периодическим способом. Характеристика автобензина, очищенного непрерывным противоточным способом и ректифицированного в промышленной установке, представлена в таблице 2.

В ы в о д ы

Проведенные полупромышленные опыты по непрерывному сернокислотному обессериванию сланцевого бензина доказывает применимость использованной установки в промышленных условиях. Полученный по этому методу автобензин содержит серы значительно меньше, чем бензин, очищенный по периодическому методу.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Я. А арна, Х. А. С и л л а н д, Исследование непрерывного процесса сернокислотного обессеривания сланцевого бензина, Научные доклады высшей школы, химия и химическая технология, I. 153 (1958).

*E. Rajavee*¹

POLEVKIVI UTTEVEE KOOSSEISU OLENEVUS UTMISEKS KASUTATAVAST SÜSTEEMIST *

Uttevete küsimus on kaasaegses põlevkivitööstuses muutunud tähtsaks probleemiks. Põlevkivi pürogeneetilise lagundamisel saadakse peale õli ja gaasi rikkalikult uttevett, mis sisaldab mitmesuguseid fenooli, orgaanilisi happeid, aldehüüde, ketoone ja mõningaid teisi orgaanilisi ühendeid. Uttevete puhastamine mainitud orgaanilistest ainetest toimub kahel põhjusel. Esiteks ei ole otstarbekohane neid ühendeid suunata veekogudesse sanitaarsest seisukohast ja eelkõige fenooli, millede kontsentratsioon uttevees on teiste orgaaniliste ainetega võrreldes suurim. Teisest küljest uttevees esinevad orgaanilised ained on hinnalised lähteained plastmasside ja teiste orgaaniliste ainetesünteesimiseks. Arenevas põlevkivitööstuses peab sellega arvestama kui faktoriga, millest sõltub põlevkivitööstuse areng üldse.

Uttevete ümbertöötamise seadmete loomisel tuleb arvestada kahte põhiprintsiipi, mida peavad rahuldama uttevete defenoleerimise seadmed.

1) Uttevete defenoleerimise sügavus peab tagama defenoleeritud uttevee sanitaar-tehnilise puhtuse.

2) Utteveest eraldatud fenoolid peavad olema kvaliteetsed, kõlbulikum kasutamiseks toorainena keemiatööstuses.

Esimene uttevete ümbertöötamise seade rajati Kohtla-Järvel 1953. aastal, kus uttevesi puhastati butüülatsetaadi ekstraheerimise menetlusel. Saadud fenoolid osutusid kõlbulikuks lähteaineks sünteetiliste parkainete tootmisel. Täiendavalt mainitud seadmele rajati bioloogiline filter,

* Juhendaja H. Raudsepp.

kus toimus järelejäänud fenoolide hapendamise bioloogiliste faktorite kaasabil heitevee sanitaarpuhtuse astme saavutamiseks.

Võttes kokku senini saavutatud tulemusi uttevete puhastamise alal võib nentida, et kuigi esialgsed näitajad olid rahuldavad, ei saa mainitud tsehhi töö tulemustega rahulduda. Defenoleerimise sügavus ulatub parimal juhul 0,49 g/l, mis on liialt väike. Saadud fenoolide kvaliteet ei rahulda parkaine tööstuse nõudeid ja kombinaadis on sageli nende turustamisega raskusi. Samuti ei rahulda sanitaartehnilisi norme defenoleerimise protsessi heiteveed. Bioloogilised filtrid võivad puhastada fenoolvett, kus fenoolide kontsentratsioon ei ületa 100 mg/l. Siit järeldub, et Kohtla-Järve uttevete tehnoloogia vajab täiendavat uurimist selleks, et lähendada tulemusi eelmainitud nõuetele. Sellest lähtudes on vajalik rida täiendavaid uurimisi neile, mida senini on sooritatud Üleliidulises põlevkiviuurimise instituudis Leningradis.

Üleliidulise põlevkiviuurimise instituudi poolt on uttevete probleemi lahendamiseks tehtud seeria väärtuslikke uurimisi. B. I. Ivanov'i poolt 1948. a. [1] avaldatud uurimistes on toodud mõningad andmed tunnelahjude ja gaasigeneraatorite uttevete koostise kohta. Samas on teostatud uurimisi fenosolvaani DJ solventidega utteveest fenoolide eraldamiseks. Sobiva solvendi valiku teevad B. I. Ivanov, J. A. Kozak [2], leides, et selleks on sobiv butüülatsetaat. B. I. Ivanov ja N. F. Šaronova [3] uurisid Kiviõli tunnelahjude uttevee koostist ja neil õnnestus eraldada utteveest 28 eriühendit. B. I. Ivanov, N. F. Šaronova ja J. A. Kozak [4] selgitasid, et fenoolide keskmine jaotuskoefitsient süsteemis butüülatsetaat-põlevkivi uttevesi võrdub 3,67-le 20°C juures. Autorid teevad järelduse, et uttevetõ ekstraheerimise protsessi mõjutavad temperatuur ja pH. Kui temperatuur ületab 20° ja pH 6, siis kahaneb tunduvalt fenoolide eraldamise aste. I. F. Filippov ja S. M. Karpatsõva [5], uurides Moskva lähedase pruunsõe gaasistamisel saadud gaasistamisvee defenoleerimise protsessi, näitavad, et süsteemis gaasistamise vesi — butüülatsetaat osa fenoolide (450—500 mg/l) ei ekstraheeru. Katsete tulemusena autorid järeldavad, et ammoniaagi manulusel hapendatud fenoolid omavad madalamat jaotuskoefitsenti, mille tõttu eraldamise aste langeb.

Kohtla-Järve kombinaadis toimub põlevkivi utmine mit-

mesugustes termilise režiimi tingimustes. Kamberahjudes põlevkivi gaasistamisrežiimi uurimisi teostas insener K. Help 1957—58. a. kamberahjude katsetsehhis. Selle tulemusena selgusid põhilised senini tundmata näitajad põlevkivi lagunemise tingimuste kohta kamberahjudes. Kamberahjudes toimub tükipõlevkivi kuumutamine läbi seina küttekanalitest, mida köetakse generaatoritsehhidest saadud jääkgaasiga. Põlevkivi gaasistamine toimub kambrites konveksioonsoojusülekande teel. Gaasistamisprotsessil tahke faas liigub soojuskandjale vastuvoolu. Kambri ülemisest osast väljub auru-gaasi segu. Temperatuur vertikaalides tõuseb keskmiselt piki vertikaali kuni 1154°C -ni; vertikaali maksimaalne temperatuur, mida täheldatakse pärast kantimist, tõuseb 1220 — 1250° -ni. Kambri seina temperatuur küttepoolel on 1154°C ja seina uttepoolel 700 — 750°C . Aromaatsete ühendite rohkus aga näitab, et kamberahjus toimub veel kohati kõrgetemperatuuriline lagunemine. Põlevkivi kihi liikumine kambri ja kihi kuumenemise kohta toodud andmeist autor järeldab, et põlevkivi pärast kuivatustsooni koksistub. Temperatuuri tõus algab $0,5\text{ m}$ kaugusel kambri otsmisest seinast ja pärast seda, kui kivi on viibinud kambri 9 — 10 tundi, algab temperatuuri tõus 50°C tunnis, kasvades 22 tunniga kuni 700°C -ni. Auru-gaasi segu eraldatakse kambri 500°C temperatuuri juures ja suundub edasi ekshausteri poolt tekitatud hõren-duse mõjul läbi jahuti, jahtudes 30°C -ni.

Põlevkivi utmiseks kasutatakse Kohtla-Järvel põlevkivi-töötlemise kombinadis 40 — 40 tn läbilaskevõimsusega Pintši ja Kohtla-Järve tüüpi 90 — 100 tn võimsusega Lengiprogaž'i tüüpi generaatoreid. Kohtla-Järve tüüpi generaatorid erinevad esimestest, kuna nad ei oma uttetsooni ja gaasistamistooni eraldavat «korsetti» (kitsamat vahetsooni). Utte temperatuur põlevkivil on mainitud generaatorprotsessidel 500 — 600°C . Põlevkivi liigub vastassuunas soojuskandjale. Auru-gaasisegu eraldatakse generaatori ülaosast 180°C juures ja suunatakse ekshausteri hõren-dusel läbi õhk- ning vesijahutajate. Uttevesi eraldatakse vastavasis settekastides õlist ja suunatakse ümbertöötlemiseks defenoleerimise tsehhi. Nende generaatorite temperatuuri režiimide kohta on ilmunud rida töid K. Luts'u [6], M. Gubergrits'i ja S. Epstein'i [7] uurimustest, millistes on ära toodud täielik ülevaade uttetehnoloogia kohta. Lengiprogaž'i tüüpi generaatorid erinevad eelmistest generaatori-

test suurendatud läbilaskevõime (90—100 tn) poolest ja pealeselle kasutatakse gasifikaatori protsessi intensiivistamiseks auru-õhusegu sissepuhumist gasifikaatorisse. Üksikasjalikke uurimisi on mainitud generaatorite kohta teinud M. Gubergrits [7].

Kolmas uttesüsteem, tunnelahi, on kirjanduse andmeil [6, 7] üldiselt tuntud ja Kohtla-Järvel töötavad tunnelahjud ei paku midagi uut. Utmisele kuuluv põlevkivi viiakse vagonettides hüdrauliliselt töötavate lüüside ja tõukeseadmete abil uttetunneli esimesse lüüsi, mis eraldab kuivatuskambrist välisõhust. Siin kuivatatakse põlevkivi tema enda niiskusest saadava ülekuumendatud auruga, mis tuleb küttegaasidest köetavast ülekuumendajast. Aururinglus kuivatuskambrist ülekuumendajasse ja sealt ülekuumendatult tagasi teostatakse ventilaatorite abil. Iga 8 minuti järele lükatakse vagonettide rong hüdrauliliselt järgmisse lüüsi, mis eraldab utteruumi kuivatuskambrist. Seejärel lükatakse vagonetid utteruumi. Utmisel pidevalt tekkiv auru-gaasi segu juhitakse kondensatsiooni süsteemi, kus järjestikku eraldatakse raskeõli, keskõli ja bensiin. Keskõli suunatakse kondensaatorijahutajast separaatorisse, kus eraldatakse õlist uttevesi. Vagonett, olles läbinud uttetunneli, suunatakse kolmanda lüüsi kaudu kustutuskambrisse, kus poolkoks jahutatakse veega. Kollete kütmine toimub kas õli või gaasiga. Tunneli uttetsoonis on gaaside temperatuur keskmiselt 480°C.

Lähtudes olemasolevaist andmeist utteвете koostise alal ei saa teha põhjendatud järeldusi termilise lagunemise toime ja sellest tingitud uttevee koostise kohta. Küllaltki keeruka probleemi lahendamiseks peaks olema selge ülevaade eri uttesüsteemides rakendatud termilise lagundamise tingimustest, nagu temperatuur ja uttekeskkond, millest on sõltuv uttevee koostis. Senini puuduvad piisavad andmed Kohtla-Järvel töötavais kamberahjudes, tunnelahjudes ja generaatorites tekkinud uttevee fenoolide kohta.

Käesoleva uurimistöö eesmärgiks on selgitada eri uttesüsteemide utteвете koosseisu, mis näitaks teed utteвете maksimaalseks puhastamiseks ja kvaliteetsete fenoolide tootmiseks.

EKSPERIMENTAALNE OSA

Uttevete iseloomustamiseks võeti proovid kamberahjude katsepatarei, tunnelahjude ja generaatoritsehhide settemahutitest, kus keskmise koostisega uttevesi pumbatakse edasi töötlemiseks tsentraal-utteveemahutisse. Proovid võeti dubleerivalt erinevatel aegadel selleks, et veenduda režiimide võimalikus varieerumises. Saadud proovide analüüsiks valiti meetodika, mis on töötatud välja Ivanovi ja Šaronovi poolt [8]. Uttevee koostisest määrati: 1) summaarsed fenoolid bromeerimise ja kondenseerimise meetodil, 2) lenduvad fenoolid bromeerimise meetodil, 3) ammoniaak, 4) tahke jääk, 5) lenduvad happed, 6) oksüdeeruvad ained, 7) pH, 8) õlisisaldus, 9) mehaanilised lisandid.

Summaarsete fenoolide määramine bromeerimise meetodil. Väävelvesiniku vaba uttevesi bromeeritakse bromiid-bromaat lahusega ja reageerimata Br_2 tiitritakse tagasi naatrium-tiosulfaadi lahusega. Lihvitud korgiga pudelisse mahuga 300 ml võetakse uttevett 5—25 ml vastavalt fenoolide sisaldusele. Lisatakse 50 ml 0,01 N $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$ lahu ja 5 ml HCl ja suletakse pudel viivitamatult korgiga. Samas valmistatakse kontrollproov analoogsetes kogustes reaktiividega. Kinnised pudelid asetatakse vesivannile, mille temperatuur on 40—45°C, ja proov säilitatakse antud temperatuuri juures 30 min. Järgnevalt pudelid jahutatakse toatemperatuurini ja lisatakse 15 ml 10% KJ lahu. 5 minutit hiljem reageerimata jood tiitritakse tagasi 0,01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ lahuga. Summaarsete fenoolide hulk arvutatakse vastavalt võrrandile

$$X = \frac{(a-b) \cdot 0,000244 \cdot 1000}{c} = \text{g/l}$$

a —0,01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hulk, ml, mis kuulub kontrolltiitrimiseks.
0,000244 — fenoolide hulk grammides, mis vastab 1 ml 0,01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -le.

b — 0,01 N $Na_2S_2O_3$ hulk *ml*, mis kulub uttevee tiitrimiseks.

c — analüüsiks võetud uttevee hulk.

Lenduvate fenoolide määramine uttevees. Väävelvesiniku vabast utteveest lenduvad fenoolid destilleeritakse ja bromeeritakse $KBr + KBrO_3$ lahuga. Reageerimata Br_2 tiitritakse $Na_2S_2O_3$ lahuga tagasi. Uttevett (500 *ml*) hapendatakse väävelhappega happelise reaktsioonini. Seejärel destilleeritakse hapendatud utteveest 250 *ml*, mis kogutakse 250 *ml* mõõtsilindrisse. Võetakse kolvist 5—25 *ml* uttevett, lisatakse 50 *ml* 0,01 N $KBrO_3 + KBr$ lahu ja 7 *ml* HCl , misjärel pudel suletakse korgiga, soojendatakse proovi 30 minutit 40—45°C juurde vesivanil. Ülejäänud operatsioonid ja arvutus viiakse läbi analoogiliselt kirjeldatud summaarsete fenoolide määramisele.

Mittelenduvate fenoolide määramine. Vastav analüüs põhineb sellel, et mittelenduvad fenoolid pärast uttevee auruga destilleerimist kondenseeritakse formaliiniga vävelhappe manusel.

Uttevesi hapendatakse väävelhappega happelise reaktsioonini ja destilleeritakse lenduvad fenoolid veeauruga. Mittelenduvad fenoolid sadestatakse jäägis. Jääk filtritakse 100 *ml* mõõtkolbi. Mõõtkolvist võetakse 10—50 *ml* vett koonuskolbi ja hapendatakse 5 *ml* konts. väävelhappega, sade filtritakse ja lisatakse 5 *ml* formaldehüüdi. Järgnevalt kolb asetatakse püstjahutajaga keevale vesivannile ja hoitakse selles olekus 2 tundi. Sade filtritakse, pestakse kuuma destilleeritud veega ja kuivatatakse termostaadis kuni jääva kaaluni. Mittelenduvate fenoolide kogus arvutatakse vastavalt võrrandile

$$X = \frac{0,96 \cdot a \cdot 1000 \cdot 100}{b \cdot c} = g/l$$

kus *a* — sademe hulk grammides

b — uttevee hulk *ml*-des, mis võetakse auruga destilleerimiseks

c — destillatsiooni jäägi hulk *ml*-des, mis võetakse määramiseks.

Ketoonide määramine. Analüüsi meetodika põhineb sellele, et ketoonide metüülgrupp leelise reageerides moodustab jodoformi vastavalt reaktsiooni võrrandile

$$CH_3-CO-CH_3 + 3I_2 + 4KOH \rightarrow CHI_3 + HCOOK + 3KI + 3H_2O$$

J_2 lahu võetakse liiaga, reageerimata J_2 tiitritakse tagasi, $Na_2S_2O_3$ lahuga. Uttevesi hapendatakse väävelhappega ja destilleeritakse sellest 25 ml. Destillaat valatakse kolbi ja lisatakse kuni 100 ml-ni destilleeritud vett. Neutraliseeritakse 0,1 N NaOH lahusega. Destilleeritakse 25 ml destillaati ja lahjendatakse see mõõtkolbis 100 ml-ni. Mõõtkolvist võetakse 5–10 ml destillaati kolbi, kuhu lisatakse 50 ml 1 N NaOH ja 25 ml 0,1 N J_2 . Pärast 10-minutilist seismist lisatakse 50 ml 1 N H_2SO_4 ja vaba J_2 tiitritakse 0,1 N $Na_2S_2O_3$ -ga. Paralleelselt tehakse kontrollkatse samades kogustes reaktiividega; 1 N H_2SO_4 võetakse niipalju, et sellest jätkub leelise neutraliseerimiseks. Atsetooni kogus ketoonide kontsentratsioonist arvutatakse võrrandi abil

$$X = \frac{(a-b) \cdot 0,0009677 \cdot 100 \cdot 100}{c \cdot g},$$

kus a — 0,1 N $Na_2S_2O_3$ ml hulk, mis kulub kontrollkatse tiitrimiseks

b — 0,1 N $Na_2S_2O_3$ ml hulk, mis kulub uttevee tiitrimiseks

c — uttevee hulk ml-des, mis võeti destilleerimiseks

g — destillaadi hulk ml-des, mis võeti tiitrimiseks

0,0009677 — atsetooni hulk, mis vastab 1 ml 0,1 N $Na_2S_2O_3$ -le.

Tahke jäägi määramine. Analüüs põhjeneb sellel, et osa ühendeid uttevees ei lendu 65°C juures, jäädes uttevette aurustamisel tahke jäägi näol. 10–100 ml filtreeritud uttevett võetakse kaalutud portselaankaussi. Seejärele aurutatakse vesivannil ja kuivatatakse ning kaalutakse.

Lenduvate hapete määramine. 100 ml uttevett filtritakse ja võetakse pipetiga ümarkolbi ning hapendatakse 2 ml 10% H_2SO_4 -ga. Kolb asetatakse statiivile ja ühendatakse jahutaja ning aurutekitajaga. Destilleeritakse lenduvad happed auruga. Destilleeritakse senikaua kuni on saadud 250 ml destillaati. Pärast destilleerimist valatakse destillaat mõõtkolbi, millest võetakse tiitrimiseks 50 ml destillaati ja tiitritakse 0,1 N NaOH, indikaatoriks fenoolftaleiin. Lenduvate hapete hulk arvutatakse valemiga

$$X = \frac{a \cdot 0,006 \cdot 1000 \cdot 250}{c \cdot d} = g/l$$

kus a — 0,1 N NaOH hulk ml-des, mis kulus tiitrimiseks

c — uttevee hulk ml-des, mis võeti analüüsiks

d — filtraadi hulk ml -des, mis võetakse tiitrimiseks 0,006 äädikhappe hulk g -des, mis vastab 1 ml 0,1 $N NaOH$ -le.

Oksüdeerivate ainete määramine. Selle analüüsi põhiprintsiibiks on, et uttevees leiduvad hapenduvad ained töödeldakse $KMnO_4$ happelises keskkonnas.

Kõik nõud pestakse enne analüüsi $K_2Cr_2O_7$ lahuga. Mõotkolbi võetakse uttevett 1—10 ml vastavalt oksüdeerivate ainete hulgaile ja valatakse destilleeritud vett kuni kriipsuni. Siit võetakse uuesti 10 ml lahjendatud uttevett, pannakse see koonuskolbi, lisatakse vett kuni 100 ml -ni ja lisatakse 5 ml väävelhapet. Seejärel lisatakse proovile 0,01 $N KMnO_4$ lahust ja keedetakse täpselt 10 minutit. Pärast keetmist lisatakse kuumale proovile 10 ml 0,01 $N C_2H_2O_4$ lahust kuni lahus muutub värvituks. Nüüd tiitritakse proov 0,01 $N KMnO_4$ lahusega kuni nõrga roosaka värvuseni. Üheaegselt tehakse ka kontrollkatse sama reaktiivide hulga. Samas kolvis määratakse pärast tiitrimist $KMnO_4$ lahuse normaalsus. Selleks lisatakse 10 ml 0,01 $N C_2H_2O_4$ ja tiitritakse 0,01 $N KMnO_4$ lahusega roosa värvuseni. Oksüdeeruvad ained arvutatakse järgmise võrrandi abil:

$$X = \frac{(a-b) \cdot 0,08}{c} = g/l,$$

kus a — 0,01 $N KMnO_4$ lahuse hulk ml -des, mis kulub uttevee tiitrimiseks

b — 0,01 $N KMnO_4$ lahuse hulk ml -des, mis kulub kontrollkatse tiitrimiseks.

c — analüüsiks võetud uttevee hulk ml -des.

KATSETE TULEMUSED

Uttevete iseloomustamiseks teostati nende analüüs tsehhide kaupa. Võimaliku analüüsivea vältimiseks võeti eri aegadel kaks proovi, mis võimaldas teha järeldusi tsehhide tehnoloogilise režiimi stabiilsuse kohta. Proovi võtmisel tsehhid töötasid normaalrežiimil, eriliste häireteta uttetehnoloogias. Katse tulemused võeti kokku tabelites 1 ja 2. Tabelites on toodud ka andmed I ja II proovide analüüsi tulemuste aritmeetilised keskmised. Uttevee pH on ära toodud kombinaadi uttevete defenoleerimise tsehhi kesk-laboratooriumi keskmistest määramistest, mis ligikaudselt,

kuid suhteliselt õigesti iseloomustavad seda näitajat antud utteveele.

Analüüsides eri uttesüsteemidel saadud utteвете koostist ja stabiilsust ning utteвете koostise sõltumist eri aegadel võetud proovides, võime jagada kõiki utteseadmeid nelja rühma: 1) Pintsi ja Kohtla-Järve tüüpi generaatorid; 2) Lengiprogaz'i tüüpi generaatorid; 3) kamberahjud; 4) tunnelahjud. Kõige ebastabiilsemaks süsteemiks on suured Lengiprogaz'i generaatorid. Keemiliste ainete sisalduse poolest annab see süsteem kõige lahjemat uttevet. Fenoolide kontsentratsioon on 1,8 g/l. See on arvatavasti tingitud asjaolust, et gaasifikaatori protsessi intensiivistamiseks antakse auru- ja õhusegu gasifikaatorisse surve all. Fenoolid tõenäoliselt oksüdeeruvad ja muutuvad vees lahustamatuks. Auru kondenseerumise arvel jahutajates laieneb uttevesi. Pintsi ja Kohtla-Järve tüüpi generaatorite utteveed on ühesuguse keemilise koostisega. Erinevus on ainult teise generaatoritsehhi uttevetel, kus oksüdeeruvate ainete hulk (12,3 g/l) on tunduvalt kõrgem, kui 3 ja 4 tsehhi uttevetes. Orgaaniliste ainete kontsentratsioonide kõikumine uttevees ja suhteliselt väike fenoolide sisaldus võrreldes, näiteks, tunnelahjude tsehhi utteвете fenoolide sisaldusega (generaatoritsehhis 4—5 g/l, tunneltsehhis 14—15 g/l), on seletatav generaatoritsehhi tehnoloogia spetsiifikaga. Šlaki kobestamisel leiab aset õhuimendumine generaatorisse. Tehnilise vee andmine generaatorisse šlaki lõhkumise eesmärgil on faktorid, mis tõenäoliselt põhjustavad fenoolide madalat kontsentratsiooni uttevees, — kuigi vähemal määral kui Lengiprogaz'i tüüpi generaatorite puhul. Uttesüsteemides, kus eelkirjeldatud puuduseid ei esine, on utteвете koostis järsult erinev; näiteks kaudse küttega tunnelahjus on uttemistemperatuur samuti 500°C, kuid utmine temas toimub uttegaasi surve all ja kontakt välisõhuga puudub. Tunnelahjude utteveed sisaldavad fenooli 14 g/l, atsetooni (1,8 g/l), väävelvesinikku, lenduvaid happed (1,4 g/l). Eri klassi moodustavad kamberahjude tsehhi utteveed. Kõrgetemperatuurilistes lagunemistingimustes saadakse fenoolide rikkaim uttevesi (15,8 g/l). Lenduvate fenoolide hulk on seejuures suhteliselt kõrgem (2,8 g/l). Gaasistamisvesi on äärmiselt ebastabiilne ja tumeneb kiiresti õhu käes seismisel. Erinevalt teistest uttevetest on kamberahjude tsehhi veed ammoniaagirikkad (1,9 g/l) ja omavad leelist reaktsiooni.

Kohila-Järve Põlevkivitöötlemise kombinadi
uttevete iseloomustus uttesüsteemide kaupa

| Jrk. nr. | Uttesüsteem Proovi nimetus Proovi võtmise aeg | Kohila-Järve tüüpi gene- raatorid, tsehh nr. 2 | | | Kohila-Järve tüüpi gene- raatorid, tsehh nr. 3 | | | Pintši generaatorid, tsehh nr. 4 | | |
|-------------|---|---|----------------------|---------------|---|----------------------|---------------|-------------------------------------|----------------------|---------------|
| | | I proov 24.9.57. | II proov 26.9.57. | Kesk- mine | I proov 4.10.57. | II proov 4.01.57. | Kesk- mine | I proov 30.9.57. | II proov 3.10.57. | Kesk- mine |
| 1. | Summaarsed fenoolid, g/l | 4,12 | 5,3 | 4,75 | 4,02 | 3,85 | 3,93 | 6,18 | 5,2 | 5,62 |
| 2. | Lenduvad fenoolid, g/l | 0,68 | 0,66 | 0,67 | 0,92 | 0,48 | 0,70 | 0,67 | 0,6 | 0,64 |
| 3. | Mittelenduvad fenoolid, g/l | 3,60 | 4,48 | 4,03 | 3,12 | 2,94 | 3,03 | 5,4 | 4,3 | 4,9 |
| 4. | Atsetoon, ketoonid, g/l | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,12 | 0,04 | 0,07 | 0,10 | 0,11 | 0,11 |
| 5. | Oksüdeeruvad ained, g/l | 12,09 | 12,48 | 12,28 | 9,42 | 6,04 | 7,73 | 9,31 | 8,92 | 9,1 |
| 6. | Ammoniaak, alused, g/l | 0,42 | 0,40 | 0,41 | 0,33 | 0,37 | 0,35 | 0,42 | 0,50 | 0,46 |
| 7. | Lenduvad happed, g/l | 0,70 | 0,57 | 0,69 | 0,84 | 0,72 | 0,78 | 0,70 | 0,67 | 0,68 |
| 8. | Tahke jääk, g/l | 6,63 | 8,12 | 7,35 | 4,4 | 5,94 | 5,0 | 7,62 | 5,81 | 6,71 |
| 9. | Mehhaanilised lisandid, g/l | 0,10 | 0,26 | 0,18 | 0,11 | 0,08 | 0,09 | 0,82 | 0,17 | 0,49 |
| 10. | Õli, g/l | 0,10 | 1,36 | 0,73 | 0,17 | 0,05 | 0,11 | 0,74 | 0,24 | 0,47 |
| 11. | dH | — | — | 3,7—4,0 | — | — | — | — | — | 4,2 |
| 12. | H ₂ S, g/l | puudus | puudus | — | puudus | puudus | — | puudus | puudus | — |

Kohtla-Järve Põlevkivitöötlemise kombinaadi
uttevete iseloomustus uttesüsteemide kaupa

| Jrk. nr. | Uttesüsteem | Lengiprozageneratorid, tsehh nr. 5 | | | Tunnelahjude tsehh | | | Kamberahjude katse- patarei | | |
|-------------|-----------------------------|---------------------------------------|-------------------------|---------------|-----------------------|-------------------------|---------------|--------------------------------|------------------------|---------------|
| | | I proov 25. 10. 57. | II proov 20. 10. 57. | Kesk- mine | I proov 9. 10. 57. | II proov 11. 10. 57. | Kesk- mine | I proov 24. 9. 57. | II proov 24. 9. 57. | Kesk- mine |
| 1. | Summaarsed fenoolid, g/l | 2,12 | 1,56 | 1,84 | 13,41 | 14,60 | 14,0 | 15,80 | 15,94 | 15,87 |
| 2. | Lenduvad fenoolid, g/l | 0,97 | 0,77 | 0,87 | 2,24 | 2,35 | 2,3 | 2,48 | 3,19 | 2,83 |
| 3. | Mittelenduvad fenoolid, g/l | 0,67 | 0,84 | 0,75 | 12,06 | 13,55 | 12,81 | 12,33 | 11,45 | 11,89 |
| 4. | Atsetoon, ketoonid, g/l | 0,52 | 0,21 | 0,36 | 1,49 | 2,15 | 1,82 | 0,04 | 0,06 | 0,05 |
| 5. | Oksüdeeruvad ained, g/l | 6,8 | 6,0 | 6,4 | 25,65 | 20,37 | 23,0 | 19,2 | 22,2 | 20,7 |
| 6. | Ammoniaak, alused, g/l | 0,10 | 0,19 | 0,15 | 0,84 | 0,56 | 0,70 | 1,88 | 1,98 | 1,93 |
| 7. | Lenduvad happed, g/l | 0,91 | 0,59 | 0,75 | 1,46 | 1,35 | 1,40 | — | — | — |
| 8. | Tahke jääk, g/l | 1,65 | 1,25 | 1,35 | 15,10 | 14,52 | 14,81 | 20,4 | 22,6 | 21,5 |
| 9. | Mehaanilised lisandid, g/l | 0,12 | 0,04 | 0,08 | 0,38 | 0,30 | 0,34 | 0,31 | 0,16 | 0,93 |
| 10. | Õli, g/l | 0,09 | 0,07 | 0,08 | 1,77 | 0,95 | 1,36 | 2,74 | 0,2 | 1,51 |
| 11. | pH | — | — | 4,2 | — | — | 5,0 | — | — | 7,3 |
| 12. | H ₂ S | puudus | puudus | — | — | — | 0,048 | puudus | puudus | — |

JÄRELDUSED

1. Käesolevas töös uuriti Kohtla-Järve Põlevkivitöötlemise kombinaadi 2, 3, 4 ja 5 gaasigeneraatorjaama ning kamberahjude ja tunnelahjude uttevett fenoolide, atsetooni, oksüdeeruvate ainete, ammoniaagi, väävelvesiniku, lenduvate hapete, tahke jäägi ja sisalduse seisukohalt.

2. Katsetulemustega on tõestatud eri uttesüsteemide utteвете erinevus.

3. Utteвете koostiselt jagunesid tsehhid 4 rühma: 1) 2, 3 ja 4 generaatorijaam, 2) 5 generaatorjaam, 3) tunnelahjud ja 4) kamberahjud.

4. Tunnelahjude tsehhi ja kamberahjude tsehhi fenoolveed erinesid teistest tsehhidest kõrge fenoolide sisalduse poolest.

5. Kamberahjudetsehhi veed näitavad kõrgemat ammoniaagi sisaldust ja kõige madalamat atsetooni sisaldust. Tunnelahjude tsehhi veed omavad kõrge atsetooni sisalduse ja erinevalt teistest vetest sisaldavad väävelvesinikku.

6. Tõestus, et erinevad tehnoloogilised režiimid põhjustavad pürogeneetiliste vete erinevaid koostisi.

KIRJANDUS

1. Б. И. Иванов. Дефеноляция сланцевых подсмольных вод Труды ВНИИПС, вып. 1, стр. 121, 1948.
2. Б. И. Иванов, Ю. А. Казак, Н. Ф. Шаронова. Дефеноляция подсмольной воды прибалтийских сланцев бутилацетатом, Труды ВНИИПС, вып. 2, стр. 189, 1954.
3. Б. И., Иванов Н. Ф. Шаронова. Химический состав подсмольной воды сланцев прибалтийского месторождения, Труды ВНИИПС, вып. 2, стр. 164, 1954.
4. Б. И. Иванов, Н. Ф. Шаронова, Ю. А. Казак, Распределение фенолов в системе бутилацетат — сланцевая подсмольная вода, Труды ВНИИПС, вып. 3, стр. 90, 1955.
5. И. Ф. Филиппов, С. М. Карпачева. Экстракция фенолов из подсмольной воды органическими растворителями, Газовая промышленность № 1, 1958.
6. K. Luts. Der Estländische Brennschiefer Kukersit, seine Chemie, Technologie und Analyse, Tallinn 1934.
7. С. Л. Эпштейн, М. Я. Губергриц. Практические заметки о конструкции в работе сланцеперегонных генераторов небольшой производительности, Вопросы техники и экономики промышленного полукоксования горючих сланцев, Гостоптехиздат, 1957, стр. 231.

Э. Раявээ

ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА ПОДСМОЛЬНОЙ ВОДЫ ОТ СИСТЕМЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

А Н Н О Т А Ц И Я

Нижеследующая статья посвящена изучению состава подсмольных вод туннельных и камерных печей и газогенераторных станций, оснащенных генераторами различных конструкций.

Подсмольные воды, получаемые в цехах, были исследованы на содержание фенолов (летучих и нелетучих), ацетона, кислот, твердого остатка, окисляемости, *pH*, сероводорода и аммиака.

Средние данные полученных результатов сведены в таблицу:

Состав подсмольных вод

| Компонент | ГГС-4 | ГГС-3 | ГГС-2 | ГГС-5 | Камерн. печи | Туннельн. печи |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------|-------------------|
| Суммарн. фенолы, г/л | 5,62 | 3,93 | 4,75 | 1,84 | 15,87 | 14,04 |
| Летучие фенолы, г/л | 0,64 | 0,70 | 0,67 | 0,87 | 2,83 | 2,30 |
| Нелетучие фенолы, г/л | 4,9 | 3,03 | 4,03 | 0,75 | 11,89 | 12,81 |
| Ацетон, г/л | 0,11 | 0,07 | 0,07 | 0,36 | 0,05 | 1,82 |
| Окисляемые, г/л | 9,11 | 7,23 | 12,28 | 6,40 | 12,2 | 20,7 |
| Тверд. остаток, г/л | 6,81 | 5,04 | — | 1,35 | 21,50 | 14,81 |
| <i>pH</i> | 4,2 | — | 3,7—4 | 4,2 | 7,3 | 5,01 |
| H_2S , г/л | — | — | — | — | — | 0,048 |
| NH_3 , г/л | 0,46 | 0,35 | 0,41 | 0,15 | 1,98 | 0,7 |
| Летуч. кислоты, г/л | 0,68 | 0,78 | 0,69 | 0,75 | 0,34 | 1,40 |

Подытожились следующие заключения:

1. Изучены подсмольные воды цехов СПК Кохтла-Ярве: газогенераторных станций 2, 3, 4 и 5, камерных и туннельных печей по содержанию фенолов (летучих и нелетучих), ацетона, окисляемости, аммиака, сероводорода, летучих кислот, твердого остатка и смолы.

2. Результаты анализов показывают качественное и количественное различие исследованных вод.

3. Подсмольные воды ГГС-2, ГГС-3 и ГГС-4 имеют аналогичный состав.

Воды ГГС-5 сильно отличаются от подсмольных вод других генераторных цехов (содержание фенолов 1,8 г/л и др.).

Близкие составы подсмольных вод по содержанию фенолов показывают цеха камерных и туннельных печей, соответственно 14,04 и 15,87 г/л, отличаясь в основном по содержанию аммиака и ацетона.

В отличие от всех других цехов подсмольная вода туннельного цеха содержит 0,048 г/л сероводорода.

Э. Т. Лухакоодер, Э. К. Сийрде

РАСЧЕТ ПРОЦЕССА ОБЕСФЕНОЛИВАНИЯ ПОДСМОЛЬНОЙ ВОДЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ В АППАРАТЕ, СНАБЖЕННОМ МЕШАЛКОЙ

Подсмольная вода, образующаяся при термическом разложении горючих сланцев, содержит в растворенном виде различные органические вещества [1]. Для выделения этих веществ, в основном фенолов, разработан целый ряд методов [2], причем наиболее часто употребляемым из них является метод экстракции.

Для выделения из подсмольной воды кетонов и низкокипящих альдегидов применяется ректификация. Кроме ацетона путем ректификации выделяются из подсмольной воды также высшие гомологи ацетона, т. н. «бутоны». Последние являются очень хорошим сольвентом для выделения из подсмольной воды, путем экстракции, кислотных соединений (фенолов карбоновых кислот) [3].

Использование бутона в качестве сольвента позволяет также упростить технологическую схему выделения растворенных в подсмольной воде веществ и сделать ее по сравнению с другими технологическими схемами переработки более компактной [4].

Авторами статьи разработаны технология использования бутона в качестве сольвента и определены условия равновесия процесса [3].

В работе приводятся основы расчета процесса экстракции и экстракторов подсмольной воды термического разложения горючих сланцев для случая, когда в качестве сольвента используются бутены и экстракция проводится в аппарате-экстракторе, снабженном трехлопастной мешалкой. Экстракторы, снабженные мешалкой, обладают,

по сравнению с другими экстракционными установками, рядом преимуществ [5, 6].

Необходимое количество экстракторов для выделения из подсмольной воды фенолов, при использовании в качестве сольвента бутона, может быть найдено графическим путем [7].

Графический метод дает теоретически необходимое число равновесных состояний без учета реального процесса.

Необходимое количество экстракторов может быть найдено также аналитически расчетным путем. Этот метод основан на материальном балансе процесса и учитывает степень достижения фактического равновесия при помощи т. н. коэффициента извлечения.

Технологическую эффективность проводимого процесса экстракции можно охарактеризовать при помощи закона распределения $M = \frac{C_y}{C_x}$ через коэффициент извлечения φ , который можно выразить следующим образом:

$$\varphi = \frac{C_{y'}}{C_y} \text{ или } \varphi = \frac{M'}{M} \text{ и } M' = \varphi \cdot M \quad (1)$$

где φ — коэффициент извлечения

$C_{y'}$ — концентрация экстрагируемого вещества в сольвенте в конце процесса

C_y — равновесная концентрация экстрагируемого вещества в сольвенте

C_x — равновесная концентрация экстрагируемого вещества в растворе

M' — фактический коэффициент распределения в процессе экстракции

M — коэффициент распределения в равновесном состоянии.

Коэффициент извлечения по своему физическому смыслу аналогичен коэффициенту полезного действия процесса. Ниже приведен схематически материальный баланс экстракционной установки [2] для случая, когда применяются экстракторы, снабженные мешалкой.

В соответствии с общей схемой процесса, приведенной на рис. 1, и допуская наличие в ней постоянного режима, можно изобразить схему процесса в свободно выбранном m — экстракторе так, как это сделано на рисунке 2.

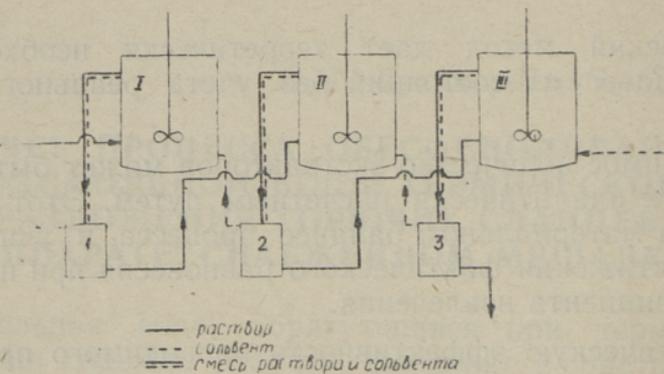


Рис. 1. Схема процесса противоточной экстракции.
I, II, III — экстракторы
1, 2, 3 — сепараторы

Уравнение материального баланса для m — экстрактора имеет вид:

$$C_{x(m-1)} \cdot L + C_{y(m+1)} \cdot S = C_{xm} \cdot L + C_{ym} \cdot S \quad (2)$$

На основании уравнения материального баланса (2) концентрацию раствора, выходящего из m — экстрактора C_{xm} , можно выразить следующим образом:

$$C_{xm} = \frac{C_{x(m-1)} \cdot L + C_{x(m+1)} \cdot S \cdot M}{L + SM} \quad (3)$$

Практически в процессе экстракции полного равновесия не достигается; поэтому на основании формулы (1) уравнение (3) можно написать таким образом:

$$C_{xm} = \frac{C_{x(m-1)} \cdot L + C_{x(m+1)} \cdot S \cdot \varphi \cdot M}{L + S \cdot \varphi \cdot M} \quad (4)$$

Если процесс экстракции будет проводиться в n — экстракторах, то получим n подобных уравнений. Совместное

решение этих уравнений даст конечную концентрацию выходящего раствора (рафината) C_{xn} [11, 12].

$$C_{xn} = \frac{C_{x \text{ нач.}} \left(\frac{S}{L} \cdot \varphi \cdot M - 1\right)}{\left(\frac{S}{L} \cdot \varphi \cdot M\right)^{n+1} - 1} \quad (5)$$

По формуле (5) может быть вычислено необходимое количество экстракторов n , если раствор поступает в установку с концентрацией экстрагируемого вещества $C_{x \text{ нач.}}$ и выходит из процесса экстракции с концентрацией $C_{x \text{ конечн.}}$

$$n = \log \left[\frac{C_{x \text{ нач.}} \left(\frac{S}{L} \cdot \varphi \cdot M - 1\right)}{C_{x \text{ конечн.}}} + 1 \right] : \log \frac{S}{L} \cdot \varphi \cdot M - 1 \quad (6)$$

Из уравнения (6) явствует, что количество экстракторов зависит от соотношения между сольвентом и раствором $\left(\frac{S}{L}\right)$, коэффициента извлечения φ и коэффициента распределения (M) . С увеличением соотношения $\left(\frac{S}{L}\right)$ уменьшается необходимое количество экстракторов.

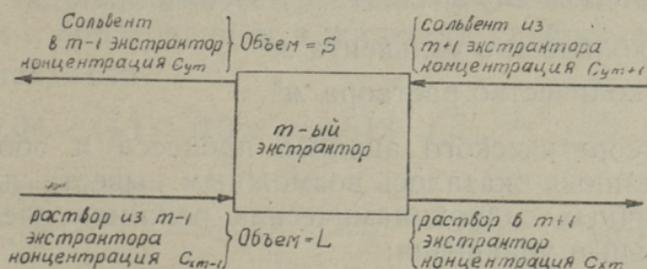


Рис. 2. Схема процесса экстракции в m — экстракторе.

Численное значение коэффициента извлечения зависит от гидродинамического режима в экстракторе и соотношения между сольвентом и раствором.

Нижеприводимые критериальные уравнения, характеризующие зависимость коэффициента извлечения, получены в лабораторных условиях при исследовании кинетики процесса экстракции фенолов из подсмольных вод в экстракторах, снабженных механической мешалкой.

При исследовании гидродинамики в экстракторах, снабженных механической мешалкой, было установлено наличие трех различных гидродинамических режимов.

При обобщении опытных данных выяснилось, что при различных гидродинамических режимах перемешивания можно различить различные зависимости коэффициента извлечения.

Обнаруженные три различных гидродинамических режима можно характеризовать следующим образом:

- I — область малоинтенсивного перемешивания
- II — область интенсивного перемешивания
- III — область интенсивного перемешивания с образованием глубокого конуса в жидкости.

Исследование зависимости коэффициента извлечения от соотношения между сольвентом и раствором показали, что при всех трех гидродинамических режимах мы имеем дело с двумя различными границами соотношения между сольвентом и раствором.

$$\begin{aligned} \text{В первом случае } 0,3 < \frac{S}{L} < 1, \\ \text{во втором случае } 0,04 < \frac{S}{L} < 0,3, \end{aligned}$$

где S — количество сольвента m^3

L — количество раствора m^3

Путем теоретического анализа процесса и обобщения опытных данных оказалось возможным вывести для всех трех различных гидродинамических режимов следующие критериальные уравнения:

I — гидродинамический режим малоинтенсивного перемешивания:

в случае, если $0,04 < \frac{S}{L} < 0,3$

$$\varphi = 0,240 \cdot La_m^{0,05} \cdot \left(\frac{S}{L}\right)^{-0,11} \cdot \left(\frac{Vv}{Vo}\right)^{-0,07}$$

в случае, если $0,3 < \frac{S}{L} < 1$

$$\varphi = 0,190 \cdot La_m^{0,05} \cdot \left(\frac{S}{L}\right)^{-0,3} \cdot \left(\frac{Vv}{Vo}\right)^{-0,07} \quad (7)$$

где $La_m = Eu_m \cdot (Re_m) = \frac{N}{n^3 d^5 \rho} \cdot \frac{n \cdot d^2 \cdot \rho}{\mu} = \frac{N}{n^2 d^3 \mu}$ — моди-

фицированный критерий Лагранжа.

N — мощность мешалки кгм/сек.

n — количество оборотов мешалки

d — диаметр мешалки м

μ — вязкость двухфазной дисперсной системы кг. сек/м²

ρ — плотность двухфазной дисперсной системы $\frac{\text{кг. сек}^2}{\text{м}^4}$

V_v — рабочий объем экстрактора

V_o — масштабный объем 1 м³

Мощность мешалки N может быть рассчитана из критериального уравнения $Eu_m = f(Re_m)$ [8, 9],

где Eu_m — модифицированный критерий Эйлера

Re_m — модифицированный критерий Рейнольдса.

II — гидродинамический режим интенсивного перемешивания:

в случае, если $0,04 < \left(\frac{S}{L}\right) < 0,3$

$$\varphi = 8,4 \cdot 10^{-0,4} \cdot La_m^{0,6} \cdot \left(\frac{S}{L}\right)^{-0,11} \cdot \left(\frac{V_v}{V_o}\right)^{-0,3}$$

если $0,3 < \left(\frac{S}{L}\right) < 1$

$$\varphi = 7,4 \cdot 10^{-0,4} \cdot La_m^{0,6} \cdot \left(\frac{S}{L}\right)^{-0,3} \cdot \left(\frac{V_v}{V_o}\right)^{-0,3}$$

III — гидродинамический режим интенсивного перемешивания с образованием в жидкости глубокого конуса:

в случае, если

$$0,04 < \left(\frac{S}{L}\right) < 0,3 \quad \varphi = 0,513 \cdot La_m^{0,05} \cdot \left(\frac{V_v}{V_o}\right)^{-0,03} \quad (9)$$

в случае, если

$$0,3 < \left(\frac{S}{L}\right) < 1 \quad \varphi = 0,378 \cdot La_m^{0,05} \cdot \left(\frac{S}{L}\right)^{-0,15} \cdot \left(\frac{V_v}{V_o}\right)^{-0,03}$$

количество экстрагированного из раствора вещества G может быть вычислено при помощи основного уравнения массопередачи

$$G = K_v \cdot V_v \cdot \Delta c \cdot \tau,$$

где G — количество экстрагированного вещества

K — коэффициент массопередачи к объему

V — объем жидкости в экстракторе

τ — время контактирования растворителя и раствора.

Зависимость коэффициента массопередачи при всех трех гидродинамических режимах оказалось возможным выразить в виде следующих уравнений:

I — гидродинамический режим малоинтенсивного перемешивания

в случае, если

$$0,04 < \left(\frac{S}{L}\right) < 0,3 K_v = 7,17 \cdot 10^{-8} \cdot La_m^{0,35} \cdot \left(\frac{S}{L}\right)^{1,26} \cdot \left(\frac{Vv}{Vo}\right)^{1,23} \quad (10)$$

в случае, если

$$0,3 < \frac{S}{L} < 1 K_v = 8,76 \cdot 10^{-9} La_m^{0,35} \cdot \left(\frac{S}{L}\right)^{0,5} \cdot \left(\frac{Vv}{Vo}\right)^{-1,23}$$

II — гидродинамический режим интенсивного перемешивания

в случае, если

$$0,04 < \left(\frac{S}{L}\right) < 0,3 K_v = 2,38 \cdot 10^{-11} \cdot La_m^{1,2} \cdot \left(\frac{S}{L}\right)^{1,26} \cdot \left(\frac{Vv}{Vo}\right)^{-1,64} \quad (11)$$

в случае, если

$$0,3 < \left(\frac{S}{L}\right) < 1 K_v = 6,10 \cdot 10^{-12} \cdot La_m^{1,2} \cdot \left(\frac{S}{L}\right)^{0,5} \cdot \left(\frac{Vv}{Vo}\right)^{1,64}$$

III — гидродинамический режим интенсивного перемешивания с образованием в жидкости глубокого конуса

в случае, если

$$0,04 < \left(\frac{S}{L}\right) < 0,3 K_v = 22 \cdot 10^{-7} \cdot La_m^{0,22} \cdot \left(\frac{S}{L}\right)^{0,26} \left(\frac{Vv}{Vo}\right)^{1,1} \quad (12)$$

в случае, если

$$0,3 < \left(\frac{S}{L}\right) < 1 K_v = 6,8 \cdot 10^{-8} \cdot La_m^{0,22} \cdot \left(\frac{S}{L}\right)^{0,5} \cdot \left(\frac{Vv}{Vo}\right)^{-1,1}$$

Гидродинамические режимы и переходы от одного гидродинамического режима к другому могут быть определены при помощи следующих неравенств:

Гидродинамический режим малоинтенсивного перемешивания имеет место в случае, когда

$$La_m^{0,6} \cdot \left(\frac{S}{L}\right)^{-0,11} \left(\frac{Vv}{Vo}\right)^{-0,3} < 715. \quad (13)$$

Гидродинамический режим интенсивного перемешивания имеет место в случае, когда

$$715 < La_m^{0,6} \cdot \left(\frac{S}{L}\right)^{-0,11} \cdot \left(\frac{Vv}{Vo}\right)^{-0,3} > 1100 \quad (14)$$

Гидродинамический режим интенсивного перемешивания с образованием глубокого конуса в жидкости имеет место когда

$$La_m^{0,6} \cdot \left(\frac{S}{L}\right)^{-0,11} \cdot \left(\frac{Vv}{Vo}\right)^{-0,3} > 1100 \quad (15)$$

Неравенства (13, 14, 15), характеризующие различные гидродинамические режимы, справедливы при условии, $0,04 < \left(\frac{S}{L}\right) < 0,3$.

Приведенные критериальные уравнения зависимости коэффициента извлечения (7, 8, 9), коэффициента массо-

передачи (10, 11, 12) и гидродинамических режимов (13, 14, 15) получены опытным путем в следующих пределах

$$1 > \left(\frac{s}{L}\right) > 0,04$$

$$448 < La_m < 14650$$

и в случае, когда размеры мешалок сосуда и высота уровня жидкости в экстракторе соответствуют соотношениям, приведенным в таблице 1. Эти отношения оказались наиболее подходящими для достижения максимального эффекта перемешивания [8, 9, 10].

Таблица 1

Соотношения между размерами мешалки, экскаватора и высотой уровня жидкости

| | H/d | D/d | s/d |
|---|-------|-------|-------|
| Пропеллерная мешалка, трехлопастная с углом подъема d | 3,5 | 3,8 | 1 |

H — высота уровня жидкости в экскаваторе

d — диаметр мешалки

D — диаметр экстрактора

s — высота мешалки от днища экстрактора.

С расчетно-технической точки зрения кажется более удобным производить расчет процесса экстракции и необходимого количества экстракторов при помощи коэффициента извлечения и материального баланса.

Для характеристики применения вышеприведенных критериальных уравнений при решении практических задач с помощью коэффициента извлечения ниже приводится пример расчета количества экстракторов, необходимого для экстрагирования бутонами подсмольных вод термического разложения горючих сланцев, числа оборотов мешалки и мощности мешалки.

Исходные данные, используемые в примере расчета, приведены в таблице 2.

В соответствии с количеством экстрагируемой подсмольной воды и оптимальным геометрическим соотношением установки, приведенным в таблице 1, необходимо в первую очередь найти размеры экстрактора и мешалки.

Исходные данные к примеру расчета

| Нач концентрация подсмолян. воды S_x нач. [г/л] | Концентрация под мол. воды S_x конеч. [г/л] | Коэффициент распределения M | Кол. подсмолян. воды V_o [м ³ /час] | Соотношение между сольвентом и раствором $\frac{S}{L}$ | Время контакта между сольвентом и раствором [мин] | Вязкость смеси подсмольной воды и сольвента [сПз] | Удельн. в с подсмолян. воды [кг/м ³] |
|---|---|-------------------------------|--|--|---|---|--|
| 10,0 | 0,4 | 12,0 | 6,0 | 1 : 5 | 6 | 1,1 | 1,000 |

Предположим, что время контактирования сольвента и раствора (продолжительность экстрагирования) в одном экстракторе равно $\tau = 6$ мин. При помощи продолжительности контактирования можно вычислить рабочий объем экстрактора V_v

$$V_v = \frac{V_o \cdot 1,2 \cdot \tau}{60} = \frac{6 \cdot 1,2 \cdot 6}{60} = 0,720 \text{ м}^3$$

где V_o — объем подсмольной воды в м³/час
 τ — время контактирования в мин.
 1,2 — объемный фактор сольвента

Так как $H = D$, то диаметр экстрактора может быть вычислен по уравнению

$$V_v = \frac{\pi \cdot D^3}{4} \cdot D, \text{ отсюда } D = \sqrt[3]{\frac{0,720}{0,785}} = 0,972 \text{ м}$$

Если экстрактор снабжен трехлопастной пропеллерной мешалкой, то на основании соотношений, приведенных в таблице 1, диаметр подобной мешалки $d_{\text{меш}}$ равен

$$d_{\text{меш}} = \frac{D}{3,8} = \frac{0,972}{3,8} = 0,256 \text{ м} \approx 0,26 \text{ м}$$

Выбрав режимом перемешивания в экстракторе режим интенсивного перемешивания как наиболее экономичный и эффективный, получим по (14):

$$715 < La_m^{0,6} \cdot \left(\frac{S}{L}\right)^{-0,11} \cdot \left(\frac{V_v}{V_o}\right)^{0,3} < 1100.$$

Примем за основу дальнейшего расчета условие, при котором

$$1070 = La_m^{0,6} \cdot \left(\frac{S}{L}\right)^{-0,11} \cdot \left(\frac{V_v}{V_o}\right)^{-0,3};$$

отсюда

$$\begin{aligned} La_m &= \sqrt[0,6]{1070 \left(\frac{S}{L}\right)^{0,11} \cdot \left(\frac{Vv}{Vo}\right)^{0,3}} = \\ &= \sqrt[0,6]{1070 \cdot 0,2^{0,11} \cdot 0,720^{0,3}} = 71000, \end{aligned}$$

так как

$$La_m = Eu_m \cdot Re_m \quad (I)$$

и в случае трехлопастной пропеллерной мешалки в данном случае справедливо критериальное уравнение [8, 9].

$$Eu_m = \frac{1,19}{Re_m^{0,15}} \quad (II)$$

Заменив в выражении (I) Eu_m соответствующим его значением (II) получим

$$La_m = \frac{1,19}{Re_m^{0,15}} \cdot Re_m = 1,19 \cdot Re_m^{0,15} \quad (III)$$

Так как значение La_m найдено уже раньше, то из уравнения (III) можно найти число оборотов мешалки

$$\begin{aligned} 71000 &= 1,19 \cdot Re_m^{0,85} \\ \text{где } Re_m &= \sqrt[0,85]{\frac{71000}{1,19}} = 417000 \quad (IV) \end{aligned}$$

$$Re_m = 1000 \frac{n \cdot d^2 \cdot \gamma}{z}$$

где γ — удельный вес двухфазной дисперсной системы кг/м^3

z — вязкость фвухфазной дисперсной системы в сантипуазах.

Решая уравнение (IV) по отношению к n и подставив в уравнение соответствующие численные значения, получим:

$$n = \frac{Re_m \cdot z}{d^2 \cdot \gamma \cdot 1000} = \frac{417000 \cdot 1,1}{0,0075 \cdot 1000 \cdot 1000} = 6,80 \text{ об/сек.}$$

или 408 об/мин.

Необходимая мощность мешалки может быть вычислена по уравнению

$$Eu_m = \frac{N}{n^3 d^5 \cdot \rho} \text{ и } Eu_m = \frac{1,19}{Re_m^{0,15}}$$

$$\begin{aligned} \text{тогда } N &= \frac{1,19}{Re_m^{0,15}} \cdot n^3 \cdot d^5 \cdot \rho = \frac{1,19}{412000^{0,15}} \\ &= 6,8^3 \cdot 0,26^5 \cdot \frac{1000}{9,81} = 6,4 \text{ кгм/сек} \end{aligned}$$

Вычисленная мощность мешалки необходима в рабочий период. При выборе мотора необходимо учитывать пусковую мощность и потери при передаче энергии, ввиду чего мощность мешалки увеличится.

Коэффициент извлечения по уравнению (8) при условии $0,04 < (\frac{S}{L}) < 0,3$

$$\varphi = 8,4 \cdot 10^{-4} \cdot La_m^{0,6} \cdot (\frac{S}{L})^{-0,11} \cdot (\frac{Vv}{Vo})^{-0,3} =$$

$$= 8,4 \cdot 10^{-0,4} \cdot 71000^{0,6} \cdot 0,2^{-0,11} \cdot 0,720^{-0,3} = 0,9$$

Необходимое количество экстракторов может быть вычислено по уравнению

$$n = \log \left[\frac{C_{x \text{ нач.}} \left(\frac{S}{L} \cdot \varphi \cdot M - 1 \right)}{C_{x \text{ конечн.}}} + 1 \right] : \log \left(\frac{S}{L} \right) \cdot \varphi \cdot M - 1$$

Подставив численные значения, получим

$$n = \log \left[\frac{10(0,2 \cdot 0,9 \cdot 1,2 - 1)}{0,4} + 1 \right] : \log 0,2 \cdot 0,9 \cdot 12 - 1 =$$

$$= 3,28 \approx 4$$

Необходимое число экстракторов равно 4.

Выводы

1. Даны формулы для определения количества экстракторов, необходимого при экстрагировании подсмольной воды термического разложения горючих сланцев.

2. Приведены критериальные уравнения зависимости коэффициента извлечения и коэффициента массопередачи при трех различных гидродинамических режимах.

3. Показана пригодность применения критериальных уравнений, выведенных в настоящей работе, для практического расчета процесса обесфеноливания подсмольных вод термического разложения горючих сланцев путем экстракции в аппаратах, снабженных механической мешалкой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов Б. И., Шарикова Н. Ф., Химия и технология продуктов переработки сланцев. Вып. II, Гостоптехиздат, 1954.
2. Жуков А. И., Монгайт И. Л. и др., Проектирование сооружений для очистки промышленных сточных вод. Ленинград, 1949.
3. Сийрде Э. К., Лухакоодер Э. Т., Труды Таллинского политехнического института, № 63 (1955).

4. Siirde E., Luhakooder E., Tehnika ja tootmine № 7, 12, (1958).
5. Жидкостная экстракция, сборник статей под ред. А. Г. Касаткина, М. 1958.
6. Davis M. W., Hicks T. E. Vermeulen T., Chem. Eng. Prog. 50, 188 (1954).
7. Alders L. Liquid — liquid extraxtion Amsterdam, New-York, 1955.
8. Кафаров В. В. Процессы перемешивания в жидких средах ГХИ, 1949.
9. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии, ГХИ, 1955.
10. Rushton J. H. Coticich E. W., Everett H. J., Chem. Eng. Prog. 46, 395 (1950).
11. Greber W. Zur Berechnung von mehrstufigen Extraktion Anlagen. Freiburger Forschungshefte A. 46, (1956).
12. Hunter T. G., Nash A. W., Journal Soc. Chem. Eng. 51, 288 (1932).

В. Я. Михельсон

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ КИСЛОТНЫХ ЧИСЕЛ СЛАНЦЕВЫХ МАСЕЛ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ

Темный цвет и наличие большого количества фенолов в сланцевых маслах обуславливают значительные затруднения при определении кислотных чисел. Еще ббльшие затруднения встречаются при определении карбоновых кислот в сланцевых фенолах.

Вследствие темного цвета титрование сланцевых масел (и фенольных фракций) растворами щелочей в присутствии цветных индикаторов практически неосуществимо. Потенциометрическое титрование также не дает уверенных результатов. Главными причинами, ограничивающими ценность потенциометрического метода при определении кислотных чисел сланцевых масел, являются: высокий pH в точке перехода, неблагоприятный для обычно применяемых электродов; большая разность в силе кислот, присутствующих в сланцевых маслах; изменение окислительно-восстановительных свойств титруемой среды с изменением pH , связанное с наличием фенолов.

Скрынникова и сотрудники [1] более подробно изучали возможность определения кислотных чисел в сланцевых маслах потенциометрическим методом в различных вариантах. Авторы приходят к выводу, что достаточно точные результаты при определении кислотных чисел сланцевых масел могут быть получены титрованием до эквивалентного потенциала по улучшенному авторами методу ГОСТ-1784—47. Основным критерием для выводов авторы приняли сходимость параллельных определений.

Наш практический опыт применения потенциометрических методов определения кислотных чисел в сланцевых

маслах показывает, что они не дают надежных результатов. При титровании до эквивалентной точки по ГОСТ—1784—47 результат зависит от продолжительности титрования, причем, естественно, если при титровании параллельных навесок исследуемого масла точно соблюсти время, результаты получаются сходящимися, а в противном случае нет. При титровании с сурьмяным электродом потенциал устанавливается неопределенно в области, близкой к эквивалентной точке. Затруднения возрастают при определении кислотных чисел тяжелых фракций сланцевых масел.

Нами исследована возможность применения низкочастотной кондуктометрии для определения кислотных чисел сланцевых масел.

Непосредственное низкочастотное кондуктометрическое титрование карбоновых кислот сильными щелочами в органических растворителях не дает четкого излома графика титрования в эквивалентной точке. Поэтому были исследованы две другие возможности: 1) титрование органическими аминами (вариант 1); 2) перевод кислот в соли органических аминов и титрование солей сильными основаниями (вариант 2).

Аппаратурное оформление

Ячейка для титрования изображена на рис. 1 (а).

Примененный нами «кондуктометрический электрод» обладает достаточной жесткостью, и на ее изготовление расходуют два отрезка платиновой проволоки $\varnothing 0,1$ мм длиной по 10 см. Платиновая проволока намотана равномерно на каркас из стеклянной палочки $\varnothing = 1,5$ мм и слегка к нему припаяна. Платина пропаяна через стекло и внутри трубки — к медным выводам. В остальном конструкция электрода ясна из рисунка 1 (б).

Примененный нами мост для измерения сопротивлений приведен на рис. 2. Мост собран из имеющихся в продаже элементов: генератора, индикатора и магазина сопротивлений. Остальные детали моста собраны в специально изготовленной металлической коробке. Магазин сопротивлений экранирован медной фольгой. Все соединительные провода экранированы и заземлены.

Конденсатор C_3 подбирается в начале опытов так, чтобы изменения ёмкостей во время определений могли быть компенсированы с помощью магазина ёмкостей C_2 (10 ступеней по 1000 pF) и конденсатора переменной ёмкости C_1 на 1000 pF. Мост питают переменным током частотой 800—100 гц напряжением 0,3—0,6 V, которое регулируют соответствующей ручкой на панели генератора.

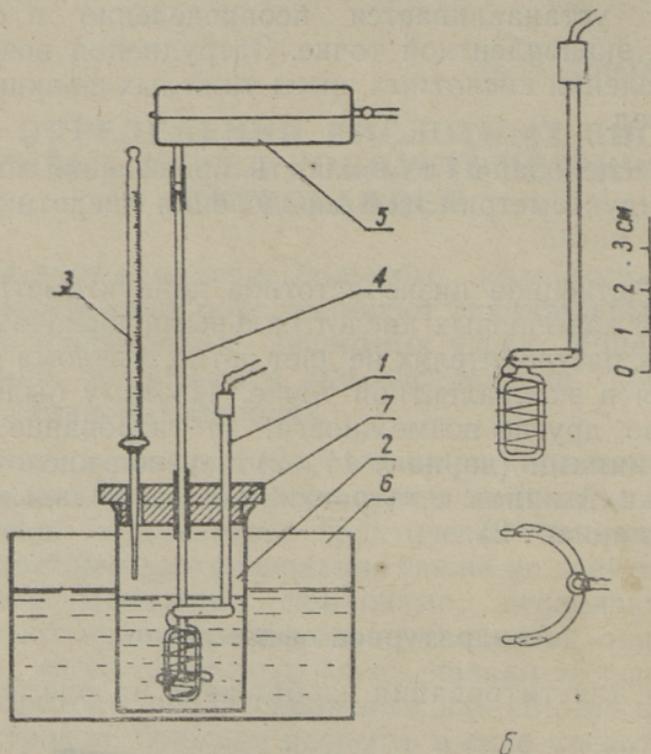


Рис. 1. Кондуктометрическая ячейка
 а. 1 — электрод; 2 — стакан 50 мл; 3 — микробюретка на 2 мл; 4 — мешалка; 5 — электродвигатель; 6 — водяная баня; 7 — пробка из пластмассы. б. Кондуктометрический электрод.

Разумеется, что для измерения сопротивлений можно применить любой мост переменного тока, обеспечивающий точность отсчета около 0,5% при малом напряжении питания в пределах измерения 100000—100 Ω .

Ход анализа

Для выполнения анализов необходимы следующие запасные растворы реактивов 1) 0,1 н. стандартный раствор бензойной кислоты ($\times\text{Ч}$) приготовленный из точной

навески в мерной колбе из 80%-ного этанола. По первому варианту титрантом является 0,15—0,25 н. этаноловый раствор диэтиламина. По второму варианту — этанольный раствор *КОН* той же концентрации и необходим еще — 0,5 н. спиртовой раствор диэтиламина. Перед приготовлением растворов диэтиламин квалификации «чистый» или «чда» перегоняют над едким калием для удаления углекислоты. Растворы хранят в хорошо закупоренных стеклянках с притертыми пробками и, желательнее, с колпачками. Растворителем может служить смесь спирта с

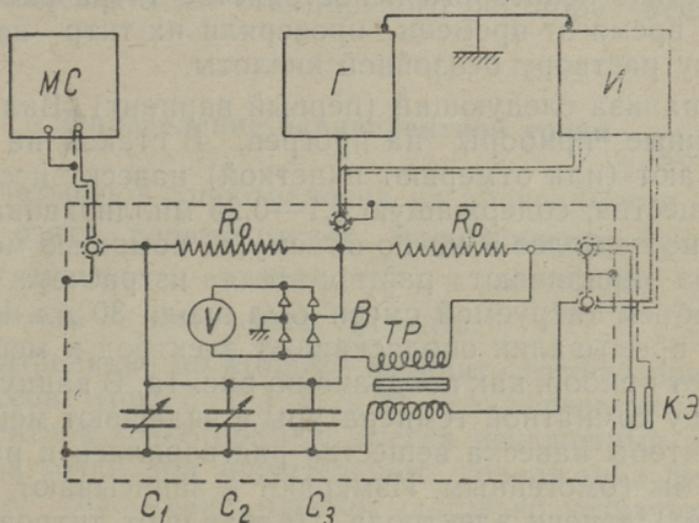


Рис. 2. Мост для измерения сопротивлений. *G* — звуковой генератор ЗГ-10; *I* — индикатор осциллографический ИНО-3м; *MC* — магазин сопротивлений КМС-6; *R₀* — сопротивления типа Ули ($\pm 1\%$) по 1000Ω ; *B* — выпрямитель из германиев диодов *D2A*; *Tr* — трансформатор; *C₁* — воздушный конденсатор переменной емкости $1000\mu F$; *C₂* — магазин емкостей на $10 \times 1000\mu F$; *C₃* — сменный конденсатор $5000 - 10000\mu F$; *V* — вольтметр на 2 В; *КЭ* — кондуктометрический электрод.

с любым нейтральным органическим растворителем. Важно, чтобы содержание спирта в растворителе было бы не менее 30% от объема титруемой смеси.

Практически, например, мы титровали битумы и остатки дистилляции в смеси нитробензола со спиртом (1:1), средние и легкие фракции масел в спиртобензольной смеси

2:1 (по второму варианту) и в смеси спирт—ацетон—бензол—вода в объемном соотношении 3:3:3:1 (по первому варианту). Фенолы титровали в спиртовом растворе по второму варианту и в 80%-ном водном спирте по первому варианту. Перед анализами нейтральность растворителя устанавливали титрованием 0,05 н. раствором KOH (или $NaOH$) в присутствии фенолфталеина. Растворитель считали нейтральным, если одна капля ($\approx 0,02$ мл) раствора щелочи вызывала окрашивание одной капли раствора индикатора в 10 мл растворителя.

Вследствие некоторого непостоянства титра растворов щелочи, время от времени проверяли их титр по стандартному раствору бензойной кислоты.

Ход анализа следующий (первый вариант). Включают электронные приборы на прогрев. В стакан на 50 мл отвешивают (или отмеряют пипеткой) навеску исследуемого вещества, содержащую 0,1—0,25 миллиэквивалента кислот, но не более 5 мл по объему. С помощью мерного цилиндра приливают растворителя из расчета, чтобы общий объем титруемой смеси был около 30 мл. Из маленькой промывалки ополаскивают электрод и мешалку. Собирают прибор, как показано на рис. 1а. В ванну наливают воду комнатной температуры и включают мешалку, следят, чтобы навеска вещества растворилась и раствор остался бы гомогенным. Измеряют и записывают сопротивление*) в цепи электрода. Прибавляют титрованный раствор диэтиламина по 0,1 мл и каждый раз измеряют сопротивление и записывают при соответствующем объеме израсходованного титранта. В ходе титрования эквивалентная точка заметна грубо потому, что после нее дальнейшее прибавление титранта почти не меняет сопротивления. После эквивалентной точки титрование продолжают, пока избыток титранта составит не менее 0,6 мл. Снимают стакан, промывают электроды и мешалку и прибор готов к следующему анализу.

Второй вариант отличается от первого тем, что перед началом титрования к титруемому раствору с помощью пипетки прибавляют 1 мл—0,5 мл раствора диэтиламина, а титрование выполняют раствором KOH . При этом до

*) С помощью ёмкостей C_1 , C_2 и C_3 компенсируют реактивные сопротивления так, чтобы изображение на экране индикатора было бы горизонтальным.

эквивалентной точки сопротивление меняется медленно, после быстро.

Если содержание кислот в навеске менее 0,1 миллиэквивалента, то к титруемой смеси прибавляют 1 мл (точно) 0,1 н. раствора бензойной кислоты. Такое же количество бензойной кислоты титруют отдельно (без навески) и по разности в расходе титранта вычисляют содержание кислот в навеске.

Определение титра растворов щелочи выполняют совершенно аналогично, беря вместо навески исследуемого вещества 2 мл стандартного раствора бензойной кислоты.

Определение эквивалентной точки

Пересчитывают сопротивления на проводимости — $\frac{1}{R}$ (удобно взять первый отсчет сопротивления R_1 за масштаб и вычислить величины $\frac{R_1}{R}$) и составляют график проводимость — количество титранта.

При титровании по второму варианту график представляет из себя (рис. 3 — 1, 2, 3, 4) две пересекающиеся в эквивалентной точке прямые, слегка искаженный у эквивалентной точки при значительном содержании фенолов в навеске. Искривление, однако, настолько незначительно, что по точкам, лежащим на прямых, эквивалентная точка устанавливается уверенно.

При титровании по первому варианту в 80%-ном алкогольном растворе чистые одноосновные карбоновые кислоты (бензойная, уксусная и т. д.) дают график, состоящий из двух прямых. Искривление более значительно в присутствии фенолов. Искривление графика имеет место и при титровании масел в смесях растворителей, содержащих меньше воды. При искривленном графике мы находили эквивалентную точку по методу, предложенному Грунвальдом [2]. По Грунвальду при титровании слабой кислоты слабым основанием имеет место зависимость:

$$\frac{e_2 + e_1 - 2e_1 \cdot e_2}{(1 - e_2)(1 - e_1)} = \frac{e_4 + e_3 - 2}{(e_3 - 1)(e_4 - e_1)}$$

где e — доля титранта от эквивалентного количества, причем e_1 и e_2 — точки на кривой до эквивалентной точки, e_3 и e_4 — после эквивалентной точки.

Выбрав произвольно $e_1=0,5$, $e_2=0,9$, $e_3=1,5$ по формуле (1) найдем $e_4=1,11$.

Практически нахождение эквивалентной точки производят методом последовательных приближений. По характеру кривой определяют на-глаз эквивалентную точку, вычисляют e и наносят на график. Через точки $e_1 — e_2$ и $e_3 — e_4$ проводят две прямые, на пересечении которых находят эквивалентную точку более точно. Приняв новую эквивалентную точку, повторяют вычисления и получают эквивалентную точку еще точнее. Вычисления повторяют, пока новая точка совпадает с предыдущей. При некотором навыке обычно для нахождения эквивалентной точки достаточно двух—трех приближений.

Результаты определений

По обоим вариантам разработанного метода было произведено большое количество определений кислотных чисел, как для чистых веществ, так и для различных сланцевых продуктов. Для установления мешающего влияния фенолов многие определения с чистыми кислотами выполнялись в присутствии большого избытка фенола, нафтолов, резорцина, пирокатехина. Некоторые результаты определений приведены в таблице 1, а характерные кривые титрования изображены на рис. 3.

Обсуждение результатов

Многочисленные определения кислотных чисел для чистых кислот, как отдельно, так и в присутствии большого избытка различных фенолов, показывают, что при кондуктометрическом методе конечная точка титрования определяется уверенно. Присутствие фенолов хотя и уменьшает угол в конечной точке, но не делает невозможным определение конечной точки. Титрование продуктов сланцепереработки по разработанной методике позволяет определить кислотные числа вполне уверенно. Эквивалентная точка получается четкой и параллельные определения дают сходящиеся результаты. Процедура титрования сходна с потенциометрическим методом.

Как указывалось выше, при кондуктометрическом определении кислотных чисел в маслах можно титровать кис-

лоты непосредственно спиртовыми растворами органических алифатических аминов (вариант 1) или прибавлять к титруемой смеси избыток амина и титровать соли спиртовым раствором едкого калия (вариант 2). Оба варианта имеют свои преимущества и недостатки.

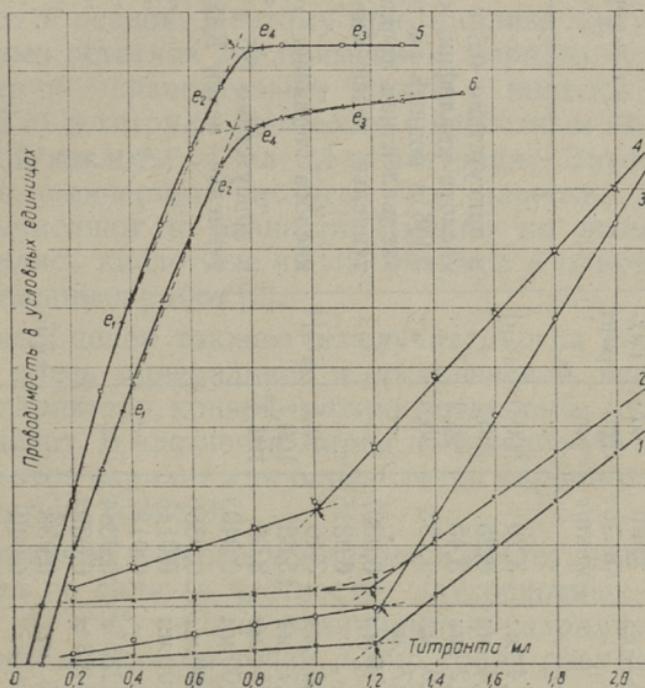


Рис. 3. Примеры кривых кондуктометрического титрования.

1—2—3—4 — титрант 0,168н КОН, спиртовый раствор 1—24,4 мг бензойной кислоты, растворитель — спирт. 2—24,4 мг бензойной кислоты в присутствии 500 мг оксибензола, растворитель — спирт. 3—14,7 мг адипиновой кислоты, растворитель — спирт. 4—5 мл легкого масла туннельных печей Кивныли, растворитель — спиртобензол
 2:1. 5—6 титрант 0,200 н диэтиламин в спирте. Растворитель — смесь спирта, ацетона, бензола и воды в объемном отношении 3:3:3:1. 5—18,3 мг бензойной кислоты; 6—18,3 мг бензойной кислоты в присутствии 500 мг 2 — нафтола.

Вариант 2 дает конечную точку титрования четко. Этот вариант применялся нами при определении кислотных чисел в дистиллятных фракциях масел и фенолов как основ-

Кондуктометрическое определение кислотных чисел некоторым чистым карбоновым кислотам и продуктам переработки сланцев

| Наименование вещества | Растворитель*) | Навеска | Определено кислот мэкв/г | % от теорории | Тип-рант | Примечания |
|-------------------------------|----------------|----------|--------------------------|---------------|----------|---|
| Бензойная кислота | ВС 80% | 24,4 мг | 8,20 | 100,0 | амин | |
| " " | " | 24,4 мг | 8,25 | 100,7 | " | |
| Стеариновая кислота | СВАБ 3:1:3:3 | 17,2 мг | 3,45 | 98,2 | " | в присутствии 0,5 г 2-нафтола |
| Уксусная кислота | ВС 80% | 1,0 мл | 0,153 | 98,5 | " | кислота квалифик. «ч» |
| Адипиновая кислота | СВАБ 3:1:3:3 | 10,7 м | " | — | " | 0,156 н водный раствор |
| Легкое масло | " | 5,00 мл | 0,0307 | — | " | эквивалентная точка не четка |
| Т о ж е | " | " | 0,0315 | — | " | туннельн. печей Кивныли d ²⁰ 0,833 |
| Стеариновая кислота | СВАБ 3:1:3:3 | 43,5 мг | 3,46 | 98,5 | КОН | " |
| Адипиновая кислота | ВС 96% | 14,7 мг | 13,88 | 100,7 | " | кислота квалифик. «ч» |
| Белойная кислота | " | 21,5 мг | 8,30 | 101,1 | " | " «чда» |
| Легкое масло | СБ 2:1 | 5,00 мл | 0,0405 | | " | в присутствии 0,5 г резорцина |
| Т о ж е | " | 5,00 мл | 0,0380 | | " | туннельн. печей Кивныли d ²⁰ 0,859 |
| Печной бензин | " | 10,00 мл | 0,0148 | | " | " |
| Т о ж е | " | " | 0,0137 | | " | " |
| Среднее масло | " | 2,235 г | 0,0384 | | " | " d ²⁰ 0,775 |
| Т о ж е | " | 3,453 г | 0,0393 | | " | " d ²⁰ 0,983 |
| Образец битума | НС 1:1 | 203 мг | 0,038 | | амин | " |
| Т о ж е | " | 355 мг | 0,040 | | " | " |

*) В таблице: ВС — водный этанол; СБ — спиртобензол; СВАБ — спирто-водо-ацетоно-бензольная смесь, НС — нитробензол — спиртовая смесь. Числа указывают объемное соотношение.

ной. Вариант 2 дает хорошие результаты и при наличии в исследуемой навеске двухосновных кислот или смеси кислот различной силы. Этот вариант не дает уверенных результатов при анализе плохо растворяющихся битумов и дистиллятных остатков. Объясняется это, по нашему мнению, тем, что калийные соли высокомолекулярных кислот выпадают в осадок. Поэтому при анализе битумов и дистиллятных остатков мы применяем вариант 1. Для анализа берут сравнительно малую навеску вещества (0,2—0,5 г) и титруют совместно с известным количеством бензойной кислоты (1 мл 0,1 н раствора). Затем титруют такое же количество кислоты без навески. Кислотное число вычисляют по разности. Именно по этому методу определялись кислотные числа битумов в одной из ранее опубликованных работ [3].

Вариант 1 ценен также в тех случаях, когда анализу подвергают смесь минеральной и органической кислоты, так как по характеру кривой можно установить содержание обеих кислот. В частности Аарна и Кийслер [4] применили успешно этот вариант для определения карбоновых кислот в присутствии соляной.

При наличии в исследуемой смеси кислот, сильно различающихся по силе (в частности, двухосновных кислот, у которых K_1 и K_2 сильно различаются), вариант 1 не дает четкой эквивалентной точки. Само собой разумеется, что вариант 2 неприменим для исследования смесей, содержащих сильнодиссоциированные амины. Присутствие пиридиновых оснований определению не мешает.

Как правило, при титровании по обоим методам воспроизводимость эквивалентной точки составляет 0,02 мл титранта. Соответственно, в зависимости от содержания кислот в навеске исследуемого вещества (0,1—0,25) мэкв), относительная ошибка составляет ± 1 — $\pm 3\%$ от средней величины.

В ы в о д

1. Разработан и аппаратурно оформлен кондуктометрический метод определения кислотных чисел, позволяющий производить определения в присутствии большого количества фенолов, в частности в сланцевых маслах. Согласно разработанному методу титрование производят

либо спиртовым раствором органических алифатических аминов, либо спиртовым раствором едкого калия после перевода кислот в соли прибавлением к титруемому раствору избытка алифатического амина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Скрынникова, Н. И. Матвеева, Е. Н. Ившина, Определение кислотных чисел в сланцевых смолах потенциометрическим методом. Труды ВНИИПС, вып. 6, стр. 227. Ленинград, 1958.
2. E. Grunwald. Anal. Chem., 28, 7, 1112 (1956).
3. К. А. Каск, В. Я. Михкельсон. О химическом составе тегмобитума сланца кукурсита. Труды ТПИ № 97, 1957, стр. 68.
4. А. Я. Аарна, К. Р. Кийслер, Определение альдегидов в сланцевой смоле. Труды ТПИ № 153, 1958, стр. 108.

K. Kask, H. Tamvelius

PÕLEVKIVIBITUUMENI VANANEMISPROTSESSI UURIMINE

Teedehitajate kogemused näitavad, et põlevkivibituumениst ehitatud asfaltbetoon-teekatted kiiresti vananevad. Teekatte pind muutub tuhmhalliks ja kivimaterjali pind paljastub. Loomulikult kaasneb nende nähetega ka teekatte kiire kulumine.

Asfaltbetoon-teekatete vananemist põhjustab nii liiklustest tingitud mehaaniline kulumine kui ka välistegurite toime bituumenisse. Välistegureist on tähtsamad õhuhapniku oksüdeeriv toime, vee lahustav toime, ultraviolettkiirguse toime ja temperatuuri kõikumistest põhjustatud pingete tekkimine teekattes.

Tabel 1

Bituumeni sisaldavuse langus teekatte väljaraietes

| Teekatte asukoht | Teekatte liik | Teekatte ehitamise | | Väljaraide | |
|-------------------|---------------|--------------------|------------------------|------------|------------------------|
| | | kuupäev | bituumeni sisaldavus % | kuupäev | bituumeni sisaldavus % |
| Pärnu maantee 153 | liivasfalt | 30.05.1957 | 12,12 | 28.05.1958 | 10,95 |
| Öie tänav 8 | „ | 12.08.1957 | 11,60 | 28.05.1958 | 10,27 |
| Öie tänav 5 | „ | 12.08.1957 | 11,10 | 28.05.1958 | 9,57 |
| Uus-Sadama tän. | „ | 19.07.1958 | 11,0 | 06.09.1958 | 10,63 |
| Pärnu — Paide tee | mustkate | juuli, 1956 | 5—6 | okt. 1957 | 2,99 |
| Pärnu — Paide tee | „ | juuli, 1956 | | okt. 1957 | 4,59 |
| Aseri tee | „ | juuni, 1957 | | okt. 1957 | 4,04 |
| Aseri tee | „ | juuni, 1957 | | okt. 1957 | 3,31 |

Välistegurite toime avaldub esmajoones teekatte pinnal. Bituumenid on tumeda värvusega ja ultraviolettkiirguse tungimine bituumeni kelme sügavusse on takistatud. Kuid õhuhapniku oksüdeeriv ja vee lahustav toime võib ulatuda ka teekatte sügavusse. Teekatted ehitatakse teatava poorusega. Vesi, tungides teekatte pooridesse, viib kaasa lahustunud hapnikku ja teekatte sisemuses toimub samasugune bituumeni oksüdeerumise ja lahustumise protsess nagu pinnalgi. Kui kiiresti see protsess teekattes kulgeb, oleneb esmajoones teekatte poorusest.

Tabelis 1 on toodud põlevkivibituumenist ehitatud teekatte väljaraiete bituumeni sisaldavusi (bituumeni ekstraheerimine teostati bensooliga).

Toodud andmetest on näha, et asfaltbetoon-teekattes bituumeni sisaldavus esimesel aastal langeb 1—1,5% võrra. Mustkattega teede juures bituumeni sisaldavuse langus näitab kõikumisi, kuid on suurem kui asfaltbetoonis. Bituumeni sisaldavuse kõikumised on seletatavad sellega, et mustkattega teede ehitamisel sideaine doseerimine ja segamine kivimaterjaliga toimub teel, mille tõttu sideaine sisaldavus teekattes pole ühtlane.

Võib arvata, et bituumeni sisaldavuse langus teekattes on põhjustatud välistegurite toimest — bituumeni oksüdeerumisest ning bituumeni ja tema oksüdeerimisproduktide lahustumisest vees.

Naftabituumenite autooksüdatsiooni protsessi on uurinud W. van. Oort [1]. Uurimuste tulemused näitasid, et kõrgemal temperatuuril oksüdeerumisel kulgevad naftabituumenis peamiselt dehüdreerimisreaktsioonid. Temperatuuri piirkonnas alla 50°C aga kogu hapnik seotakse bituumeni poolt ja mingisuguseid oksüdeerimisprodukte autooksüdatsioonil ei eraldu. Protsessi kiirus oleneb peale temperatuuri ka bituumeni kelme paksusest. Bituumeni viskoossus tõuseb vastavalt seotud hapniku hulgale.

Põlevkivibituumenite autooksüdatsiooni kohta madalas temperatuuri piirkonnas on kirjanduses avaldatud vähe andmeid. A. Lõsihhina [2] uurimustest järeldub, et põlevkivibituumenite juures vananemisel esineb kaalukadu. Kuid kas kaalukadu on põhjustatud bituumeni lahustumisest vees või bituumeni oksüdeerumisest, selle kohta andmed puuduvad.

J. Uski ja E. Liivi [3] uurimused näitasid, et põlevkivibituumenite puhumisel eralduvad lenduvate produktidena

vesi, süsihappegaas ja süsinikmonooksüüd. Eralduvate produktide vahetamine toimub puhumise temperatuurist.

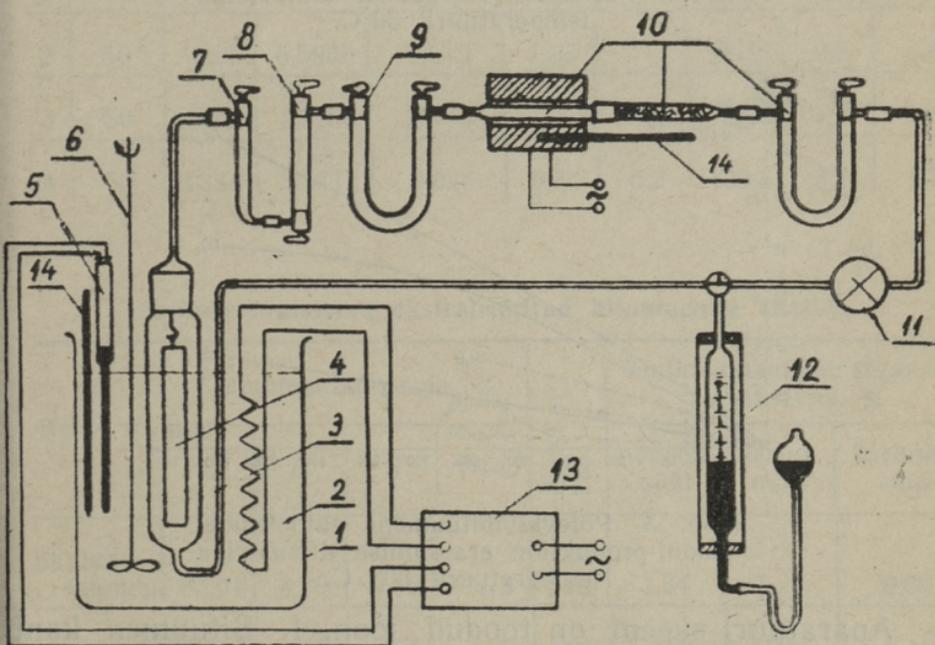
Käesoleva uurimistöö eesmärgiks oli selgitada, kuidas toimub põlevkivibituumeni autooksüdatsioon ja vees lahustumine temperatuuri piirkonnas kuni 50°C.

Uurimisel lähtuti Maardu bituumenitehases tunnelahju raskeõlist puhutud bituumenist:

| | | |
|-----------------------|---------------|---------|
| pehmenemistäpp, °C | <i>k ja r</i> | — 37 |
| penetratsioon 20°C | | — 138 |
| bensoolis lahustuv, % | | — 99,3 |
| vees lahustuv, % | | — 0,29. |

Põlevkivibituumeni autooksüdatsiooni uurimine

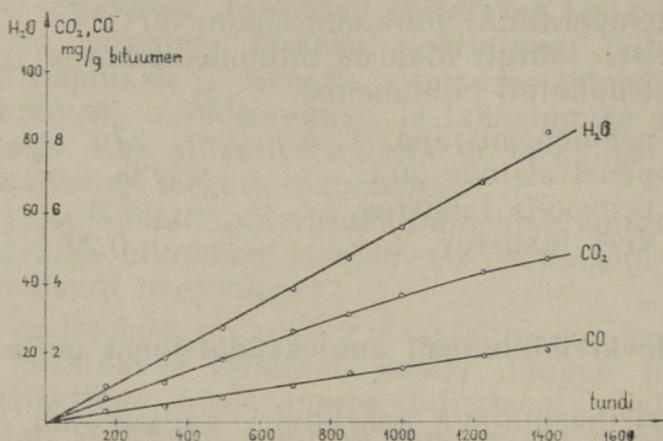
Katsetel kasutatava aparatuuri valikul tuli arvestada seda, et protsess kulgeb väga aeglaselt ja eralduvate pro-



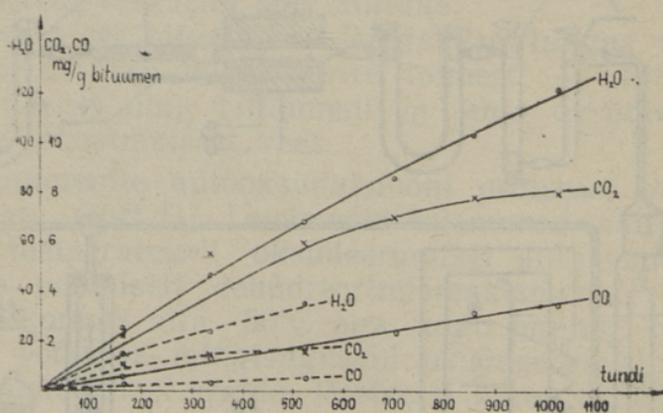
Joon. 1. Põlevkivibituumeni autooksüdatsiooni uurimise seadme skeem.

1 — termostaat, 2 — küttekeha, 3 — reaktsioonianum, — platinalekist spiraal, 5 — kontaktermomeeter, 6 — segaja, 7 — adsorber parafiiniga, 8 — vee adsorber, 9 — süsihappegaasi adsorber, 10 — süsinikmonooksüüdi adsorber, 11 — tsirkulatsioonipump, 12 — gaasibürett, 13 — relee, 14 — termomeeter.

duktide hulk on väike. Seepärast peab aparatuur olema täiesti hermeetiline, kuid võimaldama pidevat hapniku tsirkulatsiooni.



Joon. 2. Põlevkivibituumeni autooksüdatsiooni-produktide eraldamise dünaamika temperatuuril 30°C.



Joon. 3. Põlevkivibituumeni autooksüdatsiooni-produktide eraldumise dünaamika temperatuuril 50° C.

Aparatuuri skeem on toodud joon. 1. Bituumen kanti õhukese kelmena plaatinaplekist spiraalile, mis riputati termostaadis asetsevasse vertikaalsesse reaktorisse. Aparatuur täideti hoolikalt puhastatud ja kuivatatud hapnikuga ja hapnik hoiti pidevas tsirkulatsioonis elavhõbekolvidega pumbaga. Autooksüdatsioonil eralduv vesi adsorbeeriti fosvorpentoksüüdiga, süsihappegaas kaaliumhüdrok-

süüdiga ja süsinikmonooksüüd oksüdeeriti süsihappegaasiks [4]. Kuna selgus, et katsetel (eriti 50°C) eraldub bituumenist lenduvaid orgaanilisi ühendeid, siis osutus vajalikuks aparatuuri täiendada parafiinilaastudega täidetud adsorberiga.

Bituumeni autooksüdatsiooni produktide eraldumise dünaamika on toodud joonistel 2 ja 3, bituumenite keemiline analüüs tabelis 2.

Tabel 2

**Põlevkivibituumeni autooksüdatsioonil eralduvate
lenduvate ühendite kogused**

| Katse nr. | Temperatuur, °C | Katse kestvus, tundi | Bituumeni kaal, g | Bituumeni kelme keskmine pakmine pakmine sus, mm | Bituumeni kaalukadu, % | Autooksüdatsioonil eraldunudprodukte, mg/g | | | |
|-----------|-----------------|----------------------|-------------------|--|------------------------|--|------------------|-----------------|-----|
| | | | | | | Parafiinil absorbeeruvad | H ₂ O | CO ₂ | CO |
| 1 | 30 | 1414 | 1,6061 | 0,054 | 0,43 | — | 81,5 | 4,6 | 2,0 |
| 2 | 50 | 1022 | 0,5963 | 0,019 | 1,35 | — | 121,6 | 9,0 | 3,8 |
| 3 | 50 | 427 | 1,5280 | 0,048 | — | 3,2 | 26,0 | 1,3 | 0,5 |
| 4 | 50 | 1331 | 1,3672 | 0,046 | 0,71 | 6,2 | 109,8 | 5,1 | 1,7 |

Tabel 3

Autooksüdatsiooni ekstraheeritud bituumenite analüüs

| Katse nr. | Elementaarkoosseis, % | | | | Molekulkaal | Funktsionaalsete rühmade sisaldavus, % | | |
|---------------|-----------------------|------|------|------|-------------|--|-----------|------------|
| | C | H | S | N+O | | hüdrosüül | karbonüül | karboksüül |
| Lähtebituumen | 83,01 | 8,70 | 0,56 | 7,73 | 525 | 3,84 | 1,25 | 0,09 |
| 1 | 82,17 | 8,52 | 0,56 | 8,75 | 605 | 3,89 | 2,96 | 0,15 |
| 2 | 82,52 | 8,55 | 0,55 | 8,38 | 737 | 3,65 | 4,31 | — |
| 3 | 82,13 | 8,53 | 0,56 | 8,78 | 565 | 3,88 | 2,62 | 0,18 |
| 4 | 82,98 | 8,33 | 0,56 | 8,13 | 712 | 3,83 | 2,78 | — |

Teostatud katsetest järeldub, et põlevkivibituumeni autooksüdatsioon kulgeb erinevalt naftabituumenist. Põlevkivibituumeni autooksüdatsioonil osa seotud hapnikust eraldub lenduvate produktidena (vesi, süsihappegaas, süsinikmonooksüüd ja parafiiniga adsorbeeritavad orgaanilised ühendid). Selle tulemusena summaarne bituumeni kaal väheneb. Hapnik seotakse bituumenis peamiselt karbonüülrühma. Hüdroksüülrühma sisaldavus bituumenis jääb praktiliselt samaks, karboksüülrühma sisaldavus aga tõuseb väga vähe. Koos hapniku sidumiseaga tõuseb bituumeni molekulkaal ja pehmenemistäpp. Põlevkivibituumeni autooksüdatsioon kulgeb aeglustuva reaktsioonina. Reaktsiooni kiirust määravateks tähtsimateks teguriteks on temperatuur ja bituumeni kelme paksus.

Põlevkivibituumeni veeslahustuvuse uurimine

Looduslikes tingimustes teekatet sageli mõjutavad üheaegselt vesi ja õhuhapnik. Nende välistegurite koostoime bituumenisse peaks olema märksa tugevam kui üksikult. On teada, et põlevkivibituumenite lahustuvus vees on suurem kui naftabituumenitel. Sealjuures oleneb põlevkivibituumenite lahustuvus vees suurel määral ka nende tootmisviisist. Kui jääkbituumenite ja raskeõelist puhutud bituumenitel lahustuvus vees on 0,2 kuni 0,5% piires, siis kütteõelist puhutud bituumenitel võib lahustuvus ületada 1%. Põlevkiviõilil ja vedelbituumenitel on lahustuvus vees suurem kui kõrgematel bituumeni markidel.

GOST 2400-51 järgi määratakse bituumenite lahustuvus vees keetes bituumenit (1 g) 25 ml vees püstjahutiga varustatud kolvis 30 min. Looduslikes tingimustes vee hulk, millega teekattes olev bituumen kokku puutub, on märksa suurem, kuid teekatte temperatuur on madalam ja vesi on otseses kokkupuutes ainult bituumeni kelme pealispinnaga. Looduslikes tingimustes toimub samaaegselt ka bituumeni oksüdeerumine õhu hapniku toimel ja osa oksüdeerumisprodukte lahustub vees paremini kui bituumen. Seepärast võib arvata, et teekattes oleva bituumeni lahustuvus vees on suurem, kui seda määratakse bituumeni tehnilisel analüüsil.

Laboratoorsetel katsetel püüti looduslikke tingimusi järele aimata järmselt. Bituumen kanti õhukese kelmena

alumiiniumplekist spiraalile, mis riputati veega täidetud porse põhjaga klaasnõusse. Klaasnõu asetati termostaati ja läbi vee imeti aeglane õhu vool. Katse lõpul bituumen spiraalilt lahustati bensoolis, bensool destilleeriti ja bituumen kuivatati vaakumis. Vees lahustunud happelised ühendid määrati tiitrimisel ja arvutati karboksüülrühmana protsentides bituumeni kohta.

Tabelis 3 on toodud andmed bituumenite veeslahustuvuse kohta kasutatud katse tingimustel. Katsel nr. 7 lisati

Tabel 4

Bituumeni kaalukadu üheaegsel oksüdeerimisel ja veeslahustamisel

| Katse nr. | Temperatuur, °C | Katse kestvus, tundi | Bituumeni kaalutis, g | Bituumeni kelme keskmine paksumus, mm | Bituumeni kaalukadu, % |
|-----------|-----------------|----------------------|-----------------------|---------------------------------------|------------------------|
| 5 | 30 | 1509 | 3,1218 | 0,056 | 2,78 |
| 6 | 50 | 912 | 1,8643 | 0,031 | 5,46 |
| 7 | 50 | 1459 | 3,0420 | — | 8,09 |
| 8 | 50 | 954 | 1,9515 | 0,035 | 2,96 |

Tabel 5

Veeslahustuvuse ja oksüdeerimise katsetel ekstraheeritud bituumenite analüüs

| Katse nr. | Elementaarkoosseis, % | | | | Molekulkaal | Funktsionaalsete rühmade sisaldavus, % | | | Karboksüülrühma vees, % |
|-----------|-----------------------|------|------|------|-------------|--|-----------|------------|-------------------------|
| | C | H | S | N+O | | hüdrosüül | karbonüül | karboksüül | |
| 5 | 82,75 | 8,53 | 0,55 | 8,17 | 572 | 3,71 | 2,92 | 0,09 | 0,11 |
| 6 | 82,30 | 8,38 | 0,56 | 8,76 | 690 | 3,55 | 4,17 | 0,12 | 0,12 |
| 7 | 81,92 | 8,23 | 0,55 | 9,30 | 1029 | 2,87 | 4,50 | 0,17 | 0,01 |
| 8 | 81,37 | 8,28 | 0,56 | 9,79 | — | 3,41 | 2,86 | 0,10 | 0,09 |

bituumenile 25% kukermiiti. Katsel nr. 8 bituumeni seisis vees, ilma et oleks õhku läbi imetud.

Bituumenite kaalutis katsel oli 2 kuni 3 g, vee kogus 300 ml, — seega märksa suurem, kui on ette nähtud bituumeni veeslahustuvuse määramisel tehnilisel analüüsil. Et kontrollida bituumeni veeslahustuvuse olenevust analüüsil kasutatud vee hulgast, teostati veeslahustuvuse määramine GOST 2400-51 tingimuste kohaselt, ainult erinevate vee hulkadega.

Katsete tulemused olid järgmised:

| vett, ml | bituumeni lahustuvus vees, % |
|----------|------------------------------|
| 25 | 0,29 |
| 50 | 0,62 |
| 100 | 1,22 |
| 200 | 2,99 |

Katsete tulemuste võrdlemisel nähtub, et põlevkivibituumeni lahustuvus vees samaaegsel oksüdeerumisel on suurem, kui ainult vees lahustamisel. Katsel 7, kus bituumenile lisati 25% kukermiiti, on bituumeni kaalukadu märksa suurem, kui ilma lisandita katsel.

Bituumeni autooksüdatsiooni katsed on võrreldavad bituumeni vananemisega kuivas teekattes, kuna üheaegse veeslahustamise ja oksüdeerimise katsed on võrreldavad bituumeni vananemisega märjas teekattes. Katsete tulemustest järeldub, et põlevkivibituumenist ehitatud teekattes bituumeni sisaldavuse vähenemine on põhjustatud välistegureist. Bituumeni kelme kiiret kulumist teekatte pinnal ja kivimaterjali paljastumist põhjustavad vees lahustumine, oksüdeerumine ning liiklemisel tekkiv hõõrdumine. Teekatte sisemuses bituumeni sisaldavuse vähenemine toimub aeglasemalt kui teekatte pinnal ja siin omab olulist tähtsust ka teekatte poorsus. Mida poorsam on teekatte, seda rohkem on võimalusi veel tungimiseks teekatte sügavusse ja seda kiiremini kulgeb teekatte vananemine. Bituumeni kadu teekattes on kõige suurem esimesel aja- perioodil pärast teekatte ehitamist, kus bituumen kulub pinnalt ja vesi uhub välja bituumeni kergesti lahustuvad osad. Hiljem teekatte liikluskoormuse all tiheneb, vee imbumine teekattes väheneb ja bituumeni sisaldavuse langus teekattes aeglustub. Linnatänavatel, kus suveperioodil tee-

katte temperatuur on kõrge ja seejuures tänavaid tihti kas-
tetakse, toimub teekatte vananemine tõenäoliselt kiiremini
kui maanteedel.

Põlevkivibituumenist teekatete säilivuse tõstmiseks võib
teedeehitajatele soovitada ehitada teekatted madala vee-
imavusega ja kasutada pindmisel naftabituumenit.

KIRJANDUS

1. W. van Oort. *Ind. Eng. Chem.*, 7, 1196 (1956).
2. А. И. Лысихина и др. О стабильности битумов и взаимо-
действии их с минеральными материалами, Дориздат, Москва,
1952, стр. 50.
3. Э. Лийв. Исследование состава, свойств и процесса образования
битума из дегтей эстонских горючих сланцев, Диссертация, АН
СССР, ИГИ, Москва, 1956, стр. 88.
4. М. О. Коршун, Н. Э. Гельман Новые методы элемен-
тарного микроанализа, Гостоптехиздат, Москва, 1949, стр. 58—68.

К. Каск, Х. Тамвелиус

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАРЕНИЯ БИТУМА

По литературным данным при автоокислении нефтяных
битумов при низких температурах кислород связывается с
битумом и низкомолекулярных летучих продуктов не об-
разуется.

Сланцевый битум при автоокислении в аналогичных ус-
ловиях связывает кислород и часть кислорода выделяется
в виде низкомолекулярных продуктов, причем вес битума
уменьшается; скорость автоокисления зависит от темпе-
ратуры и толщины фильма окисляемого образца битума.

При одновременном воздействии воды и кислорода на
сланцевый битум потеря в весе значительно больше, чем
растворимость битума в воде. В присутствии кукуермита в
сланцевом битуме увеличивается потеря в весе при ста-
рении.

Х. Х. Арукюла

НЕКОТОРЫЕ СТОИМОСТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ДЛЯ СЛАНЦЕВЫХ ШАХТ ЭСТОНСКОЙ ССР

Стоимостные параметры являются базой для выполнения ряда проектно-исследовательских работ по определению оптимальных параметров шахт, элементов систем разработок, схем вскрытия и других.

Специальных исследований по определению стоимостных параметров в условиях сланцевых шахт Эстонской ССР не имеется. Указанные вопросы рассматриваются в работах канд. техн. наук В. Т. Беловолова [1; 2] и автора [3]. Однако, в этих работах стоимостные параметры определены на основе проектных данных для периода времени до перевода шахт на сокращенный рабочий день и новую систему заработной платы.

Перевод сланцевых шахт на сокращенный рабочий день и новую систему заработной платы осуществлялся с 1 сентября 1958 года по 1 января 1959 года и внес значительные изменения в стоимостные параметры.

В данной статье приведены ориентировочные стоимостные параметры для действующих шахт, освоивших проектную мощность. Определена стоимость проведения подготовительных выработок, конвейерного и электровозного транспорта на основе проектных материалов и по фактическим показателям действующих шахт.

Сбор проектных и фактических показателей по сланцевым шахтам Эстонской ССР и частичная обработка материалов осуществлялись группой студентов Таллинского политехнического института в составе: Т. Дуубас, Ю. Рейнсалу, Ю. Синисалу, К. Лайгна и А. Тоомик под руководством автора.

При составлении методики определения стоимостных параметров автор руководствовался работами Голомолзина В. И. [4] и своей диссертационной работой [3].

Стоимость проведения выработок.

На основе проектных и фактических показателей шахт № 2, № 6 и № 8 определена стоимость проведения панельных откаточных и вентиляционных штреков, сборных штреков, нарезок лав, сбоек. Выбор шахт № 6 и № 8 для определения стоимости проведения выработок объясняется наличием на этих шахтах отдельного участка по проведению подготовительных выработок, что дает возможность легче и точнее определить отдельные элементы затрат. Выбор шахты № 2 для определения стоимости проведения выработок объясняется применением на этой шахте различных вариантов систем разработок, в том числе и механизации навалки сланца в лавах и в камерах.

В полную стоимость проведения подготовительных выработок включены следующие виды затрат:

Заработная плата проходчиков, принятая по паспортным карточкам расчета комплексной нормы, и расценки на проведение подготовительных выработок (включая премии).

Услуги в пределах участка включают стоимость содержания участкового надзора, взрывников, электрослесарей а также других, обслуживающих подготовительные забои рабочих.

По данным обработки плановых и отчетных материалов шахт треста «Эстонсланец» средние расходы на услуги в пределах участка составляют 36,6 %.

Затраты по участку содержат кроме заработной платы стоимость материалов, электроэнергии и амортизационные отчисления. Стоимость материалов вычислялась по данным участковых планов, паспортов буровзрывных работ и крепления. Расходы на электроэнергию определены по установленной мощности и по энергопотреблению забойных механизмов. Отчисления на амортизацию и капитальный ремонт определены по новым предлагаемым нормам [5].

Услуги вне пределов участка для подземных работ по данным Горно-торфяного отдела Эстпромпроекта составляют 40 % от затрат по участку, а накладные расходы — 30,2 % от прямых затрат.

Плановая стоимость проведения выработок по данным шахт приведена в таблице 1.

Плановые затраты по элементам на 1 пог. м проведения выработок в рублях

| Название выработок | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | Стоимость | | | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|---------------------------------|---|-------|---------------------|---------------------------------|----------------------|------------------------------|------------|----------------|------|---------------------------|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|------------|
| | | | | | | | Материалов | электр. энерг. | Гин | | | | | |
| | | Шахта | Ширина выработки, м | Способ погрузки горной массы | Способ крепления | Заработная плата проходчиков | Материалов | электр. энерг. | Гин | Отчисления на амортизацию | Стоимость участка в пределах участка | Затраты по участку выето | Полная стоимость проведения 1 пог. м | Примечание |
| Панельные откаточные штреки | | № 6 | 5,0 | Вручную | Металлические штанги | 191 | 75 | 13,1 | 1,5 | 70,1 | 350,7 | 640 | | |
| " | | № 6 | 5,0 | Погрузочной машиной 0—5 | " | 128 | 74 | 27,6 | 21,3 | 46,9 | 297,8 | 543 | | |
| " | | № 6 | 5,0 | Вручную | Деревянные рамы | 441 | 115 | 18,7 | 3,9 | 161,7 | 740,3 | 1350 | | Карст |
| " | | № 8 | 5,0 | Вручную с рассортировкой сланца | " | 248 | 97 | 13,1 | 1,5 | 91,0 | 450,7 | 824 | | |
| " | | № 8 | 5,0 | " | " | 300 | 129 | 15,1 | 1,7 | 110,0 | 555,8 | 1013 | | Карст |
| " | | № 8 | 4,5 | " | " | 239 | 94 | 12,9 | 1,5 | 87,6 | 435,0 | 494 | | |
| " | | № 2 | 4,25 | Вручную | Металлические штанги | 159 | 54 | 10,1 | 1,1 | 58,3 | 282,5 | 516 | | |
| Панельные вентиляционные штреки | | № 6 | 4,0 | Вручную | Деревянные штанги | 89 | 43 | 12,4 | 1,5 | 32,6 | 178,5 | 326 | | |
| " | | № 6 | 4,0 | " | Деревянные стойки | 86 | 62 | 12,4 | 1,5 | 31,5 | 193,4 | 353 | | |
| " | | № 6 | 4,0 | " | Деревянные рамы | 468 | 88 | 18,0 | 4,0 | 171,6 | 749,6 | 1368 | | Карст |
| " | | № 6 | 4,0 | Погрузочной машиной 0—5 | Металлические штанги | 68 | 58 | 23,2 | 18,7 | 24,9 | 192,8 | 352 | | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|----------------|-----|-----|--------------------------------------|--------------------------------|-----|----|------|------|-------|-------|------|-------|
| " | № 6 | 7,0 | Вручную с рассорти- ровкой сланца | Деревянные стойки | 204 | 63 | 13,1 | 1,5 | 74,8 | 356,4 | 651 | |
| " | № 8 | 6,5 | " | " | 181 | 64 | 11,1 | 1,2 | 66,4 | 323,7 | 590 | |
| " | № 2 | 4,0 | Вручную | " | 106 | 49 | 10,5 | 1,2 | 38,9 | 205,6 | 374 | |
| Сборные штреки | № 6 | 4,0 | Погрузочной машиной 0—5 | Метал. штанги и дер. стойки | 68 | 65 | 18,9 | 14,9 | 24,9 | 191,7 | 350 | |
| " | № 6 | 4,0 | " | Металлические штанги | 68 | 41 | 18,9 | 14,9 | 24,9 | 167,7 | 306 | |
| " | № 6 | 4,0 | Вручную | Деревянные рамы | 392 | 93 | 18,0 | 4,0 | 133,7 | 650,7 | 1190 | Карст |
| " | № 6 | 4,0 | " | Деревянные штанги | 89 | 43 | 12,4 | 1,5 | 32,6 | 178,5 | 326 | |
| " | № 6 | 4,0 | " | Деревянные стойки | 81 | 60 | 12,4 | 1,5 | 29,7 | 184,6 | 336 | |
| " | № 6 | 4,0 | Вручную с рассорти- ровкой сланца | Деревянные штанги | 117 | 35 | 12,4 | 1,5 | 42,9 | 208,8 | 382 | |
| " | № 8 | 4,5 | " | Деревянные рамы | 149 | 67 | 10,5 | 1,2 | 54,6 | 282,3 | 516 | |
| " | № 2 | 3,5 | Вручную | T-образные рамы | 106 | 44 | 6,5 | 0,6 | 38,9 | 196,0 | 358 | |
| Сбойки | № 6 | 4,0 | " | Деревянные рамы | 84 | 60 | 12,4 | 1,5 | 30,8 | 188,7 | 344 | |
| " | № 6 | 3,0 | " | Металлические штанги | 48 | 37 | 12,3 | 1,5 | 17,6 | 116,4 | 212 | |
| " | № 6 | 3,0 | " | Деревянные рамы | 48 | 44 | 12,3 | 1,5 | 17,6 | 123,4 | 226 | |
| " | № 8 | 4,0 | Вручн. с рассорт. | " | 108 | 69 | 8,9 | 1,0 | 39,6 | 226,4 | 414 | |
| " | № 2 | 3,2 | Вручную | " | 77 | 31 | 8,7 | 1,0 | 28,2 | 145,9 | 266 | |
| Нарезки лав | № 6 | 7,0 | Вручн. с рассорт. | Деревянные стойки | 217 | 62 | 13,1 | 1,5 | 79,6 | 373,2 | 680 | |
| " | № 8 | 6,5 | " | " | 181 | 63 | 11,1 | 1,2 | 66,4 | 322,7 | 590 | |
| " | № 2 | 3,2 | Вручную | Без крепления | 77 | 31 | 8,7 | 1,0 | 28,2 | 145,9 | 266 | |

Кроме плановых показателей были определены и фактические.

Предлагаемый параметр стоимости проведения 1 м³ выработок вычислялся как средневзвешенное из предварительно приведенных данных. При этом из стоимости проведения 1 м³ выработок исключена стоимость крепления и при погрузке горной массы прибавлена стоимость под-

Таблица 2

Стоимость проведения подготовительных выработок

| Наименование выработок | Условия проведения выработок | Стоимость проведения выработок | | |
|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|------------------------|--|
| | | плановая руб/пог. м | фактическая руб/пог. м | предлагаемый параметр руб/м ³ |
| Панельные откаточные штреки | Вручную | 516—824 | 520—977 | 44,9 |
| „ | Погрузочной машиной 0—5 | 543 | 557 | 37,2 |
| Панельные вентиляционные штреки | Узким ходом, вручную | 326—374 | 355—403 | 43,3 |
| „ | Узким ходом, погрузочной машиной 0—5 | 352 | 348 | 41,5 |
| „ | Широким ходом, вручную | 590—651 | 630—685 | 43,3 |
| Сборные штреки | Вручную | 326—516 | 337—528 | 45,6 |
| „ | Погрузочной машиной 0—5 | 306—350 | 337—370 | 42,3 |
| Сбойки и нарезки | Узким ходом, вручную | 212—414 | 316—513 | 38,8 |
| „ | Широким ходом, вручную | 590—680 | 621—680 | 41,4 |
| Все выработки в карсте | Вручную | 1013—1384 | 848—1490 | 89,0 |

земного обогащения на пороотборном комплексе (3,25 руб/т).

Стоимостные параметры по проведению и креплению выработок приведены в таблицах 2 и 3.

Стоимостные параметры по проведению выработок являются ориентировочными и могут значительно изменяться в зависимости от темпов проведения выработок. Однако, точность этих параметров вполне достаточная

Таблица 3

Стоимость крепления подготовительных выработок

| Вид крепления | Наименование выработок | Количество элементов крепи на 1 пог. м | Стоимость крепления выработок руб/пог. м |
|---|---|--|--|
| Металлические штанги | Панельные откаточные штреки | 2 | 44,5 |
| „ | Панельные вентиляционные штреки и сбойки | 1,33 | 29,7 |
| „ | Сборные штреки | 0,67 | 14,8 |
| Деревянные штанги | Панельные вентиляционные и сборные штреки | 2 | 12,4 |
| Деревянные стойки | „ | 1 | 31,6 |
| „ | „ | 1,5 | 46,5 |
| Деревянные рамы с укороченными стойками | Панельные откаточные штреки шириной 5 м | 1 | 128 |
| Деревянные рамы | Сборный штрек шириной 4,5 м | 1 | 84 |
| „ | Сборный штрек шириной 4 м в карсте | 3 | 222 |
| „ | Панельный откаточный штрек шириной 5 м в карсте | 2 | 287 |

при аналитических исследованиях, и они могут быть использованы при решении вопросов систем разработок. При этом из полной стоимости проведения выработок следует исключать возвратные суммы от реализации попутной добычи сланца.

В качестве примера в таблице 4 определена стоимость проведения подготовительных выработок для подготовки запасов сланца к выемке при различных вариантах систем разработок.

Для более точных расчетов сметную стоимость проведения 1 пог. м выработок следует определить аналогично данным таблицы 1.

Стоимость конвейерного транспорта

Стоимость конвейерного транспорта определена в зависимости от расстояния транспортирования и производительности погрузочного пункта по следующей формуле:

$$S = S_1 + S_2 L + S_3 Q + S_4 Q L, \quad \text{где}$$

L — максимальная длина выработок, где расположены конвейеры, м;

Стоимость подготовки запасов сланца к выемке

| Показатели | Единица измерения | Система разработки | |
|---|---|---|---|
| | | Комбинированная столбовая. Выемка пластов (А—Е) | Комбинированная столбовая с механизированной погрузкой сланца в лавах. Выемка пластов (А—С) |
| Стоимость проведения подготовительных работ | руб. | 3.060.000 | 5.560.000 |
| | руб/1 т запасов сланца | 3,03 | 4,86 |
| | руб/1 т запасов приведенных к 7000 ккал | 6,11 | 11,2 |
| Перерасход по сравнению с очистными работами. | руб. | 690.000 | 660.000 |
| | руб/1 т запасов сланца | 0,685 | 1,10 |
| | руб/1 т добычи сланца | 0,960 | 1,80 |
| | руб/1 т запасов приведенных к 7000 ккал | 1,38 | 2,52 |
| | руб/1 т добычи приведенных к 7000 ккал | 1,94 | 4,14 |

Q — фактическая производительность конвейера, т/час;

S — стоимость конвейерного транспорта руб/сутки;

$S_1; S_2; S_3; S_4$ — стоимостные параметры, включающие расходы на заработную плату, материалы, электроэнергию и амортизационные отчисления.

S_1 — расходы, независимые от основных параметров конвейерного транспорта, руб/сутки;

S_2 — расходы постоянные на пог. м длину конвейера руб/сутки пог. м;

S_3 — расходы пропорциональные фактической производительности конвейера, руб/сутки т;

S_4 — расходы постоянные на 1 тм конвейерного транспорта руб/тм.

Приняты следующие положения для расчета конвейерного транспорта:

1. Суточная производительность погрузочных пунктов
 - а) по сборному штреку от 300 до 1200 т;
 - б) в очистных забоях от 100 до 500 т;
 - в) по наклонному стволу от 2000 до 3500 т.

2. Выбор типов конвейеров произведен в зависимости от часовой производительности погрузочных пунктов, а также возможной часовой производительности конвейера.

Для сборных штреков выбраны ленточные конвейеры РТУ-30 с паспортной производительностью 80, 120 и 180 тонн/час, с мощностью двигателя соответственно 15, 21,5 и 29 квт.

Коэффициентом, учитывающим неравномерность подачи сланца на конвейер РТУ-30, принят 1,5.

В камерах и лавах применяются скребковые конвейеры СТР-30, в наклонном стволе — ленточный конвейер ЛКУ-250.

3. Максимальная длина конвейера на один привод l принята

- по сборным штрекам — 300 м;
- по очистным забоям — 80 м;
- по наклонным стволам — 150 м.

4. Количество конвейеров определялось по формуле $n_k = \frac{L}{l}$ Среднее количество действующих конвейеров по сборному штреку составляет $n_c = \frac{n_k + 1}{2}$.

5. Суточный расход электроэнергии вычислялся по следующим формулам:

- а) для ленточных конвейеров

$$W_c = N k_2 t n_c = N (0,4 + 0,6 k_1) t \frac{\frac{L}{l} + 1}{2};$$

- б) для скребковых конвейеров

$$W_c = N (0,6 + 0,4 k_1) \frac{L}{l}, \text{ где}$$

W_c — суточный расход электроэнергии, квт-ч;

N — мощность двигателя, квт;

K_2 — коэффициент использования установленной мощности;

$K_1 = \frac{Q}{Q_n}$ — коэффициент загрузки конвейера;

Q_n — паспортная производительность конвейера, т/час;

t — количество часов работы конвейеров в сутки;

По данным хронометражных наблюдения t составляет:

9 часов — для конвейеров РТУ-30;

5 часов — для конвейеров СТР-30;

15 часов — для конвейеров ЛКУ-250.

Расход электроэнергии при отсутствии нагрузки принят соответственно для ленточных конвейеров 40% и для скребковых конвейеров 60% от установленной мощности [4].

Суточный расход электроэнергии можно определить по формулам, приведенным в таблице 5.

Таблица 5

Суточный расход электроэнергии

| Место установки конвейера | Мощность двигателя N , квт. | Формулы для определения суточного расхода электроэнергии, квт-ч. |
|---------------------------|-------------------------------|--|
| По сборному штреку | 15 | $27 + 0,506 Q + 0,09 L + 0,00169 Q L$ |
| „ | 21,5 | $38,5 + 0,481 Q + 0,128 L + 0,00160 Q L$ |
| „ | 29 | $52,2 + 0,436 Q + 0,174 L + 0,00145 Q L$ |
| По счистному забою | 32 | $1,2 L + 0,008 Q L$ |
| По наклонному стволу | 52 | $1,56 L + 0,00937 Q L$ |

Действительность приведенных формул подтверждается фактическими замерами расхода электроэнергии при конвейерном транспорте на шахтах треста «Эстонсланец».

Таблица 6

Удельный расход электроэнергии

| Место установки конвейера | Часовая производительность конвейера Q , тонн | Удельный расход электроэнергии квт-ч/т | |
|---------------------------|---|--|--------------------------------|
| | | по формулам | Средневзвешенные из замеренных |
| По сборному штреку | 93,2 | 0,23 | 0,22 |
| По забою | 97,2 | 0,33 | 0,34 |

При определении стоимости конвейерного транспорта по отдельным видам затрат мы руководствовались следующими положениями:

1. Расходы на электроэнергию вычислялись с учетом расхода электроэнергии в сутки и платы за установленную мощность. По данным шахт треста «Эстонсланец» плата за 1 квт-час составляет 15,3 копеек, а за 1 квт установленной мощности — 331 рубль в год.

При определении установленной мощности конвейеров нами использована следующая формула

$$N_{\text{тр.}} = \frac{N K_c}{\eta_n \eta_c \cos \varphi}, \text{ где}$$

$$K_c = 0,7 \text{ коэффициент спроса;}$$

$$\eta_n = 0,85 \text{ к. п. д. привода;}$$

$$\eta_c = 0,95 \text{ к. п. д. сети,}$$

$$\cos \varphi = 0,75.$$

Суточные расходы на электроэнергию можно вычислить по формулам, приведенным в таблице 7.

Таблица 7

Стоимость электроэнергии при конвейерном транспорте

| Место установки конвейера | Мощность двигателя конвейера N, квт | Паспортная пропускная способность конвейера т/ч | Суточная производ. конвейера (погрузочного пункта), т | Формулы для определения стоимости конвейерного транспорта E, руб/сутки |
|---------------------------|-------------------------------------|---|---|--|
| По сборному штреку | 15 | 80 | 300—500 | $13,95 + 0,0451 L + 0,0772 Q + 0,000257 Q L$ |
| „ | 21,5 | 120 | 600—800 | $19,65 + 0,0655 L + 0,0740 Q + 0,000247 Q L$ |
| „ | 29 | 180 | 1000—1200 | $26,5 + 0,0881 L + 0,0654 Q + 0,000222 Q L$ |
| По очистному забою | 32 | 100 | 100—500 | $0,694 L + 0,00122 Q L$ |
| По наклонному стволу | 52 | 250 | 2000—3500 | $0,540 L + 0,00127 Q L$ |

2. Стоимость смазочных, обтирочных и других вспомогательных материалов была принята 20% от стоимости за израсходованную электроэнергию.

3. В стоимость отчислений на амортизацию, капитальный ремонт условно отнесены и расходы на быстроизнашивающиеся детали конвейеров (лента, ролики, цепи, рештаки и т. д.).

Эта группа расходов определялась по данным фактического расхода материалов, а также запасных частей на конвейеры за последние 3 года по 5 шахтам (Кява, № 2, № 4, № 6, № 10).

Таблица 8

Расход материалов на конвейеры

| Материалы | Расход за 1956—1958 годы, тыс. руб. | Удельный расход, руб/пог. м год | Средний срок службы, мес. |
|--------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| Лента резиновая шириной 700 мм | 3813,5 | 287 | 7,3 |
| Ролики верхние | 646,1 | 48,7 | 14,8 |
| Ролики нижние | 319,2 | 24,0 | 7,3 |
| Стулья | 73,8 | 5,6 | 25,8 |
| Прогоны | 72,3 | 5,4 | 16,0 |
| Всего на ленточные конвейеры | 4924,8 | 370,7 | |
| Цепи | 1378 | 141 | 9,1 |
| Рештаки верхние | 718 | 74 | 19,3 |
| Рештаки нижние | 397 | 41 | 15,2 |
| Всего на скребковые конвейеры | 2497 | 256 | |

Стоимость обслуживания, ремонта конвейеров механическими мастерскими шахты принята 10% от суммы отчислений на амортизацию, капитальный ремонт и быстроизнашивающиеся детали.

Стоимость отчислений на амортизацию, ремонт приводов конвейеров, на монтаж и демонтаж принята по данным литературы [3]. Эта группа расходов составляет не более 3% общей стоимости конвейерного транспорта, поэтому при ориентировочных расчетах она может быть исключена.

Полная стоимость отчислений на амортизацию, капитальный ремонт и быстроизнашивающиеся детали составляет на 1 пог. м в сутки:

для конвейера РТУ-30 — 0,787 руб.;
 для конвейера СТР-30 — 1,00 руб.;
 для конвейера ЛКУ-250 — 1,54 руб.

4. Стоимость обслуживания конвейеров электрослесарями принята из расчета:

для конвейеров РТУ-30 и СТР-30 — 0,003 чел.-смен
на 1 пог. м в сутки.
для конвейера ЛКУ-250 — 0,005 „ „

В итоге суммирования всех видов затрат на конвейерный транспорт получены стоимостные коэффициенты, позволяющие определить стоимость конвейерного транспорта в зависимости от изменения параметров транспорта. Значения этих коэффициентов приведены в таблице 9.

Таблица 9

Стоимостные параметры для конвейерного транспорта

| Место установки и тип конвейера | Паспортная производительность конвейера, т/час | Суточная производительность погрузочного пункта, т | Стоимостные коэффициенты | | | |
|---------------------------------|--|--|--------------------------|-------|--------|----------|
| | | | S_1 | S_2 | S_3 | S_4 |
| Сборный штрек РТУ-30 | 80 | 300—500 | 31,5 | 1,03 | 0,0926 | 0,000308 |
| „ „ „ | 120 | 600—800 | 37,5 | 1,05 | 0,0888 | 0,000296 |
| „ „ „ | 180 | 1000—1200 | 44,8 | 1,08 | 0,0785 | 0,000266 |
| Очистной забой СТР-30 | 100 | 100—500 | | 2,19 | | 0,00147 |
| Наклонный ствол ЛКУ-250 | 250 | 2000—3500 | | 2,54 | | 0,00152 |

Стоимость 1 ткм конвейерного транспорта в рублях приводится в таблицах 10, 11, 12.

Таблица 10

Стоимость 1 ткм конвейерного транспорта по сборному штреку

| Длина сборного штрека, м | Суточная производительность погрузочного пункта, т | | | | | | | |
|--------------------------|--|------|------|------|------|------|------|------|
| | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 1000 | 1200 |
| 300 | 7.72 | 5.82 | 4.68 | 4.06 | 3.48 | 3.08 | 2.62 | 2.16 |
| 600 | 7.40 | 5.58 | 4.48 | 3.86 | 3.32 | 2.92 | 2.42 | 2.03 |
| 900 | 7.31 | 5.50 | 4.43 | 3.80 | 3.26 | 2.87 | 2.37 | 1.99 |
| 1200 | 7.26 | 5.48 | 4.39 | 3.7 | 3.23 | 2.84 | 2.34 | 1.97 |

Стоимость 1 ткм конвейерного транспорта по забою

| | Суточная производительность, т | | | | |
|---|--------------------------------|-------|-------|-------|------|
| | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 |
| Стоимость 1 ткм транспорта скребковым конвейером СТР-30 | 46.70 | 23.50 | 15.70 | 11.30 | 9.07 |

Таблица 12

Стоимость 1 ткм конвейерного транспорта по наклонному стволу

| | Суточная производительность погрузочного пункта, т | | | |
|--|--|------|------|------|
| | 2000 | 2500 | 3000 | 3500 |
| Стоимость 1 ткм транспорта по наклонному стволу ленточным конвейером ЛКУ-250 | 1.37 | 1.15 | 0.95 | 0.83 |

Стоимостные параметры по конвейерному транспорту могут быть использованы при определении элементов систем разработки, вида и параметров транспорта.

Стоимость электровозного транспорта

Полная стоимость электровозной откатки в сутки выражается в виде функции от основных параметров откатки —

$$S = S_1 Q + S_2 Q l + S_3 + S_4 l_b + S_5 N_э + S_6, \text{ где}$$

Q — суточная производительность электровозной откатки, тонн;

l — средняя длина откатки, км;

l_b — длина откаточных путей, км;

$N_э$ — количество электровозов, шт.;

S_1 — расходы постоянные на 1 тонну добычи, руб/т;

S_2 — расходы постоянные на 1 ткм, руб/ткм;

S_3 — постоянные расходы, независимые от основных параметров откатки, руб/сутки;

S_4 — расходы постоянные во времени и на единицу длины откаточных выработок, руб/сутки;

S_5 — расходы постоянные во времени и на один работающий электровоз, руб/сутки;

S_6 — расходы постоянные и зависящие от количества работающих электровозов, руб/сутки.

Стоимостные коэффициенты $S_1; S_2; \dots S_6$ определялись по плановым и отчетным данным действующих шахт треста «Эстонсланец» за период после перевода шахт на сокращенный рабочий день. Отчисления на амортизацию и капитальный ремонт приняты по новым предлагаемым нормам [5].

В качестве примера вычисляем стоимостные коэффициенты для шахты № 2.

В расчете приняты следующие положения:

1. Распределение вагонеточного парка —
на каждом погрузочном пункте — 1,5 состава;
в околоствольном дворе — 3 состава;
и каждый работающий электровоз — 1 состав;
коэффициент, учитывающий количество запасных вагонеток и составов — 1,45;
количество вагонеток в составе — 20.
2. Норма годовых отчислений на амортизацию и капитальный ремонт —
для вагонеток — 37,7%;
для электровозов — 39%.
3. Коэффициент перехода от тарифной зарплаты к полной —
для рабочих — 1,3;
для инженерно-технического персонала — 1,4.
4. Установленная мощность тяговой подстанции — 840 *кВа*.

В таких условиях

$$S_1 = \frac{A_1 + C_1}{Q_y} = \frac{169 + 155}{718} = 0,452 \text{ руб/т}$$

A_1 — амортизация и капитальный ремонт вагонеточного парка у погрузочных пунктов, руб/сутки;

C_1 — содержание рабочих у погрузочных пунктов, руб/сутки;

Q_y — добыча участка т/сутки.

$$S_2 = E_2 e M_2 = 0,21 \cdot 0,153 \cdot 1,2 = 0,386 \text{ руб/ткм};$$

E_2 — удельный расход электроэнергии квт-ч/ткм;

e — стоимость 1 квт-ч в рублях;

1,2 — коэффициент, учитывающий расход смазочных материалов.

- $S_3 = C_3^H + C_3^P + A_3 = 785 + 451 + 338 = 1574$ руб/сутки
 C_3^H — содержание надзора участка транспорта, руб/сутки;
 C_3^P — содержание постоянного штата рабочих в околоствольном дворе, руб/сутки;
 A_3 — амортизация и капитальный ремонт вагонеточного парка в сколоствольном дворе, руб/сутки.
 $S_4 = C_4 + A_4 = 59,6 + 115,2 = 175,8$ руб/сутки;
 C_4 — содержание рабочих по обслуживанию путей, руб/сутки;
 A_4 — амортизация и капитальный ремонт путей и контактной сети, руб/сутки
 $S_5 = C_5 + A_5 = 169,7 + 214,9 = 384,6$ руб/сутки
 C_5 — содержание рабочих по обслуживанию электровоза и вагонеток в составе, руб/сутки;

Таблица 13

Стоимостные параметры для электровозной откатки

| Показатели | Единица измерения | Шахты | | | |
|---|-------------------|--------|--------|--------|--------|
| | | № 2 | № 4 | № 6 | № 8 |
| Производительность шахты Q | т/сутки | 2550 | 2700 | 2570 | 2215 |
| Средняя длина откатки l | км | 2,01 | 1,69 | 1,88 | 1,70 |
| Длина откаточных выработок l_B | км | 13,1 | 12,8 | 13,8 | 16,9 |
| Количество электровозов в работе N_9 | шт. | 6 | 6 | 6 | 6 |
| Объем перевозок | ткм | 6060 | 5420 | 4660 | 4960 |
| S_1 | руб/т | 0,452 | 0,405 | 0,500 | 0,328 |
| S_2 | руб/ткм | 0,0386 | 0,0386 | 0,0386 | 0,0386 |
| S_3 | руб/сутки | 1574 | 1360 | 1300 | 1380 |
| S_4 | руб/сутки | 175 | 210 | 201 | 153 |
| S_5 | руб/сутки | 385 | 314 | 344 | 346 |
| S_6 | руб/сутки | 1058 | 556 | 795 | 1622 |
| Стоимость электровозного транспорта S | руб/сутки | 8580 | 7750 | 8390 | 8540 |
| Стоимость 1 ткм электровозного транспорта | руб/сутки | 1,41 | 1,43 | 1,80 | 1,72 |

A_5 — амортизация и капитальный ремонт электровозов и вагонеток в составе, руб/сутки

$$S_6 = C_6 + A_6 + E_6 = 182 + 36 + 840 = 1058 \text{ руб/сутки}$$

C_6 — содержание электрослесарей электровозного депо, руб/сутки;

A_6 — амортизация и капитальный ремонт оборудования электровозного депо, руб/сутки;

E_6 — плата за установленную мощность тяговой подстанции, руб/сутки.

Аналогично определялись стоимостные коэффициенты и для других шахт треста «Эстонсланец», где применяются 3-тонные вагонетки и 10-тонные электровозы. Результаты расчетов приведены в таблице 13.

Эти стоимостные коэффициенты могут быть использованы при решении вопросов рудничного транспорта на данных шахтах.

При аналитических исследованиях вопросов транспорта, относящихся ко всем шахтам треста «Эстонсланец», где применяется аналогичное транспортное оборудование (3-тонные вагонетки и 10-тонные электровозы), нами предлагается следующая формула для определения суточной стоимости электровозной откатки:

$$S = 0,425 Q + 0,0385 Ql + 183 l_6 + 345 N_2 + 2412.$$

З а к л ю ч е н и е

Определенные нами стоимостные параметры могут быть использованы на действующих шахтах при аналитических исследованиях по определению элементов систем разработки, вида и параметров транспорта, эффективности внедрения новых систем разработки и при решении ряда других вопросов.

В случае внедрения новой техники следует определить новые стоимостные параметры по принятой в статье методике.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Беловолов В. Т. Система разработки Прибалтийского бассейна горючих сланцев. Диссертация, 1954.
2. Беловолов В. Т. Системы разработки месторождений горючих сланцев Прибалтийского бассейна. Углетехиздат, 1958.

3. Арукюла Х. Х. Определение основных элементов системы разработки для эстонского сланцевого месторождения. Диссертация, 1955.
4. Голомолзин В. И. Стоимостные параметры для проектирования шахт с пологопадающими пластами в условиях Донецкого бассейна. Сб. «Проектирование шахт» (горная часть), I, Углетехиздат, 1955.
5. Л. Д. Шевяков. Основы теории проектирования угольных шахт. Углетехиздат, 1958.

А. Я. Аарна, П. Р. Лагеда

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ СООБРАЖЕНИЯ О ВЫДЕЛЕНИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ГАЗА КАМЕРНЫХ ПЕЧЕЙ

Значительные ресурсы непредельных углеводородов в газе камерных печей, а также возможность получения их при пиролизе сланцевой смолы послужили причиной того, что в последнее время работниками сланцевой промышленности обсуждается вопрос о возможности организации синтеза органических веществ на базе этих углеводородов. Наиболее подходящим источником непредельных углеводородов из сланцев является газ, полученный при переработке сланца в установке с твердым теплоносителем. Однако, в настоящее время этот метод в стадии промышленного освоения. В сланцевой промышленности полностью освоены камерные печи, газ которых мог бы также служить базой для получения непредельных углеводородов. В настоящей статье этот вопрос изучается с технико-экономической стороны и делается попытка определить возможный уровень себестоимости непредельных углеводородов.

Выделение непредельных углеводородов из газа камерных печей возможно осуществить либо путем химического связывания непредельных в среде камерного газа, либо путем предварительного их извлечения в виде концентрированных фракций непредельных. Из методов химического связывания этилена наиболее интересным является получение производных хлора (дихлорэтана, этиленхлоргидрина и др.). Однако, этот способ потребует больших количеств хлора. Так например, чтобы химически связать весь этилен, содержащийся в камерном газе, потребуется 50000—60000 т хлора в год, что является годовой продукцией большого хлорного завода. Транспорт такого большого количества хлора на далекое расстояние является

неэффективным. Организация хлорного производства в сланцевом бассейне имела бы большое значение для создания тут промышленности органического синтеза. Наличие потенциальных потребителей хлора и каустика (переработка непредельных, обесфеноливание сланцевых смол, производства моющих средств и др.) дало бы возможность непосредственного использования хлора и разбавленного раствора щелочи. Однако серьезным препятствием организации электролизного производства в сланцевом бассейне является отсутствие тут месторождений поваренной соли, так как производство хлора на привозной соли противоречит прогрессивным тенденциям развития этой отрасли промышленности. Исходя из вышеизложенного, химическое связывание непредельным хлором как метод их выделения из дальнейшего рассмотрения исключается.

Этим мы не отрицаем возможности производства хлоропроизводных непредельных углеводородов, однако явно, что этот метод не может быть основным способом переработки этих соединений.

Извлечение непредельных углеводородов из разбавленных газов по экономическим соображениям целесообразно осуществлять лишь сорбционными методами, из которых метод гиперсорбции является наиболее совершенным. Гиперсорбция уже получила в мировой практике газоразделения некоторое распространение. Главным препятствием применения гиперсорбции для разделения того или иного газа является содержание в газе диеновых углеводородов, которые полимеризуются на поверхности активированного угля. Насколько сланцевый газ пригоден для разделения методом гиперсорбции и какой чистоты при этом получают фракции углеводородов, можно сказать после проведения соответствующих опытов. В настоящей статье предполагается, что разделение сланцевого газа не вызовет каких-либо особых затруднений. За основу приняты проектные данные разделения коксового газа.

Разделение углеводородных газов при сорбционных процессах происходит по молекулярному весу компонентов газа. Обычно получают следующие фракции:

- 1) метан-водородная или т. н. фракция C_1 . В эту фракцию переходят и CO , H_2 , O_2 . При повторной сорбции можно отделить метан от водорода.
- 2) этан-этиленовая фракция, или т. н. фракция C_2 .
- 3) фракция $C_3 + C_4$.

Соотношение этана к этилену во фракции C_2 зависит от соотношения этих компонентов в исходном газе. При разделении газа камерных печей фракция C_2 будет содержать $\approx 69\%$ этилена. Непосредственное использование такой фракции возможно только для немногих синтезов. Производство этилового спирта по методу серноокислотной гидратации из такой фракции возможно, однако по масштабным соображениям не может быть рекомендовано для внедрения. Прямая гидратация этилена требует более чистую фракцию (90—95%). Производство этилбензола из фракции C_2 технически возможно, но требует большого количества бензола (60000—70000 т). Из сказанного следует, что фракция C_2 должна быть подвергнута дальнейшему разделению по ректификационному методу. Полученный этилен целесообразно переработать на полиэтилен. Ресурсы этилена могут обеспечить сырьем крупный по современным масштабам цех полиэтилена.

Содержание значительного количества бутилена во фракции C_3+C_4 затрудняет непосредственное использование этой фракции. После ректификационного разделения этой фракции на фракции C_3 и C_4 представляются возможным и следующие пути использования фракции C_3 :

- 1) для производства изопропилбензола,
- 2) для производства додецилена,
- 3) для производства полипропилена, после предварительного разделения C_3 и C_4 ,
- 4) пиролиз пропилена для увеличения ресурсов этилена.

Производство изопропилбензола и додецилена можно осуществить без разделения фракции C_3 , что является значительным преимуществом этих методов по сравнению с производством полипропилена. Для переработки всего пропилена в изопропилбензол не хватит местных ресурсов бензола и потребуются завоз некоторого количества бензола со стороны. При переработки додецилена в сульфанола понадобится значительно меньше бензола. Однако производство сульфанола на базе додецилена может оказаться менее выгодным при внедрении способа производства сульфанола из сланцевой смолы по методу Института химии АН ЭССР.

Исходя из вышеприведенных соображений можно наметить следующую схему разделения камерного газа. Очищенный от газбензина и сероводорода камерный газ по-

стует в первую ступень компрессора и сжатый до 5 ата газ направляется в гиперсорбер. Головная фракция дожимается до 30 ата и поступает на отмывку от CO_2 . Так как фракции C_2 и $C_3 + C_4$ выходят из гиперсорбера под давлением (≈ 5 ата), то для их разделения достаточно иметь уровень аммиачного холода, т. е. можно ограничиться одним холодильным циклом. Этановая и пропановая фракции в зависимости от состава разделяемого газа могут быть направлены либо на обогащение бытового газа, либо на пиролиз увеличения ресурсов этилена (при достаточной теплотворности бытового газа).

По описанной схеме составлен баланс разделения камерного газа. Состав газа принят по аналогии с существующим режимом, предполагая, что камерные печи переключаются на дианс и производительность камеры вырастает до 14 т/сутки. При таком режиме теплотворная способность головной фракции даже после отмывки от CO_2 не является достаточной для бытового газа. Для обогащения газа нужно израсходовать весь этан и пропан, поэтому пиролиза по этому варианту не предусматривается.

Таблица 1

Баланс разделения газа камерных печей

| Компоненты | Исходный газ | Фракция C_1 | Фракция C_2 | Фракция $C_3 + C_4$ |
|--|--------------|---------------|---------------|---------------------|
| H_2 | 254 | 254 | | |
| CH_4 | 148 | 148 | | |
| N_2 | 247 | 247 | | |
| CO | 97 | 97 | | |
| CO_2 | 158 | 158 | | |
| O_2 | 9 | 9 | | |
| C_2H_4 | 44,5 | 2 | 42,1 | |
| C_2H_6 | 19,1 | 1 | 18,2 | |
| C_3H_6 | 12,7 | | 1,2 | 11,5 |
| C_3H_8 | 4,9 | | 0,5 | 4,4 |
| C_4H_8 | 4,0 | | | 4,0 |
| C_4H_{10} | 2,8 | | | 4,8 |
| Всего: | 1000 | 916 | | 22,7 |
| Объем газа с учетом потерь | | 909 | 61,8 | 22,6 |
| Годовой объем газа в млн. м ³ | 460 | 416 | 28,4 | 10,8 |

При разделении фракций C_2 и $C_3 + C_4$ можно получить 24400 т этилена, 10200 пропилена и 8200 т фракции C_4 .

Опубликованных данных разделения газа, аналогичных вышеописанной не имеется. Поэтому затраты на производство приходится оценивать весьма ориентировочно по аналогии отдельных частей этой схемы с другими схемами.

Затраты на гиперсорбцию оцениваются по одному из проектов разделения 210 млн. m^3 коксового газа по методу гиперсорбции с получением 15 млн. m^3 фракций C_2 и C_3 . При гиперсорбции расход угля, пара электроэнергии и воды зависит главным образом от количества адсорбируемых углеводородов; поэтому с некоторым упрощением можно считать, что общая величина условно-переменных расходов определяется количеством получаемых фракций C_2 и C_3 . В этом смысле сорбционные методы существенно отличаются от ректификационных методов разделения газов. При ректификационных методах разделения газов энергетические расходы зависят главным образом от объема перерабатываемого газа, а не от количества выделяемых фракций непредельных углеводородов. Таким образом ректификационные методы имеют существенные преимущества при разделении богатых газов; напротив, разделение газов, содержащих много водорода и метана, является очень энергоемким.

В таблице 2 приведены затраты разделения 210 млн. m^3 коксового газа по методу гиперсорбции; там же приведен расчет затрат разделения 460 млн m^3 сланцевого камерного газа. При разделении 210 млн. m^3 коксового газа получается 15 млн. m^3 фракций C_2 и C_3 , а при разделении 460 млн. m^3 сланцевого газа получается 39,2 млн. m^3 фракций C_2 и C_3 ; следовательно условно-переменные расходы увеличены на 2,6 раза. Условно-постоянные расходы при разделении камерного газа оценены по соображению. Для сопоставления приведен также отчет затрат при условии получения энергии по перспективной себестоимости.

Весьма трудно оценить затраты на разделение фракций C_2 и $C_3 + C_4$. По одному из проектов разделения газов нефтеперерабатывающего завода затраты на разделение 1 т головки стабилизации бензина определились на уровне 15 р., т. е. в среднем по 30—40 р. на 1000 m^3

газа. Учитывая значительно меньшую мощность установки в нашем случае, условно оцениваем затраты на разделение 1000 м³ фракций C₂ и C₃+C₄ по 80 р. или — 3 млн. рублей на разделение всего количества фракций.

Таблица 2

Сопоставление вариантов гиперсорбции

| Расходные статьи | Разделение коксового газа | | | | | Затраты на разделение 460 млн. м ³ сланцевого газа в млн. рублях | |
|---|--|-----------|------|-------|--|---|--|
| | Затраты на 1000 м ³ C ₂ и C ₃ фракций | | | | Затраты на разделение 210 млн. м ³ газа в млн. рублях | По действующим тарифам на энергию | По перспективной себестоимости энергии |
| | Ед. изм | Цена рбл. | К-во | Сумма | | | |
| Активированный уголь | кг | 6,1 | 8 | 49 | 0,73 | 1,9 | 1,9 |
| Электроэнергия . . . | квт/ч | 0,12 | 525 | 66,5 | 1,0 | 2,6 | 1,85 |
| Пар | т | 28 | 8 | 241 | 3,6 | 9,4 | 4,46 |
| Вода обратная . . . | м ³ | 0,1 | 565 | 56,5 | 0,84 | 2,18 | 1,8 |
| Заработная плата . . . | | | | 15,7 | 0,236 | 0,4 | 0,4 |
| Амортизация | | | | 98 | 1,47 | 2,2 | 2,2 |
| Цеховые расходы . . . | | | | 115,5 | 1,72 | 2,0 | 2,0 |
| Всего: | | | | 642,2 | 20 | 20 | 14,61 |
| Затраты на 1000 м ³ фракции C ₂ и C ₃ в рублях | — | — | — | — | 9,6 | 510* | 373* |

Примечание:

* 1000 м³ фракции C₂ содержит 850 кг этилена и 390 кг этана.
 1000 м³ фракции C₃+C₄ содержит 950 кг пропилена
 380 кг пропана
 780 кг C₄

Затраты на очистку 1000 м³ газа от углекислого газа при содержании его 15% составляют 13,8 р. при цене на электроэнергию 12,7 коп/квт. ч. и 11 р. при цене на электроэнергию 9 коп/квт. ч.

В таблице 3 приводится расчет себестоимости непредельных углеводородов по двум вариантам — при действующих ценах на сырье и энергию и по перспективным себестоимостям. Из общих затрат списываются жидкие

продукты по действующей методике калькуляции, так как эти расчетные условия в какой-то мере соответствуют уровням себестоимости аналогичной продукции в других отраслях промышленности. Для сравнения себестоимости полученных непредельных углеводородов с наиболее эффективными источниками непредельных бытового газ списывается по себестоимости эквивалентного количества природного газа, т. е. по 29р/1000 м³.

Таблица 3

Расчет себестоимости непредельных углеводородов

| Расходные статьи | Готовые эксплуатационные затраты в млн. рублях | |
|--|--|--------------------------------|
| | по действующим ценам | по перспективной себестоимости |
| Сланец 1,32 млн т | 58 | 31,5 |
| Производство газа | 25 | 24,5 |
| Золоудаление | 1,8 | 1,8 |
| Улавливание газбензина | 6,9 | 4,3 |
| Сероочистка | 8,8 | 6,4 |
| Компрессия газа | 13,5 | 9,3 |
| Гиперсорбция | 20 | 14,6 |
| Разделение фракций C ₂ и C ₃ +C ₄ | 3 | 2,5 |
| Отмывка от CO ₂ | 5,6 | 4,6 |
| Общезаводские расходы | 6,0 | 6,0 |
| Всего затрат | 148,0 | 105,8 |
| Списываемая продукция | | |
| а) газ | 10,1 | 10,1 |
| б) фракция C ₄ | 0,8 | 0,8 |
| в) прочие продукты | 63,1 | 63,1 |
| Всего: | 73,9 | 73,9 |
| Себестоимость непредельных углеводородов | 74,7 | 31,9 |
| Себестоимость одной тонны непредельных углеводородов | 2160 р | 923 р |

Для сравнения приводится калькуляция себестоимости 1 т непредельных, полученных при переработке попутных газов:

| | |
|---------------------------------------|----------|
| сырье: 1,9 т пропан-бутановой фракции | 288 рбл. |
| вспомогательные материалы | 82 „ |
| затраты на энергию | 182 „ |
| заработная плата | 16 „ |
| амортизация | 29 „ |
| цеховые расходы | 145 „ |
| | <hr/> |
| всего | 712 рбл. |
| побочная продукция | 29 „ |
| | <hr/> |
| Себестоимость 1 т непредельных | 683 рбл. |
| в т. ч. затраты по переделу | 395 „ |

При оценке сырья по себестоимости самой дешевой в стране пропановой фракции (70 рбл/т) себестоимость 1 т непредельных получается на уровне 530 р. Этот уровень себестоимости и следует принять как наиболее низкий при современном уровне техники газоразделения. Сравнение этой величины с предполагаемым уровнем себестоимости разделения камерного газа (590 р.) показывает, что затраты одного лишь передела разделения камерного газа превышают полную цеховую себестоимость непредельных из попутного газа. Это объясняется дешевым сырьем, большим масштабом производства и низкими энергетическими затратами при переработке попутного газа.

Из таблицы 3 видно, что при действующих отпускных ценах на сланец и энергию производства непредельных из камерного газа потребуется значительно больших эксплуатационных затрат, чем производство непредельных из попутных газов и даже из газов нефтепереработки (1100—1200 р/т на действующих заводах). Получение сырья и энергии по перспективной себестоимости обеспечит возможность получения непредельных по себестоимости несколько ниже себестоимости непредельных из газов нефтепереработки на действующих заводах, но все же значительно дороже, чем из попутных газов.

Удельные капитальные затраты на производство непредельных, оцененные частично по аналогии и частично по соображению, составляют — 1200 рбл. на тонну годовой мощности, т. е. находятся на уровне удельных капитальных затрат в нефтеперерабатывающей промышленности.

Кроме камерного газа источником непредельных углеводородов могут быть:

1. газ пиролиза газобензина,
2. газ туннельных печей,
3. газ пиролиза сланцевой смолы.

При наличии на заводе газоразделительной установки становится возможным использование также других источников непредельных, самостоятельное использование которых из-за небольшого объема газов экономически является целесообразным. Хотя при пиролизе сланцевой смолы получается газ, содержащий ~ 35% непредельных углеводородов, однако использовать для разделения этого газа эффективных методов ректификационного разделения газов является по масштабным соображениям затруднительным. Так например, при пиролизе даже 100000 т сланцевой смолы в год, часовой объем газа не превышает 6000 м³. Эффективные агрегаты разделения требуют значительно больших объемов газа. Переработку сланцевых газов с различным содержанием непредельных можно организовать по отдельным потокам с совместным разделением полученных фракций C₂ и C₃+C₄ по ректификационному методу.

На основании лабораторных работ по пиролизу смолы можно ожидать следующие выходы:

| | Выход непредельных кг/т | Выход смолы кг/т |
|-----------------------|----------------------------|---------------------|
| из бензиновой фракции | 250 | 350 |
| из дизельной фракции | 180 | 460 |

При пиролизе бензиновой фракции на 1 т непредельных расходуется 4 т сырья и получается 1400 кг пиролизной смолы со значительным содержанием легких ароматических углеводородов и около 1300 м³ остаточного газа. Оценивая смолу по 200 р/т, а газ по себестоимости природного газа, на одну тонну непредельных получается на 350 руб. побочной продукции. Затраты на пиролиз и разделения газа можно, исходя из вышеприведенных суждений, принять на уровне 500—600 р/т непредельных. В таблице 4 приведена зависимость себестоимости непредельных от себестоимости сырья.

Зависимость себестоимости непредельных углеводородов от себестоимости сырья пиролиза

| | Себестоимость бензина | | | | |
|--|-----------------------|------|------|------|------|
| | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 |
| Затраты на сырье | 800 | 1000 | 1200 | 1400 | 1600 |
| Затраты на передел | 600 | 350 | 600 | 600 | 600 |
| Всего: | 1400 | 1600 | 1800 | 2000 | 2200 |
| Стоимость побочной продукции | 350 | 350 | 350 | 350 | 350 |
| Себестоимость непредельных углеводородов | 1050 | 1250 | 1450 | 1650 | 1850 |

Из таблицы видно, что при пиролизе бензиновой фракции непредельные углеводороды могут быть получены по себестоимости не ниже чем по 1000 р/т, т. е. на уровне себестоимости непредельных на действующих нефтеперерабатывающих заводах. Некоторое снижение себестоимости может произойти при получении энергии по перспективной себестоимости.

Аналогичный расчет показал, что при пиролизе дизельной фракции себестоимость непредельных получается несколько выше.

Выводы

1. В настоящей работе изучен вопрос использования газов камерных печей для получения непредельных углеводородов.

2. Показано, что разделение камерного газа возможно лишь при использовании сорбционного метода. Наиболее перспективным вариантом является переработка этилена в полиэтилен и пропилен в изопропилбензол.

3. Показано, что себестоимость непредельных углеводородов, полученных из газа камерных печей, значительно превышает себестоимость непредельных углеводородов из нефтяного сырья.

4. Показано, что пиролиз сланцевой смолы значительно увеличит ресурсы непредельных углеводородов.

П. Р. Лагеда

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ СООБРАЖЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА ИЗ ГАЗА КАМЕРНЫХ ПЕЧЕЙ

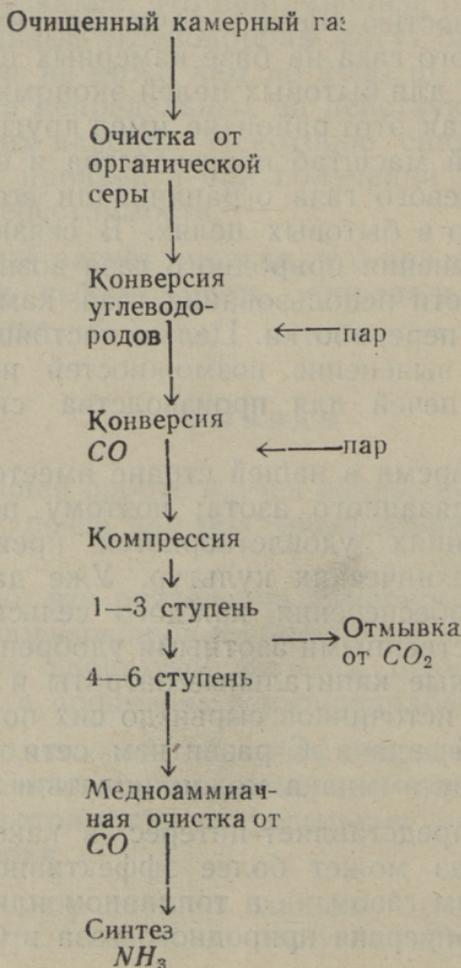
Быстрый рост добычи природного газа и развитие системы магистральных газопроводов ставят перед сланцевой промышленностью новые задачи. До сих пор производство сланцевого газа на базе камерных печей на северо-западе СССР для бытовых целей экономически оправдывалось, так как этот район не имел других источников газа. Возможный масштаб производства и высокая себестоимость сланцевого газа ограничивали его применение преимущественно в бытовых целях. В связи с широким развитием применения природного газа возникает вопрос о целесообразности использования газа камерных печей для химической переработки. Целью настоящего исследования является выяснение возможностей использования газа камерных печей для производства синтетического аммиака.

В настоящее время в нашей стране имеется значительный дефицит связанного азота; поэтому потребность в азотных удобрениях удовлетворяется преимущественно лишь в части технических культур. Уже давно назрела необходимость обеспечения каждого сельскохозяйственного района собственными азотными удобрениями; однако большие потребные капитальные затраты и неравномерное размещение источников сырья до сих пор затрудняли выполнение этой задачи. С развитием сети газопроводов сырье для синтеза аммиака можно подать в любой район.

В этой связи представляет интерес, в каком направлении камерный газ может более эффективно конкурировать с природным газом — в топливном или химическом направлении. Конверсия природного газа в СССР осуше-

ствлена в промышленном масштабе. Конверсия углеводородных газов со значительным содержанием непредельных (5—7% в камерном газе) может ввиду коксообразования представить значительные затруднения. Выделение углерода при конверсии зависит от состава и активности применяемого катализатора. В настоящее время разработан проект типовой водородной установки для нефтеперерабатывающего завода с использованием метано-водородной фракции, содержащей 2—3% непредельных. В проекте предусмотрено использование катализаторов ГИАП ЧА и ЧБ. Эти катализаторы позволяют работать на газах, содержащих 2—12% непредельных.

Схема производства NH_3 из камерного газа



Конверсию углеводородных газов можно осуществить в трубчатых печах или шахтных печах с подачей пара и кислорода. Не задаваясь целью определить преимущества того или иного метода, в условиях конкретного завода для дальнейших расчетов принята схема, предусматривающая паровоздушно-кислородную конверсию углеводородов и конверсию окиси углерода под атмосферным давлением. Соотношение воздуха и кислорода зависит от состава азота в исходном газе.

Расчет материального баланса конверсии камерного газа выполнен для двух составов газа: для существующего режима газификации и для одного из опытных режимов газификации с подачей паровоздушной смеси в камеру и при промежуточном отборе парогазовой смеси из камеры. В таблице 1 приводится характеристика обоих режимов.

Таблица 1

Характеристика режимов газификации сланца в камерных печах

| Показатели режима | Единица измерения | Промышленный режим | Опытный режим газификации |
|---|---------------------|--------------------|---------------------------|
| Производительность печи по сланцу | т/сутки | 11,2 | 16 |
| Выход газа | нм ³ /т | 49 | 388 |
| Выход смолы | кг/т | 52,8 | 58,4 |
| Выход газобензина | кг/т | 26,7 | 20,3 |
| Состав газа: $CO_2 + H_2S$ | % | 15,8 | 18,8 |
| C_nH_m | " | 6,1 | 5,7 |
| O_2 | " | 0,9 | 0,7 |
| CO | " | 9,7 | 13 |
| H_2 | " | 25,4 | 30,9 |
| C_nH_{2n+2} | " | 17,4 | 15,2 |
| N_2 | " | 24,7 | 15,7 |
| Теплотворная способность газа | ккал/м ³ | 4006 | 3974 |
| Содержание органической массы в коксе | % | 15 | 8,5 |
| Подача воздуха в камеру | нм ³ /т | — | 80 |
| Подача пара в камеру | кг/т | — | 150 |

Расчет материального и теплового балансов конверсии углеводородов выполнен по упрощенной методике и при следующих допущениях:

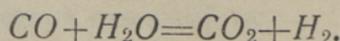
1. условно считается, что все углеводороды подверглись 100-процентной конверсии;

2. условно для обоих режимов принят следующий состав углеводородной части газа:

| предельные углеводороды | | непредельные углеводороды | |
|-------------------------|-------|---------------------------|-------|
| метан | 85,4% | этилен | 72,8% |
| этан | 11,4% | пропилен | 20,7% |
| пропан | 1,8% | бутилены | |
| бутан | 1,7% | +дивинил | 6,7% |

3. не учитывается уменьшение объема газа за счет извлечения сероводорода.

Состав газа после конверсии углеводородов определен по уравнению равновесия реакции водяного газа:



Константа равновесия при 850° и атмосферном давлении равняется 1,12.

Таблица 2

Расчет конверсии камерного газа

| Компоненты газа | Единица измерения | Режим I | | Режим II | |
|---|-------------------|--------------|-----------------|--------------|-----------------|
| | | до конверсии | после конверсии | до конверсии | после конверсии |
| Состав газа: | | | | | |
| H_2 | Нм ³ | 254 | 803 | 309 | 767 |
| CO | " | 97 | 431 | 130 | 432,5 |
| CO ₂ | " | 158 | 181 | 188 | 207,5 |
| N ₂ | " | 247 | 386 | 157 | 383 |
| C_nH_{2n+2} | " | 174 | — | 152 | — |
| C_nH_m | " | 61 | — | 57 | — |
| O ₂ | * | 9 | — | 7 | — |
| Итого сухого газа | " | 1000 | 1801 | 1000 | 1787 |
| водяной пар | м ³ | 400 | 380 | 400 | 413 |
| кислород | м ³ | | | 106 | — |
| воздух | м ³ | | | 286 | — |
| Расход газа на 1 т аммиака | м ³ | | 1780 | | 1840 |
| Расход кислорода на 1 т аммиака | м ³ | | 250 | | 195 |

Расчет материального баланса показывает, что по расходу газа на 1 т аммиака оба режима почти равноценны, а при II режиме расход кислорода несколько ниже за счет большого использования воздуха для конверсии, т. к. в исходном газе меньше азота. Однако, эффективность использования газа для синтеза аммиака можно оценить лишь по сырьевой составляющей себестоимости аммиака при предположении, что остальные расходы при конверсии и синтезе примерно одинаковы.

В таблице 3 приводится расчет себестоимости газа при обоих режимах. За основу расчета взяты фактические показатели промышленного режима I; для режима II эти показатели получены при корректировке соответствующих статей расхода I режима с учетом особенностей II режима (увеличение объема производства, увеличение расхода пара, увеличение количества побочных продуктов).

Таблица 3

Годовой объем перерабатываемого сланца и получаемой продукции

| Показатели | Единица измерения | Режим I | Режим II |
|------------------------------------|---------------------------|---------|----------|
| Количество технологического сланца | <i>млн. т</i> | 1,03 | 1,44 |
| Годовая выработка газа | <i>млн. м³</i> | 359*) | 558 |
| в т. ч. используется: | | | |
| а) на производство аммиака | | | |
| 100 тыс. тонн | <i>млн. м³</i> | 178 | 184 |
| б) для бытовых целей | <i>млн. м³</i> | 181 | 374 |
| Годовая выработка смолы | <i>тыс. т</i> | 54,5 | 84 |
| „ „ газобензина | <i>тыс. т</i> | 27,5 | 29,2 |

*) Без подмешивания генераторного газа.

Из таблицы 3 видно, что организация производства 100000 т аммиака потребовало бы 50% наличного газа и для бытовых целей осталось бы только 181 млн. м³ газа. При II режиме для бытовых целей остается значительно больше газа. Необходимо отметить, что осуществление II режима потребует некоторые расширения сырьевой базы, т. к. только технологического сланца потребуется 400000 т больше; с учетом добычи сланцевой мелочи общая дополнительная потребность сланца составит 800000 т.

Затраты на производство газа в млн. рублях

| Показатели | Режим I | Режим II |
|---|------------|------------|
| 1) Затраты на сланец | 45,3 | 63,3 |
| 2) Производство газа: | | |
| электроэнергия | 0,48 | 0,58 |
| пар | 0,61 | 6,8 |
| вода | 0,96 | 1,2 |
| газ отопительный | 6,8 | 7,6 |
| заработная плата | 4,74 | 4,8 |
| амортизация | 7,2 | 7,2 |
| цеховые расходы | 3,0 | 3,5 |
| Итого по переделу | 23,79 | 31,68 |
| 3) Золоудаление | 1,4 | 2,0 |
| 4) Улавливание газбензина | 5,3 | 5,8 |
| 5) Сероочистка | 6,9 | 11,0 |
| 6) Компрессия всего газа | 10,4 | 16,4 |
| 7) Обще заводские и внепроизводственные расходы | 5,0 | 5,0 |
| Всего затрат | 98,19 | 135,18 |
| Списывается некалькулируемая продукция: | | |
| 1) смола | 27,25 | 42,0 |
| 2) газобензин | 13,75 | 14,6 |
| 3) сера и гипосульфит | 1,4 | 1,9 |
| 4) подсмольная вода | 6,68 | 9,3 |
| Итого некалькулируемая продукция | 49,08 | 67,8 |
| Себестоимость газа | 49,11 | 67,38 |
| Себестоимость 1000 м ³ газа | 137 рублей | 121 рублей |
| Себестоимость некомпримиrowанного газа | 107,6 | 91,6 |
| Сырьевая составляющая себестоимости аммиака | 191 | 169 |

В данном расчете приняты следующие цены на сырье и энергетические средства:

| | |
|---------------------------------|---------------|
| сланец (заготовительная цена) | 44 р/т |
| электроэнергии (льготный тариф) | 12,7 коп/квтч |
| пар | 40 р/мгкал |

| | |
|------------------|-----------------------|
| газ отопительный | 12 коп/м ³ |
| вода свежая | 50 коп/м ³ |

Расчетные цены побочной продукции

| | |
|------------------|---------------------|
| смола | 500 р/т |
| газбензин | 500 р/т |
| сера | 500 р/т |
| подсмольная вода | 43 р/м ³ |

Из таблицы 4 видно, что переход на II режим обеспечит снижение себестоимости компримированного газа всего лишь на 11%, а некомпримированного на 15%. Значительная интенсификация работы камер достигнута за счет использования дорогостоящего пара; по всем другим пределам затраты растут пропорционально объему газа и, поэтому в конечном счете достигается незначительное снижение себестоимости.

Теплотворная способность природного газа 2,22 раза больше сланцевого, а расход природного газа на 1 т аммиака составляет 830 м³.

В таблице 5 сопоставлены себестоимость природного и сланцевого газов для бытовых целей, а также сырьевые составляющие в себестоимости аммиака.

Таблица 5

Сравнение себестоимости природного и сланцевого газов

| Показатели | Единица измерения | Природный газ | Сланцевый газ | |
|---|-----------------------|---------------|---------------|----------|
| | | | режим I | режим II |
| Себестоимость газа | р/1000 м ³ | 29 | 137 | 121 |
| в пересчете на 4000 ккал/м ³ | % | 100 | 470 | 420 |
| Сырьевая составляющая себестоимости аммиака | р/т | 54 | 191 | 160 |
| | % | 100 | 354 | 313 |
| Себестоимость аммиака ¹⁾ | р/т | 450 | 670 | 646 |
| | % | 100 | 149 | 144 |

¹⁾ Себестоимость аммиака на базе сланцевого газа рассчитана ориентировочно по аналогии и с перерасчетом на местные цены на электроэнергию и пар.

Из приведенных данных видно, что себестоимость калорий тепла в сланцевом газе превышает аналогичный

показатель для природного газа 4,5 раза. Следует отметить, что значительный прирост себестоимости при производстве сланцевого газа происходит на стадии компрессии. Затраты на компрессию составляют 29 р/1000 м³, что уже само равно полной себестоимости эквивалентного количества природного газа. Компрессия природного газа осуществляется газомоторными компрессорами, потребляющими тот же самый дешевый природный газ. При компрессии сланцевого газа расходуется дорогая покупная электроэнергия; кроме того, при сланцевом газе необходимо компримировать два раза большие объемы газа. Таким образом при использовании камерного газа на месте производства удастся исключить энергоемкую стадию компрессии; в этом смысле химическое использование сланцевого газа представляет больший интерес, чем его топливное использование.

При выяснении народнохозяйственной эффективности того или иного производства за основу расчетов берется себестоимость сырья и энергосредств, т. к. существующие отпускные цены и тарифы не отражают в одинаковой мере уровень фактических затрат на производство. В предыдущих расчетах природный газ оценивался по себестоимости, а сланец по существующей отпускной цене.

Получать по себестоимости сырье и энергию Комбинат Кохтла-Ярве может в случае, если произойдет объединение комбината со снабжающими его шахтами и электростанцией.

ТЭЦ Кохтла-Ярве занимает сейчас удельный вес в общей мощности энергосистемы «Эстонэнерго», а потребность комбината составляет всего лишь 50% общей выработки электроэнергии на ТЭЦ. Однако пуском Прибалтийской ГРЭС удельный вес ТЭЦ в общей мощности системы резко снизится; в свою очередь при организации на комбинате производства азотных удобрений потребность комбината в электроэнергии превысит мощность ТЭЦ и последняя по существу будет удовлетворять лишь потребность комбината.

Перспективная себестоимость сланца при переходе на камерную систему добычи оценивается на уровне 22 р/т, а с учетом затрат на транспорт до комбината расчетную себестоимость можно принять 24 р/т.

Некоторые дальнейшее снижение себестоимости может произойти за счет снижения себестоимости электроэнергии и пара. В таблице 6 приведен ориентировочный расчет себестоимости газа при получении сырья и энергии по цене (вариант 1) и по себестоимости (вариант 2).

Таблица 6
Расчеты себестоимости сырья

| Показатели | Режим I | | Режим II | |
|---|--------------|--------------|---------------|--------------|
| | вариант 1 | вариант 2 | вариант 1 | вариант 2 |
| 1) Затраты на сланец (млн. р.) | 45,3 | 24,8 | 63,3 | 34,6 |
| 2) Производство газа | 23,79 | 23,19 | 31,68 | 27,42 |
| в том числе | | | | |
| затраты на пар | 0,61 | 0,3 | 6,8 | 3,3 |
| 3) Золоудаление | 1,4 | 1,4 | 2,0 | 2,0 |
| 4) Улавливание газобензина | 5,3 | 3,4 | 5,8 | 3,7 |
| 5) Сероочистка | 6,9 | 5,8 | 11,0 | 9,0 |
| 6) Компрессия всего газа | 10,5 | 8,2 | 16,4 | 12,0 |
| 7) Общезаводские затраты | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| Всего затрат | 98,19 | 71,79 | 135,18 | 93,72 |
| Списывается некалькулируемая продукция | 49,02 | 49,08 | 67,80 | 67,80 |
| Себестоимость газа | 49,11 | 22,71 | 67,38 | 25,92 |
| Себестоимость 1000 м ³ газа в рублях | 137 | 63 | 121 | 46,4 |
| Себестоимость некомпрированного газа | 107,6 | 40,5 | 91,6 | 25,0 |
| Сырьевая составляющая себестоимости аммиака | 191 | 72 | 169 | 46 |

Таблица 7

Себестоимость сланцевого газа при получении сырья и энергии по перспективной себестоимости

| Показатели | Природный газ | Сланцевый газ | |
|---|---------------|---------------|----------|
| | | Режим I | Режим II |
| Себестоимость газа | | | |
| в рублях | 29 | 63 | 46,4 |
| в процентах | 100 | 217 | 160 |
| Сырьевая составляющая себестоимости аммиака | | | |
| в рублях | 54 | 72 | 46 |
| в процентах | 100 | 134 | 85 |

Из приведенных данных следует, что при получении сырья и энергии по перспективной себестоимости и при осуществлении нового режима газификации можно получить сланцевый газ по себестоимости на уровне себестоимости природного газа. Необходимо отметить, что по мере снижения себестоимости газа все больше возрастает удельный вес расходов на компрессию и тем самым возрастает эффективность химического использования газа по сравнению с топливным использованием.

Выводы

1. Сланцевый камерный газ может быть источником сырья для синтеза аммиака.

2. Производство 100000 т аммиака потребует 180 млн м³ газа, такое же количество газа останется для бытовых целей. Внедрение новых режимов не вызовет снижения отпуска бытового газа.

3. Использование камерного газа для химических целей более эффективно по сравнению с использованием для бытовых целей, главным образом за счет возможности исключения энергоемкой стадии компрессии газа.

4. Внедрение новых режимов газификации не может обеспечить резкого снижения себестоимости газа, т. к. себестоимость передела газификации составляет всего лишь 25% общей себестоимости производства бытового газа. Кроме того интенсификация газификации осуществляется за счет дорогостоящего пара.

5. Объединение комбината с шахтами и ТЭЦ дает возможность получать сланец и энергию по перспективной себестоимости.

6. Удешевление сырья и энергии дает большие преимущества для нового режима газификации.

Х. Х. Нурксе

РАЗДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ ТЕРМОДИФФУЗИЕЙ

Термодиффузионная колонна Клузиуса—Дикеля [1], первой областью применения которой было разделение изотопов [2, 3, 4], оказалась пригодной для разделения разных органических жидких смесей, разделение которых другими способами затруднительно. Так Джонс и Мильбергер [5] разделили смесь 2, 4-диметилпентана и циклогексана, разность температур кипения которых $0,24^{\circ}\text{C}$. Беджмэн и Крэмер [6] произвели разделение некоторых азеотропных смесей. О'Доннель [7], Мэр и Россини [8] разделили узкокипящие фракции нефтяного смазочного масла на подфракции, которые содержали компоненты с разным числом нафтеновых колец в молекуле.

Процесс разделения смеси происходит в щели между двумя стенками различной температуры. В результате температурного градиента компоненты концентрируются в разные участки щели колонны. Разделение можно производить в периодически или непрерывно работающей установке.

Термодиффузионный метод разделения еще не нашел широкого применения в лабораторной практике, в основном потому, что предвидение результатов разделения на основании свойств компонентов смеси и применяемых условий процесса не удается.

Причиной этого является невозможность описания процесса при помощи простых закономерностей взаимодействия молекул смеси, как в случае других явлений переноса [9]. Поэтому теоретическая разработка процесса сложная и результаты для практического применения малодоступные. Во вторых, еще не имеется достаточных

экспериментальных данных для подтверждения правильности имеющихся теоретических выводов о ходе процесса, которые развиты де Гроотом [10], Джонсом и Фэрри [11, 12].

Факторы, от которых зависит результат разделения термодиффузионного процесса, можно делить на три группы:

- 1) размеры колонны
- 2) режим процесса
- 3) свойства смеси и отдельных компонентов.

Для выражения результатов разделения бинарной жидкой смеси периодического процесса целесообразно применять отношение [5] разностей показателей преломления верхней и нижней фракции Δn_D^{20} на разность показателей преломления чистых компонентов $\Delta \bar{n}_D^{20}$:

$$\text{степень разделения } \% = \frac{\Delta n_D^{20}}{\Delta \bar{n}_D^{20}} \cdot 100.$$

При определении зависимости степени разделения от вышеназванных факторов основное значение имеет разделение при стационарном режиме. По теории де Гроота [10] для термодиффузионной колонны с плоскими стенками и резервуарами разделение стационарного режима обратно-пропорциональное четвертой степени ширины щели и пропорциональное высоте колонны. Экспериментальных данных, которые подтвердили бы правильность этих выводов, не опубликовано, но по Джонсу [13] самое полное разделение периодического процесса достигается при очень малой ширине щели. Результаты опытов Хейнеса и Ларсона [17] показали, что разделение обратно-пропорционально не четвертой, а второй степени ширины щели. Для периодического процесса нашли применение колонны шириной щели от 0.01 до 0.08 см и высотой от 0.15 до 3 м [5, 6, 8, 14, 15, 16]. Джонс утверждает [13], что при периодическом процессе разность температур стен Δt и температурная область не окажут влияния на степень разделения стационарного режима. Это подтверждается результатами опытов Гейнеса и Ларсона [17].

Вторым важным показателем процесса является время, необходимое для установления стационарного режима. Из теории Джонса и Фэрри [11] вытекает, что для жидкостей это время очень длинное, в порядке года. По неко-

торым экспериментальным данным это время значительно короче. По Тревой и Дрикамерса [9] время достижения стационарного режима приблизительно обратно-пропорционально седьмой степени ширины щели и пропорционально высоте колонны. В опытах с колоннами без резервуаров в отдельных случаях достигнуто разделение чистых компонентов в нижней и верхней части колонны в течение нескольких суток [5, 18].

В области нестационарного режима Беджмэн и Крэмер [6] установили, что при разделении смеси декалина и цетана в периодически работающей колонне без резервуаров степень разделения растет примерно линейно продолжительностью и с повышением Δt увеличивается скорость процесса. Томсон и Колемэн [19] разделили смесь *n*-гептана и метилциклогексана. При этом зависимость p_D^{20} полученных фракции от времени оказалась гиперболической функцией. Авторы обращают внимание еще на факт, что соответствующие кривые зависимости этих показателей для верхней и нижней фракции несимметричны.

Для колонны без резервуаров имеет значение еще изменение состава смеси по высоте колонны. Ван Нес и Ван Шоотен [18] показали, что изменение концентрации начинается с обоих концов колонны и распространяется постепенно к середине. Поэтому состав смеси в течение нестационарного режима отличается от исходной смеси больше всего в самой нижней и верхней точке колонны.

Из вышеизложенного следует, что оценку влияния разных факторов на ход разделения в конкретных условиях процесса можно дать только на основании соответствующих экспериментальных данных.

Целью нижеследующей работы было исследование влияния разных факторов на результаты разделения и определение оптимальных условий процесса в периодически действующей термодиффузионной колонне без резервуаров. Опыты произвели в двух термодиффузионных колоннах, которые изготовлены из труб нержавеющей стали шириной щели около 0,2 мм.

Описание колонны № 1 и вспомогательных приспособлений опубликовано раньше [20]. Колонна № 2 имеет средний диаметр щелевого пространства 69 мм и высоту 3 м. Конструктивное оформление этой колонны и вспомогательного приспособления в основном не отличается от этого у колонны № 1.

В нижеописанных опытах применили смесь бензола ($n_D^{20} = 1.5011$) и четыреххлористого углерода ($n_D^{20} = 1.4602$) концентрацией 50:50 объемных %, которые были предварительно очищены дистилляцией.

Переменными факторами были продолжительность процесса, относительный объем фракции, разность температур между холодной и горячей стенке и высота уровня наполнения колонны.

Наполнение щели колонны произвели при помощи напорной емкости. После каждого опыта фракции удалили через вентили, которые расположены по одинаковым расстояниям по высоте колонны. Исследованию подвергали крайние фракции, взятые из обоих концов колонны; объем анализуемых фракций был 1/3 или 1/9 от исходной смеси.

Температурой холодной стены считали среднюю температуру протекающей через колонны охлаждающей воды:

$$t_k = \frac{t_v + t_s}{2}, \text{ где } t_v \text{ — температура выходящей воды}$$

и t_s — температура входящей воды. Температуру горячей стены t_t измеряли при помощи термпар и милливольтметров. Итак средняя разница температур между холодной и горячей стенками составила $\Delta t = t_t - t_k$ °C.

Для вычисления эффекта разделения показатель преломления фракции определили при помощи рефрактометра ИРФ-22.

Зависимость разделения от продолжительности процесса

Опыты производились при разных относительных объемах фракции и при разных Δt , причем продолжительность процесса достигала 260 часов. Результаты изложены в таблице 1. Рисунок 1 представляет зависимость n_D^{20} фракции от продолжительности процесса. Кривые \ddot{u}_1, a_1 и \ddot{u}_2, a_2 относятся к опытам при $\Delta t = 60^\circ\text{C}$ и при объеме фракции соответственно 1/9 и 1/3 от количества исходной смеси. Кривые \ddot{u}_3, a_3 и \ddot{u}_4, a_4 получены при $\Delta t = 30^\circ\text{C}$ и такими же объемами фракции.

Из рис. 1 следует, что:

1) с уменьшением объема исследуемых фракций увеличение концентрации соответствующих компонентов в

верхней фракции значительно больше, чем в нижней фракции. Неодинаковый ход разделения во верхней и нижней части колонны в нестационарной области процесса наблюдали и Ван Нес и Ван Шоотен [18], при разделении смеси о-ксилола и н-октана, а также Томпсон и Колеман [19] в опытах со смесью н-гептана и метилциклогексана.

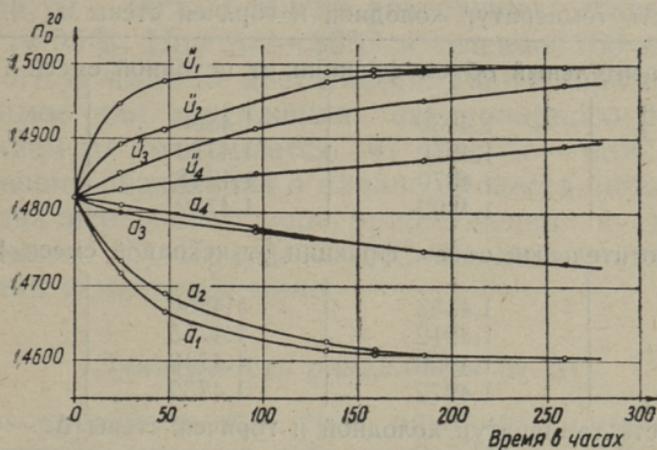


Рис. 1. Зависимость состава фракции от продолжительности процесса.

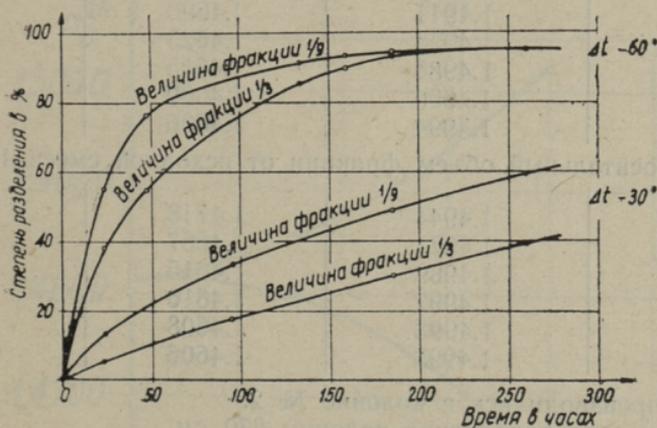


Рис. 2. Зависимость степени разделения от продолжительности процесса.

Причиной этому могут быть неодинаковые температурные условия в верхней и нижней части колонны, так как температура охлаждающей воды изменяется по высоте колонны.

2) при $\Delta t = 30^\circ\text{C}$ и при объеме фракции $1/3$ от исходной смеси изменение n_D^{20} пропорционально времени и сос-

Зависимость результатов разделения от продолжительности процесса.

| Продолжительность в часах | n_D^{20} верхней фракции | n_D^{20} нижней фракции | Степень разделения в % |
|--|-------------------------------|------------------------------|------------------------|
| Разность температур холодной и горячей стены $\Delta t - 30^\circ\text{C}$ | | | |
| Относительный объем фракции от исходной смеси 1/3 | | | |
| 24 | 1.4830 | 1.4808 | 5 |
| 96 | 1.4850 | 1.4778 | 18 |
| 185 | 1.4870 | 1.4748 | 30 |
| 260 | 1.4892 | 1.4732 | 39 |
| Относительный объем фракции от исходной смеси 1/9 | | | |
| 24 | 1.4853 | 1.4800 | 13 |
| 96 | 1.4912 | 1.4775 | 33 |
| 185 | 1.4950 | 1.4748 | 49 |
| 260 | 1.4972 | 1.4732 | 59 |
| Разность температур холодной и горячей стены $\Delta t - 60^\circ\text{C}$ | | | |
| Относительный объем фракции от исходной смеси 1/3 | | | |
| 24 | 1.4890 | 1.4735 | 38 |
| 48 | 1.4911 | 1.4690 | 54 |
| 134 | 1.4975 | 1.4625 | 85 |
| 159 | 1.4985 | 1.4615 | 90 |
| 185 | 1.4990 | 1.4609 | 93 |
| 260 | 1.4994 | 1.4606 | 95 |
| Относительный объем фракции от исходной смеси 1/9 | | | |
| 24 | 1.4944 | 1.4718 | 55 |
| 48 | 1.4977 | 1.4667 | 76 |
| 134 | 1.4989 | 1.4615 | 91 |
| 159 | 1.4992 | 1.4610 | 93 |
| 185 | 1.4993 | 1.4608 | 94 |
| 260 | 1.4995 | 1.4606 | 95 |

Опыты производились в колонне № 2.

Высота уровня наполнения колонны 270 см.

тав верхней и нижней фракции изменяется симметрично. Очевидно, что с уменьшением Δt уменьшается и разница температур охлаждающей воды в верхней и нижней части колонны. Поэтому желательно работать при минимальной $t_v - t_s$.

Рис. 2 представляет зависимость степени разделения от продолжительности процесса в этих же условиях. Из графика вытекает, что в нестационарной области процесса:

1) при одинаковой продолжительности с увеличением Δt возрастает и степень разделения, 2) при одинаковой продолжительности и Δt , степень разделения увеличивается с уменьшением объема фракции, 3) стационарный режим, при котором состав фракции не изменяется во времени, практически достигается в течение более 10 суток при $\Delta t = 60^\circ\text{C}$. Степень разделения стационарного режима $\approx 95\%$. При $\Delta t = 30^\circ\text{C}$ в течение 260 часов стационарного режима не достигается. Таким образом время, необходимое для достижения стационарного режима, с повышением Δt уменьшается. 4) При $\Delta t = 60^\circ\text{C}$ скорость роста степени разделения в начале процесса высока и снижается значительно по мере приближения к стационарному режиму. 5) При $\Delta t = 30^\circ\text{C}$ скорость роста степени разделения изменяется мало.

Зависимость разделения от Δt

Опыты произвели при трех различных значениях Δt . Результаты изложены в таблице 2. Рисунок 3 представляет зависимость n_D^{20} фракции от Δt . Рисунок 4 изображает

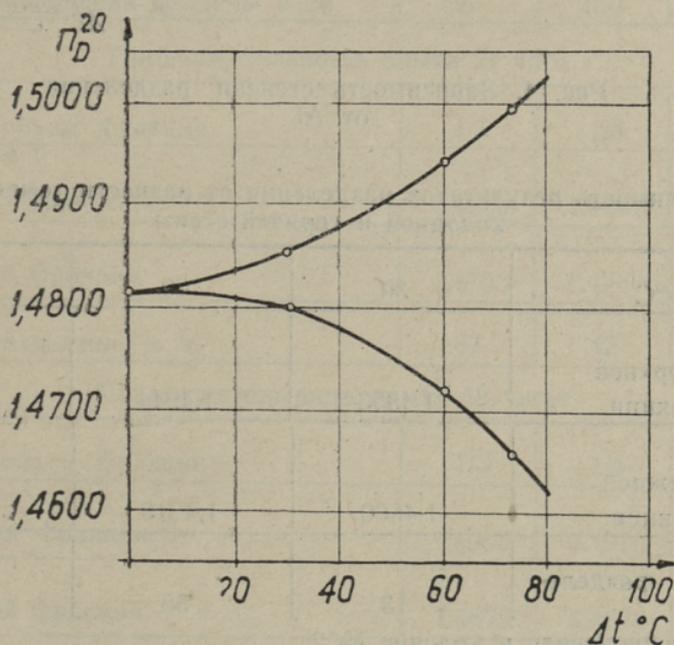


Рис. 3. Зависимость n_D^{20} верхней и нижней фракции от Δt .

зависимость степени разделения от Δt . Результаты опытов покажут, что степень разделения в нестационарной области процесса растет с увеличением Δt . Следует также, что скорость роста степени разделения малая при низких

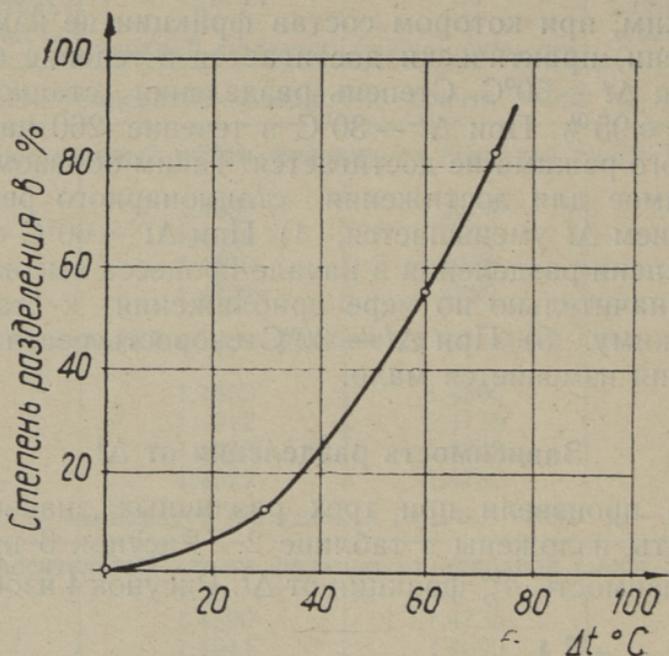


Рис. 4. Зависимость степени разделения от Δt .

Таблица 2

Зависимость результатов разделения от разности температур холодной и горячей стены

| Δt °C | 30 | 60 | 74 |
|----------------------------|--------|--------|--------|
| n_D^{20} верхней фракции | 1.4853 | 1.4944 | .4994 |
| n_D^{20} нижней фракции | 1.4800 | 1.4718 | 1.4658 |
| Степень разделения в % | 13 | 55 | 82 |

Опыты произвели в колонне № 2.

Высота уровня наполнения колонны 270 см.

Относительный объем фракции от исходной смеси 1/9.

Продолжительность разделения 24 часа.

значениях Δt и увеличивается с повышением Δt . График зависимости степени разделения от $(\Delta t)^2$ окажется прямым.

Зависимость разделения от высоты уровня наполнения колонны

Для каждого опыта щель колонны заполнялась до различной высоты. При этом относительный объем взятых фракций оставался одинаковым — $1/3$ от исходной смеси. Продолжительность опыта была 24 часов.

Данное оформление аппаратуры не позволяет обеспечить точно одинаковые температурные условия в опытах с различной степени наполнения колонны. Поэтому, исходя из практических соображений, удерживали неизменным напряжение обогревательного тока. Опытные

Таблица 3

Зависимость результатов разделения от уровня
наполнения колонны

| Уровень наполнения колонны в см | 90 | 180 | 270 |
|----------------------------------|--------|--------|--------|
| Продолжительность опыта 24 часа | | | |
| Относит. объем фракции | 1/3 | 1/3 | 1/3 |
| n_D^{20} верхней фракции | 1.4980 | 1.4947 | 1.4891 |
| n_D^{20} нижней фракции | 1.4705 | 1.4760 | 1.4732 |
| Степень разделения в % | 67 | 45 | 39 |
| Продолжительность опыта 48 часов | | | |
| Относит. объем фракции | 1/3 | 1/6 | 1/9 |
| n_D^{20} верхней фракции | 1.4962 | 1.4970 | 1.4977 |
| n_D^{20} нижней фракции | 1.4672 | 1.4670 | 1.4667 |
| Степень разделения в % | 71 | 73 | 76 |

Опыты производились в колонне № 2.

данные представлены в таблице 3. Как видно, степень разделения при одинаковой продолжительности процесса и одинаковом напряжении обогревательного тока уменьшается с повышением высоты наполнения колонны, если относительные объемы фракции одинаковые. Если при подобных же условиях процесса взять фракции с одинаковым абсолютным объемом, с повышением уровня наполнения степень разделения растет.

Из проведенных опытов следует, что для достижения стационарного режима, при котором степень разделения явилась бы максимальным, необходима относительно долгая продолжительность процесса. (По данным Пригожэна [14] возможен и случай, когда степень разделения стационарного режима меньше, чем в нестационарной области). Это время сокращается с повышением Δt , которое ограничено температурой кипения смеси и температурой охлаждающей воды.

Из характера изменения скорости роста степени разделения при высокой Δt следует, что скорость резко снижается, когда степень разделения близок к степени стационарного режима. Поэтому продолжение процесса в этой области позволяет повысить степень разделения лишь незначительно.

Если продолжительность процесса ограничена областью нестационарного режима, повысить степень разделения процесса можно кроме повышения Δt еще уменьшением относительного объема фракции.

Ход разделения многокомпонентной смеси, который определили разделением сланцевого бензина [20], имеет в основном надобный характер.

Зависимость разделения от концентрации исходной смеси

Джонс и Мильбергер [5] показали, что степень разделения смеси цетана и изопропилбензола наивысшая при одинаковой объемной концентрации компонентов в смеси. Это действительно и для смеси бензола и четыреххлористого углерода, результаты разделения которой изложены в таблице 4. Рис. 5 представляет зависимость фракции от концентрации исходной смеси. На рис. 6 показана зависимость степени разделения от концентрации исходной смеси.

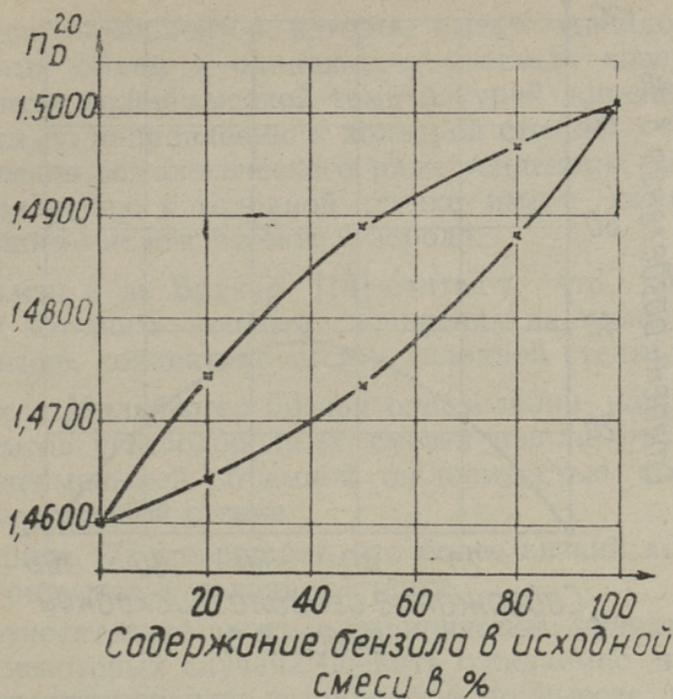


Рис. 5. Зависимость n_D^{20} фракции от концентрации исходной смеси.

Таблица 4

Зависимость результатов разделения от концентрации исходной смеси

| Содержание бензола в исходной смеси в объемных % | 20 | 50 | 80 |
|--|--------|--------|--------|
| n_D^{20} верхней фракции | 1.4747 | 1.4890 | 1.4970 |
| n_D^{20} нижней фракции | 1.4645 | 1.4735 | 1.4882 |
| Степень разделения в % | 23 | 38 | 21 |

Опыты производили в колонне № 2.

Высота уровня наполнения колонны 90 см.

Относительный объем фракции от исходной смеси 1/3

Продолжительность разделения 24 часа.

Разность температур холодной и горячей стены.

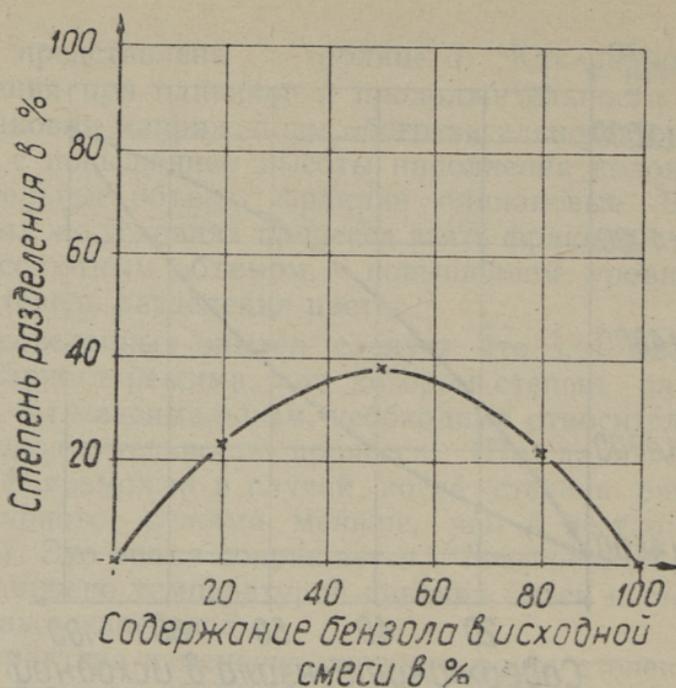


Рис. 6. Зависимость степени разделения от концентрации исходной смеси.

Зависимость разделения от свойств компонентов смеси

Результаты процесса термодиффузионного разделения характеризуются направлением и степенью разделения. Области концентрирования разных компонентов в щели по высоте колонны зависят от относительного стремления компонентов к холодной или горячей стене и от направления конвекционных потоков.

Согласно данным Крамерса и Брэдера [21] разделение жидких углеводородных смесей происходит по следующим качественным правилам:

- 1) в смесях компонентов с одинаковой температурой кипения в направлении к холодной стенке перемещается компонент с наименьшим молекулярным объемом.
- 2) в смесях компонентов с одинаковыми молекулярными объемами и температурами кипения к холодной стенке стремится компонент, молекулы которого имеют наименьшую поверхность.

3) в смесях компонентов, которые имеют одинаковый молекулярный объем и одинаковую площадь поверхности, компонент с более высокой температурой кипения будет двигаться по направлению к холодной стенке.

4) из членов гомологического ряда тенденцию двигаться по направлению к холодной стенке имеет компонент с наибольшим числом атомов углерода.

Пригожэн и де Брукэр [14] считают, что компонент смеси, у которого теплота испарения на молекулярный объем выше, концентрируется к холодной стенке.

Джонс и Мильбергер [5] при определении направления компонентов углеводородных смесей нашли, что компонент с наименьшей объемной теплоемкостью концентрируется к холодной стенке.

О'Доннель [7] утверждает, что более вязкий компонент концентрируется к холодной стенке.

Эти относительно простые эмпирические правила позволяют в некоторых случаях оценить ожидаемое направление концентрирования компонентов по высоте коллоны, при предположении, что обыкновенно конвекционный поток движется у холодной стенки вниз и у горячей вверх. Но по данным самих авторов, эти правила имеют и исключения. Известны также смеси, где конвекционные потоки движутся в обратном направлении [4, 15].

Количественная зависимость элементарного разделения двухкомпонентной смеси от свойств компонентов выражается термодиффузионной постоянной, знак которой определяет направление разделения компонентов.

По данным Пригожэна и де Брукера [14] у жидких смесей, свойства которых мало отличаются от идеальных, величина термодиффузионной постоянной не зависит от концентрации компонентов в исходной смеси, но в смесях с ассоциированными компонентами изменение концентрации исходной смеси может вызвать даже изменение её знака [22]. Также известны несколько работ, которые выполнены для экспериментального определения величины термодиффузионных постоянных в специальных установках [9, 23] или в обыкновенных колоннах [14, 18]. Таким образом полученные данные для практических нужд слишком малочисленные. Кроме того в работе Хейнеса и Ларсона [17] показано, что формулы Джонса и Фэрри

[11], которые связывают результат разделения в обыкновенной колонне с термодиффузионной постоянной, не отражают действительной зависимости этих величин.

Из исследований Сэкстона, Дрикамерса и других авторов [24, 25, 26, 27, 28, 29, 30], целью которых было выражение термодиффузионной постоянной через физико-химические свойства компонентов смеси, видно, что полученные ими результаты представляют большой теоретический интерес, но для практики разделения они пока малодоступны.

Для качественной оценки результатов разделения имеют значение еще структурные свойства компонентов.

По результатам разделения смеси из восьми углеводов разного типа, Крэмерс и Брэдер [21] пришли к заключению, что разделимость разных типов углеводов растет в ряду: легкие n-парафины, тяжелые n-парафины, изо-парафины, нафтеновые и моноциклические ароматические углеводороды, бициклические ароматические углеводороды.

Джонс и Мильбергер [5] на основании разделения бинарных углеводородных смесей пришли к выводу, что различие конфигурации молекул компонентов смеси позволяет совершить разделение. Если такое различие отсутствует, разделяемость зависит от различия молекулярных весов. Разделение компонентов, у которых эти свойства одинаковы, происходит плохо или совершенно отсутствует.

Из вышеизложенного следует, что для решения практических задач, где основным является количественный результат разделения, необходимо руководствоваться соответствующими экспериментальными данными.

Из практических соображений важно знать зависимость разделения от различия таких свойств компонентов, как температуры кипения, функциональные группы и структура скелета.

Джонс и Мильбергер [5] утверждают, что разделение не зависит от относительных температур кипения компонентов. Однако, по Крамерсу и Брэдеру [21], в случае компонентов с одинаковыми молекулярными объемами и площадью поверхности молекулы относительные температуры кипения определяют направление разделения. В практике разделения важно найти возможность разделения компонентов с одинаковыми или близкими темпера-

турами кипения. Известны некоторые работы, где термодиффузией удалось разделить таких смесей [5]. При этом разделяемые компоненты имели различную структуру скелета.

Опыт разделения смеси циклогексана (температура кипения 80,7°C) и петролейного эфира из парафиновых углеводородов (пределы кипения 80—90°C) дал хороший результат. Соответствующие данные изложены в таблице 5. При условной предпосылке, что смесь циклогексана и петролейного эфира является двухкомпонентной смесью, достигнутый эффект разделения составляет 81,5%. При этом первая фракция содержит парафиновых углеводородов свыше 95%. По составу фракции видно, что стационарный режим еще не достигнут и поэтому полученный результат не является пределом делимости данной колонны.

Т а б л и ц а 5

Результаты разделения смеси циклогексана и петролейного эфира

| № фракции | n_D^{20} | № фракции | n_D^{20} |
|-----------|------------|-----------|------------|
| 1 | 1.3908 | 6 | 1.4073 |
| 2 | 1.3941 | 7 | 1.4108 |
| 3 | 1.3985 | 8 | 1.4160 |
| 4 | 1.4015 | 9 | 1.4200 |
| 5 | 1.4040 | 10 | 1.4217 |

Разделение производили в колонне № 1.

Высота уровня наполнения 100 см.

Относительный объем фракции от исходной смеси 1/10.

Продолжительность процесса 112 часов.

Разность температур холодной и горячей стены Δt — 58°C.

Показатель преломления циклогексана n_D^{20} — 1.4270.

„ „ петролейного эфира n_D^{20} — 1.3801

Этот результат покажет возможность разделения парафиновых и нафтеновых углеводородов с одинаковыми или близкими температурами кипения, чего достигать хроматографическим методом разделения трудно.

Это подтверждают и опыты разделения смеси из равных объемов н-гептана и циклогексана, результаты которых изображены на рис. 9.

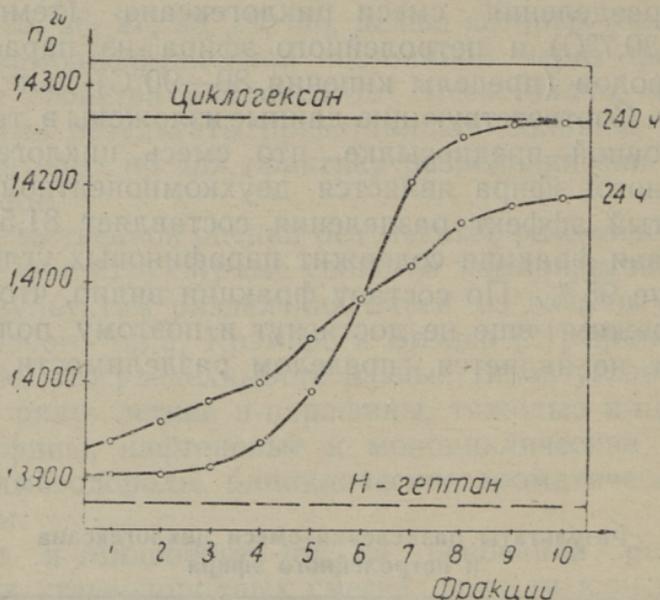


Рис. 9. Результаты разделения смеси н-гептана и циклогексана.

Разделения произвели в колонне № 1 при Δt — 60°C .

На рисунке представлено изменение показателя преломления смеси по фракциям при продолжительности процесса 24 и 240 часов. Очевидно, что стационарный режим в течение 240 часов практически достигнут. При этом эффект разделения 91,3%. 1-ая фракция содержит н-гептана более 92%, 10-ая циклогексана более 98%.

При разделении многокомпонентных смесей, которые содержат соединения разного типа с различными температурами кипения, важно, чтобы различие температур кипения представителей одного типа соединений не мешало разделению различных типов соединений. Очевидно, что это возможно, если эффект разделения значительно не изменяется при замене в двухкомпонентной смеси одного компонента его вышекипящими гомологами, конфигурационные особенности которых одинаковые.

Опыты, произведенные с двухкомпонентными смесями углеводородов, где одним компонентом был представи-

тель н-парафиновых углеводородов — н-гептан, вторым компонентом представители ароматических углеводородов — бензол, толуол, о-ксилол, м-ксилол и п-цимол, — показали, что эффект разделения мало зависит как от различия температур кипения компонентов, так и от молекулярного веса и количества атомов углерода в молекуле. Происходит незначительное повышение эффекта разделения с повышением величины этих показателей. Результаты изложены в таблице 6. Необходимо отметить, что у применяемых ароматических компонентах конфигурация молекул неодинакова. От этого существенного влияния на степень разделения не наблюдается.

Таблица 6

Результаты разделения смесей н-гептана и ароматических углеводородов

| № | Первый компонент | Мол. вес | Темп. кипения °С | Второй компонент | Мол. вес | Темп. кипения °С | Степень разделения в % |
|---|------------------|----------|------------------|------------------|----------|------------------|------------------------|
| 1 | н-гептан | 100.20 | 98.4 | бензол | 78.11 | 80.2 | 72 |
| 2 | " | | | толуол | 92.13 | 110.6 | 65 |
| 3 | " | | | о-ксилол | 106.16 | 144 | 73 |
| 4 | " | | | м-ксилол | 106.16 | 139.1 | 75 |
| 5 | " | | | п-цимол | 134.21 | 176 | 78 |

Разделение производили в колонне № 1.

Высота уровня наполнения 100 см.

Относительный объем фракции от исходной смеси 1/10.

Продолжительность процесса 24 часа.

Разность температур холодной и горячей стены Δt — 62°С.

Результаты опытов со смесями, в которых одним компонентом был представитель изо-парафиновых углеводородов изо-октан, вторым компонентом — ароматические углеводороды предыдущего опыта, изложены в таблице 7. В этом случае результаты разделения смесей с различными ароматическими компонентами отличаются значительно, однако не достигая степени разделения предыдущего опыта. Причиной этого может быть обстоятельство, что различие конфигурации молекул изо-октана и ароматических соединений меньше, чем у н-гептана. Поэтому различие между отдельными представителями ароматических углеводородов окажет существенное влияние.

Результаты разделения смесей изо-октана и ароматических углеводородов

| № | Первый компонент | Мол. вес | Темп. кипения °С | Второй компонент | Мол. вес | Темп. кипения °С | Степень разделения В % |
|---|------------------|----------|------------------|------------------|----------|------------------|------------------------|
| 1 | изо-октан | 114.23 | 99.3 | бензол | 78.11 | 80.2 | 34 |
| 2 | " | " | " | толуол | 92.13 | 110.6 | 0 |
| 3 | " | " | " | о-ксилол | 106.16 | 144 | 56 |
| 4 | " | " | " | м-ксилол | 106.16 | 139.1 | 18 |
| 5 | " | " | " | п-цимол | 134.21 | 176 | 54 |

Разделение производства в колонне № 1.

Высота наполнения 100 см.

Относительный объем фракции от исходной смеси 1/10.

Продолжительность процесса 72 часа.

Разность температур холодной и горячей стены Δt — 90° при разделении смеси № 1 62°С.

Интересным является еще неразделимость смеси изо-октана и толуола. Из работы Джонса и Мильбергера [5] видно, что неразделимость некоторых смесей объясняется ассоциацией молекул различного типа, в результате чего свободное движение отдельных молекул задержано.

Изучение свойств смеси изо-октана и толуола позволяет делать вывод, что и эти компоненты образуют неидеальную систему.

Результаты изучения кривых дистилляции термодиффузионных фракции разделения сланцевого масла с различными пределами температур кипения представлены на рис. 7 и 8. На рисунке 7 изображено изменение показателей преломления по высоте колонны (а) и кривые кипения верхней и нижней термодиффузионной фракции и исходного масла (б), пределы кипения которого около 15°С. Несмотря на большое различие показателей преломления (n_D^{20} исходного масла 1.4838, верхней фракции 1.4565 и нижней фракции 1.5222), вид кривых дистилляции одинаковый. Для масла с пределами кипения свыше 100°С соответствующие кривые изображены на рис. 8. Здесь показатели преломления верхней (первой) и нижней (восьмой) термодиффузионной фракции отличаются

еще больше, но вид кривых кипения также почти одинаковый. Только температурные области кипения соответствующих фракции больше сдвинуты.

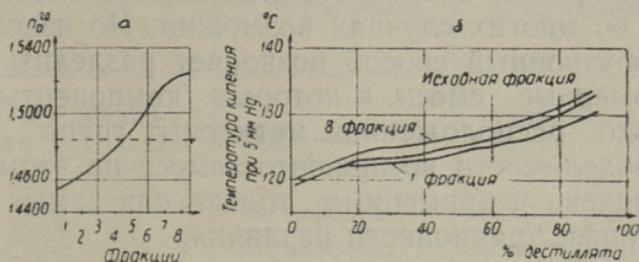


Рис. 7. Результат определения n_D^{20} и термодиффузионных фракции сланцевого масла.

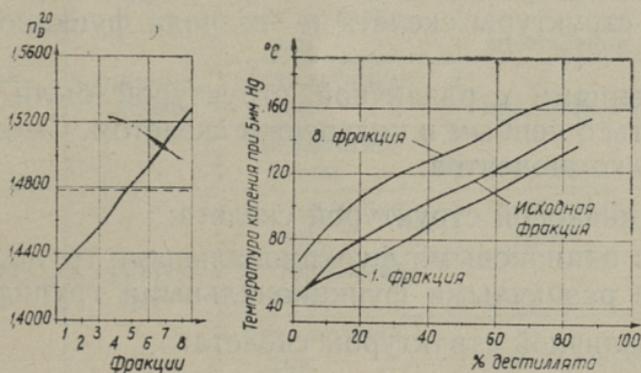


Рис. 8. Результаты определения n_D^{20} и дистилляционных кривых для термодиффузионных фракций сланцевого масла.

Из этих опытов вытекает, что термодиффузионное разделение сложных смесей дает фракции различного состава, вид кривых дистилляции которых от соответствующих кривых исходной смеси отличается мало. Понятно, что для этого исходная смесь должна содержать представителей различных типов соединений, пределы температур кипения которых почти одинаковы. Это условие выполнено для применяемых фракций сланцевого масла.

По Джонсу и Мильбергеру [5] разделяемость компонентов смеси в основном зависит от различия конфигурации молекул. Если иметь в виду только различие между компонентами с цепным и циклическим углеродным скелетом или между числом циклов в молекуле, то оценка разделяемости во многих случаях возможна. Но известно, что термодиффузионный способ позволяет разделить и некоторые изомерные смеси, в которых компоненты отличаются только расположением метиловых групп. Поэтому оценка делимости компонентов смеси на этом основании ограничена и применима только для самых простых случаев конфигурационного различия.

Практический интерес представляет делимость компонентов неуглеводородных смесей, имеющих различные функциональные группы. Для выяснения этого было произведено разделение ряда двухкомпонентных смесей из кислородных соединений.

Смеси были разделены в четырех группах, исходя из различия структуры скелета и из рода функциональных групп.

Соединениями с различной структурой были приняты компоненты с цепным и кольцевым скелетом. Смеси составились из компонентов:

1) с одинаковой структурой скелета:

- а) с одинаковыми функциональными группами
- б) с различными функциональными группами

2) с различной структурой скелета:

- а) с одинаковыми функциональными группами
- б) с различными функциональными группами.

Продолжительность каждого разделения была 48 часов, в течение чего стационарный режим не был достигнут. Исходные материалы очищались дистилляцией в колонне диаметром 10 мм и высотой насадки 200 мм. Результаты представлены в таблице 8.

Опыты показали, что делимость компонентов с одинаковой структурой скелета, несмотря на наличие функциональных групп разного типа, незначительна. Все смеси из компонентов с различной структурой скелета, независимо от характера функциональных групп, разделились хорошо.

Зависимость эффекта разделения смесей кислородных соединений от различия структуры скелета и функциональных групп

| № | структура скелета | фрункц. группы | 1. Компонент | 2. Компонент | Степень разделения % |
|---|-------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| 1 | одинаковая | одинаковые | анизол | этилбензил-эфир | 0-10 |
| | | | ацетофенон | циклогексанон | |
| | | | метилэтилкетон | метилбутилкетон | |
| 2 | одинаковая | различные | циклогексанол | циклогексанон | 0-10 |
| | | | ацетофенон | анизол | |
| | | | ацетофенон | этилбензил-эфир | |
| 3 | различная | одинаковые | метилэтилкетон | ацетофенон | 66 |
| | | | метилэтилкетон | циклогексанон | 80 |
| | | | метилбутилкетон | циклогексанон | 47 |
| | различная | различные | метилэтилкетон | этилбензил-эфир | 47 |
| | | | метилэтилкетон | анизол | 51 |
| | | | метилэтилкетон | циклогексанол | 85 |

Разделение производили в колонне № 1.

Высота уровня наполнения 100 см.

Относительный объем фракции от исходной смеси 1/10.

Продолжительность процесса 48 часов.

Разность температур холодной и горячей стены Δt — 60°C.

Выводы:

1. Исследованием влияния различных факторов на результаты разделения смеси бензола и четыреххлористого углерода выяснены условия для достижения максимальной степени разделения в периодически работающей термодиффузионной колонне.

2. Разделением смесей из различных углеводов и кислородных соединений и фракций сланцевой смолы выявлена зависимость степени разделения и состава полученных фракций от некоторых свойств компонентов смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Clusius, K., Dickel, G. *Naturwissenschaften* 26, 146 (1938).
3. Korsching, H., Wirtz, K. *Naturwissenschaften* 27, 367 (1939).
4. Korsching, H., Wirtz, K. *Naturwissenschaften* 27, 110 (1939).
5. Jones, A. L., Milberger, E. C. *Ind. Eng. Chem.* 45, 2689 (1953).
6. Begeman, C. B., Gramer, P. L. *Ind. Eng. Chem.* 47, 202 (1955).
7. O'Donnell, G. *Anal. Chem.* 23, 894 (1951).
8. Mair, B. I., Rossini, F. D. *Ind. Eng. Chem.* 23, 894 (1955).
9. Trevoy, D. J., Drickamers, H. G. *J. Chem. Phys.* 17, 1117 (1949).
- 10 de Groot, S. R. *Physica* 9, 801 (1942).
11. Jones, R. C., Furri, W. H. *Rev. Mod. Phys.* 18, 151 (1946).
12. Jones, R. C., Furri, W. H. *Phys. Rev.* 69, 459 (1946).
13. Jones, A. L. *Petroleum Processing* 6, 132 (1951).
14. Prigogine, J., de Brouckere, L. *Physica* 16, 577 (1950).
15. Niyogi, K. C. *Science and Culture* 7, 567 (1942).
16. Dinneen G. U., Smith, J. L. *Anal. Chem.* 27, 185 (1955).
17. Heines, T. S., Larson, O. H. *Ind. Eng. Chem.* 49, 1911 (1957).
18. Van Schooten, J. *Rec. trav. chim.* 73, 980 (1954).
19. Thomson, H. B., Coleman C. D. *Anal. Chem.* 29, 1601 (1957).
20. Nurkse, Труды ТПИ № 153, 1958, стр. 97.
21. Kramers, H., Broeder, J. J. *Anal. Chim. Acta* 2, 687 (1948).
22. Prigogine, J., de Brouckere, L. *Physica* 16, 851 (1950).
23. Korsching, H. *Z. Naturforsch.* 100, 242 (1955).
24. Saxton, R. L., Drickamers, H. G. *J. Chem. Phys.* 22, 1287 (1954).
25. Saxton, R. L., Dougherty, E. L. *J. Chem. Phys.* 22, 1166 (1954).
26. Rutherford, W. M., Dougherty, E. L. *Chem. Phys.* 22, 1289 (1954).
27. Rutherford, W. M., Drickamers, H. G. *J. Chem. Phys.* 22, 1157 (1954).
28. Rutherford, W. M., Drickamers, H. G. *J. Chem. Phys.* 22, 1287 (1954).
29. Jelner, J., Thomaes, G. *J. Chem. Phys.* 22, 566 (1954).
30. Whitaker, S., Pigford, R. L. *Ind. Eng. Chem.* 50, 1026 (1958).

*Х. Х. Нурксе *)*

ТЕРМОДИФФУЗИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ГРУППОВЫХ КОМПОНЕНТОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Введение

Развивающаяся на базе сланцевого сырья химическая промышленность нашей республики требует детального исследования состава жидких сланцевых продуктов. Успех определения состава сложных многокомпонентных смесей зависит прежде всего от однородности предварительно разделенных для анализа фракций. Получение таких фракций возможно только совместным применением эффективных, базирующихся на различных принципах методов разделения.

В последние годы опубликован ряд работ о разделении жидких органических смесей термодиффузионным способом, выполнение которого отличается минимальной трудоемкостью и возможностью производства процесса в непрерывно действующей установке. Возможность варьирования области применяемых температур процесса позволяет разделение смесей с большой вязкостью.

Относительно долгая продолжительность периодического процесса и небольшая производительность непрерывно действующей термодиффузионной установки не усложняют проведения процесса, так как установка может работать круглосуточно без надзора и единственными приемами при разделении являются заполнение колонны исходной смесью и прием фракции после разделения.

Характер влияния различных факторов на результаты разделения двухкомпонентных смесей термодиффузион-

*) Научный руководитель А. Аарна.

ным способом рассматривалась в нашей предыдущей статье [1].

Оказалось, что термодиффузионный процесс представляет интерес для разделения смесей из компонентов с близкими температурами кипения, но различной структурой скелета молекулы, какими являются фракции нефти, а также сланцевого масла.

Термодиффузионное разделение многокомпонентных смесей производилось многими авторами.

Разделения различных фракций рафинированного нефтяного смазочного масла Мэром и Россини [2] показали, что изопарафины и моноциклопарафины концентрируются в верхней части колонны, а ароматические и полициклические нафтеновые углеводороды в нижнюю часть.

Гаак и Ван Нес сообщают, [3], что концентрация содержимого в Пенсильванской нефти небольшого количества непредельных соединений в различных термодиффузионных фракциях остается почти одинаковой. Незначительное различие бромного числа термодиффузионных фракций сланцевого бензина определен и автором данной статьи [4].

Мельполдер и др. [5] подвергли разделению в колонне с верхним резервуаром парафиновую фракцию нефтяного смазочного масла и определили состав полученных фракций масс-спектроскопом. Оказалось, что различные типы углеводородов концентрируются, начиная снизу колонны, в следующем порядке: 1) конденсированные тетра-, пента- и гексациклопарафины, 2) конденсированные трициклические парафины, 3) конденсированные бициклические парафины, 4) неконденсированные полициклопарафины, 5) моноциклопарафины, 6) изо-парафины и 7) Н-парафины.

Диннэн и Шмит [6] произвели разделение концентрата ароматических и азотистых соединений Колорадского сланцевого масла. Показатели переломления полученных верхней и нижней фракции были соответственно 1.510 и 1.540; более подробные данные о результатах разделения не опубликованы.

По данным Томпсона и др. [7] разделение нефти термодиффузионным способом позволяет многократно повысить, по сравнению с исходным материалом, содержание сернистых соединений в нижней фракции колонны.

Результаты концентрирования автором настоящей статьи [4] сернистых соединений из сланцевого бензина показали, что в различных фракциях можно достигать 15-кратную разницу содержания серы.

Разделение различных многокомпонентных смесей производили еще Джонс [8, 9], О'Доннель [10], Беджмэн и Крамер [11] и ряд других авторов. Единственной известной работой, в которой рассмотрено разделение смеси кислородных соединений, является работа Джонса [12], в которой произведено разделение смоляных кислот продуктов переработки древесины.

Все эти опыты выполнены в неодинаковых условиях процесса, не позволяющих сравнения полученных результатов.

Однако, вышеназванные работы показывают возможность концентрирования групповых компонентов из многокомпонентных смесей различного состава.

В свою очередь, необходимые условия для достижения максимального эффекта разделения многокомпонентных смесей термодиффузией и этим возможной разделимости различных компонентов изучены недостаточно.

В наших условиях представляет интерес возможность применения термодиффузионного метода для разделения различных групповых компонентов средних и высококипящих фракций сланцевого масла в достаточном для дальнейшего разделения и анализа количестве.

Целью нижеследующей экспериментальной работы было выяснение разделимости групповых компонентов сланцевого масла в периодически действующей термодиффузионной колонне без резервуаров.

При оценке результатов было обращено внимание на следующие показатели разделения:

- 1) способность отдельных групповых компонентов концентрироваться из данной смеси в различные участки колонны,
- 2) последовательность расположения концентрационных максимумов компонентов по высоте колонны,
- 3) уменьшение числа компонентов в полученных фракциях по сравнению с числом компонентов в исходной смеси,

4) достигнутая максимальная и минимальная концентрация каждого группового компонента и отношение максимальной концентрации к концентрации этого компонента в исходной смеси.

5) количество исходного материала и полученной фракции.

Экспериментальная часть

Опыты производились дефенолированными фракциями суммарного масла туннельных печей Комбината Кивиыли с пределами кипения $180 - 210^{\circ}$ и $240 - 270^{\circ}\text{C}$. Исходный материал был разделен на термодиффузионные фракции, групповой состав которых определялся хроматографическим способом.

Так как определение группового состава фракции с температурой кипения выше 300°C хроматографическим методом дело трудоёмкое и не дает большой точности, для исследования были выделены фракции, определение группового состава которых более надежно, а вывод о аналогичности результатов разделения выше 300° кипящих фракций делался на основании более простых показателей.

Масляную фракцию с температурой кипения $180 - 210^{\circ}\text{C}$ была разделена на подфракции с термодиффузионной колонне (№ 2) высотой 3 м и шириной щели около 0,2 мм, фракции $240 - 270^{\circ}\text{C}$ в колонне (№ 1) высотой 1 м и шириной щели около 0,2 мм. Описание конструкции и вспомогательных приспособлений колонн опубликовано раньше [4].

Продолжительность разделения фракции $180 - 210^{\circ}\text{C}$ была 144 часа и разность температур между холодной и горячей стенами 80°C ; — для фракции $240 - 270^{\circ}\text{C}$ соответственно 72 часа и 100°C .

Хроматографическое определение группового состава сланцевого масла с пределами кипения свыше 200°C произвели впервые Аарна и Каск [13]. Они применили метод, рекомендованный Мэрсом [14], в котором компоненты вытесняются из колонны активным десорбентом без применения растворителей. Таким же методом Рюндаль [15] разделил групповые компоненты сланцевого бензина. По сравнению с методом хроматографического элуирования,

которого применил для высококипящих фракций Эйзен [16], применение вытеснителя проще, если вязкость материала не слишком высокая.

Точность результатов хроматографического анализа сланцевого масла с повышением пределов кипения разделяемой фракции снижается, так как данных о физических константах углеводородов для интерпретации хроматограмм с температурой кипения выше 200°C имеется мало [17, 18, 19]. Однако кривые зависимости среднего значения физических констант чистых, до 200°C кипящих углеводородов и соответствующих групповых компонентов сланцевого бензина [20] от температур кипения развиваются плавно, что позволяет оценить средние величины этих констант для температурной области, не слишком превышающих 200°C, экстраполированием, что и было сделано в этой работе.

При интерпретации хроматограмм также учтена последовательность разделения компонентов сланцевого масла из колонны с силикогелем [13, 20].

Размеры примененной стеклянной хроматографической колонны были: диаметр резервуара 25 мм, высотой 0,4 м, диаметр колонны 12 мм, высотой 2 м.

Адсорбентом применили фракцию силикогели марки ШСМ (ГОСТ 3956-57), состав которой по ситовому анализу был:

- 78% остается между ситами №№ 0,25 и 0,1
- 18% „ „ „ №№ 0,1 и 0,063
- 4% проходят через сито № 0,063.

Силикогель высушили в термостате при 120°C в течение 6 часов.

Количество каждой анализируемой масляной фракции было 20 мл и соответствующее количество силикогеля 180 г. Десорбентом применялся *n*-бутанол. Для ускорения процесса резервуар колонны находился под давлением инертного газа до 2,5 атм. Хроматографические фракции принимались в калиброванные пикнометры объемом 1 мл.

Пределы расположения по фракциям различных компонентов определились как средние на основании показателя преломления — n_D^{20} (рефрактометром ИРФ-22), плотно-

сти d_4^{20} бромного числа (по дополненному методу Дэбуа и Скууга [21, 22], интерцепта рефракции $n_D^{20} - \frac{d_4^{20}}{2}$ и удельной рефракции $\frac{n_D^{20} - 1}{d_4^{20}}$

Результаты хроматографического разделения исходной фракции и полученных термодиффузией верхней и нижней фракции изложены на рис. 1, 2 и 3.

Рис. 1 показывает типичную хроматограмму сланцевого масла. Вертикальными пунктирами ограничены области расположения следующих групп компонентов по фракциям: I парафины, II — нафтены, III — алифатические моноолефины, IV — циклоолефины и диены, V — ароматические соединения, VI — неароматические кислородные и сернистые соединения.

Рис. 2 представляет хроматограмму верхней термодиффузионной фракции, которое составляет 1/9 часть от разделяемой смеси. Очевидно, что первые 5,5 фракции состоят из парафиновых углеводородов (I) и что нафтеновые углеводороды (II) в значительном количестве отсутствуют. За этим следуют алифатические моноолефины до 14-ой фракции. В следующих фракциях содержания заметного количества цикломоноолефинов и диенов по физическим показателям не наблюдается. Также отсутствуют соединения ароматического характера. Инфракрасный спектр поглощения этих фракций доказывает наличие кислородных соединений кетонной функции.

Нижняя фракция, также составляющая 1/9 долю объема исходной смеси, взята из колонны в двух равных частях. Хроматограмма наивысшей (1-ой) части представлена на рис. 3. Из хроматограммы видно, что по физическим показателям выявляется отсутствие парафиновых, нафтеновых и олефиновых углеводородов. Следовательно эти фракции состоят из ароматических, кислородных и сернистых соединений, первые из которых способны связать бром.

Хроматограмма нижней (2-ой) части этой фракции мало отличается от участка хроматограммы на рис. 3, который начинается от 13-ой фракции.

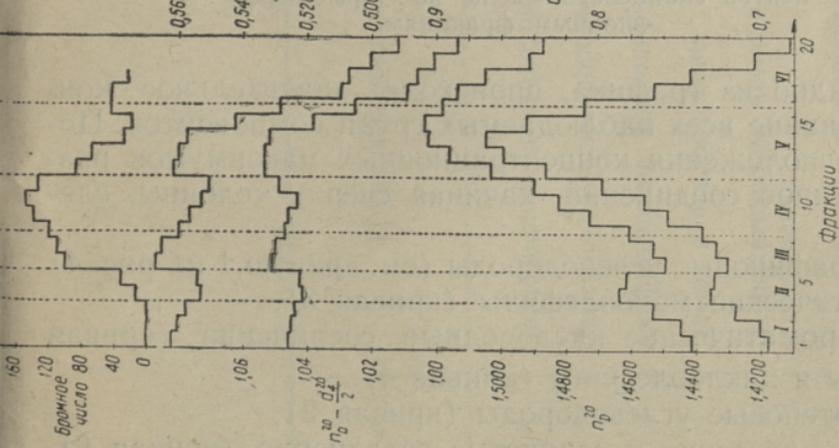


Рис. 1. Хроматограмма исходного масла.

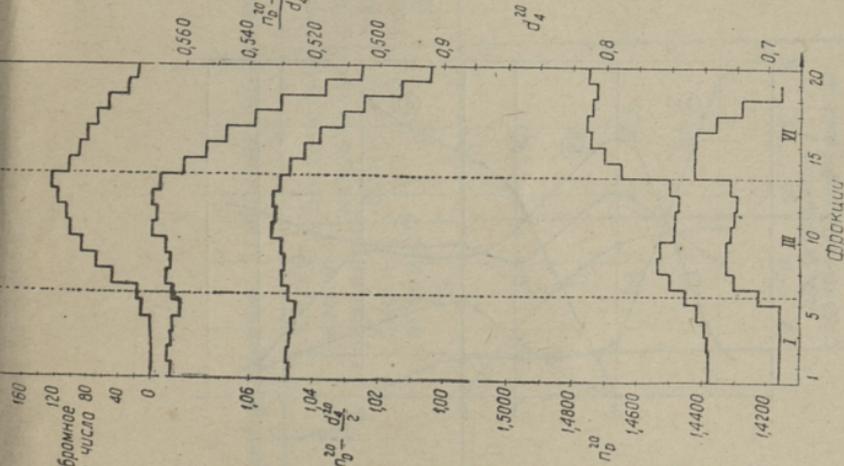


Рис. 2. Хроматограмма верхней термодиффузионной фракции.

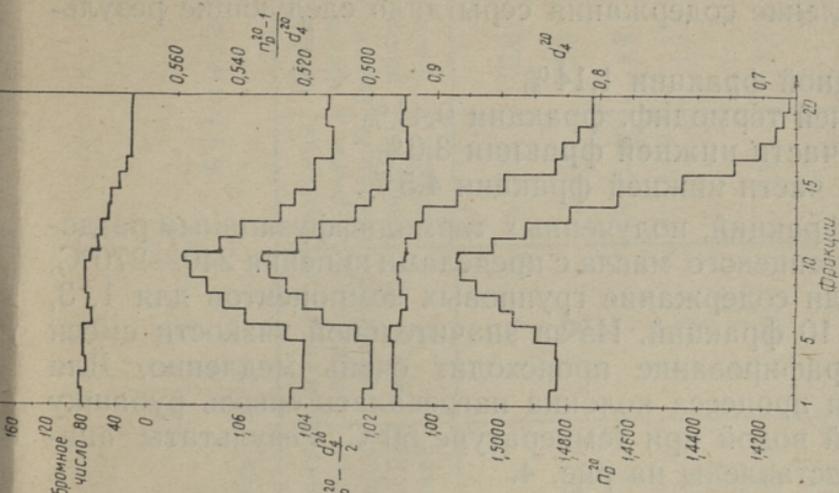


Рис. 3. Хроматограмма 1-ой части нижней термодиффузионной фракции.

Определение содержания серы дало следующие результаты:

- в исходной фракции 1,14%
- в верхней термодиф. фракции 0,41%
- в 1-ой части нижней фракции 3,6%
- во 2-ой части нижней фракции 4,5%.

Из 10 фракций, полученных термодиффузионным разделением сланцевого масла с пределами кипения 240—270°C, определили содержание групповых компонентов для 1, 3, 5, 6, 8 и 10 фракций. Из-за значительной вязкости смеси хроматографирование происходит очень медленно. Для ускорения процесса колонна нагревалась сквозь рубашку проточной водой при температуре 50°C. Результаты анализа представлены на рис. 4.

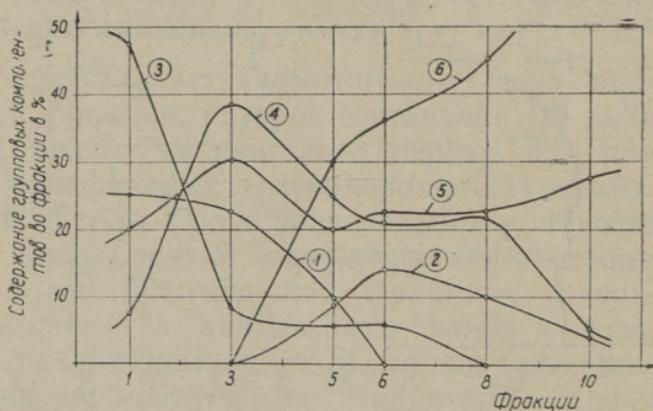


Рис. 4. Распределение групповых компонентов сланцевого масла по термодиффузионным фракциям.

Как видно из графика, происходит значительное концентрирование всех наблюдаемых групп компонентов. Порядок расположения концентрационных максимумов различных типов соединений, начиная сверху колонны, следующее:

1. Парафиновые углеводороды (см. кривую 1 на рис. 4) и алифатические моноолефины (кривая 3).
2. Неароматические кислородные соединения (кривая 5), диены и циклоолефины (кривая 4).
3. Нафтеновые углеводороды (кривая 2).
4. Ароматические и сернистые соединения (кривая 6).

Таблица 1

Концентрационные изменения во фракциях

| № | Групповой компонент | Соле- жание в исходной смеси в объемн. % | Достигнутая максимальн. концентра- ция в об. % | Фракция с макси- мальной концент- рацией | Достигнутая минимальн. концентра- ция в об. % | Фракция с мини- мальной концент- рацией | Повы- шение концент- рации раза |
|---|--|---|--|--|---|---|---|
| 1 | Парафиновые углеводороды | 9 | 25 | I | 0 | VI—X | 2.8 |
| 2 | Нафthenовые углеводороды | 5 | 14 | VI | 0 | I—III | 2.8 |
| 3 | Алифатические моноолефины | 10 | 47.5 | I | 0 | VIII—X | 4.8 |
| 4 | Диены и циклоолефины | 23 | 39 | III | 5 | X | 1.7 |
| 5 | Неароматические кислородные соединения | 28 | 30 | III | 20 | I, V | 1.1 |
| 6 | Ароматические и сернистые соединения | 25 | 63.5 | X | 0 | I—III | 2.5 |

Число различных компонентных (шести) групп, которые имеются в исходной смеси, по фракциям следующее:

I фр. — 4, III фр. — 4, V фр. — 6, VI фр. — 5, VII фр. — 4, X фр. — 4.

Сравнение достигнутой максимальной и минимальной концентрации групповых компонентов с содержанием соответствующих компонентов в исходной смеси приведено в таблице 1. Очевидно, что максимальное повышение концентрации происходит у алифатических моноолефинов, а содержание неароматических кислородных соединений во всех функциях практически одинаково.

Разделение фракции масла с пределами температур кипения 300—340°C произвелось в колонне № 2, при Δt — 95°C и продолжительностью 140 часов. По показателям преломления полученных фракций (табл. 2) видно, что результаты разделения от результатов разделения более низкокипящих фракций существенно не различаются.

Таблица 2

Результаты разделения при 300—340°C кипящей фракции сланцевого масла

| № фракции | n_D^{20} |
|-----------|------------|
| 1 | 1.4650 |
| 2 | 1.4810 |
| 3 | 1.4862 |
| 4,5 | 1.5030 |
| 6 | 1.5120 |
| 7 | 1.5210 |
| 8 | 1.5375 |
| 9—I | 1.5449 |
| 9—II | 1.5480 |

" исходного материала 1.5050

Ряд опытов был произведен с еще более однородными фракциями сланцевого масла.

Результаты разделения углеводородной части дефенолированного туннельного масла Комбината Кивийли с температурой кипения 210—240°C, которые были получены хроматографическим элуированием при помощи петролейного эфира, изложены в табл. 3.

Результаты разделения углеводородной части сланцевого масла

| № фракции | n_D^{20} | № фракции | n_D^{20} |
|-----------|------------|-----------|------------|
| 1 | 1.4388 | 6 | 1.4663 |
| 2 | 1.4462 | 7 | 1.4689 |
| 3 | 1.4520 | 8 | 1.4740 |
| 4 | 1.4584 | 9 | 1.4873 |
| 5 | 1.4620 | 10 | 1.4960 |

n_D^{20} исходного материала 1.4648

Было достигнуто явное концентрирование углеводородов алифатического и ароматического типа. В течение 72 часов при $\Delta t = 128^\circ\text{C}$ стационарный режим и максимальное разделение не были достигнуты.

Было также произведено разделение концентрата кислородных соединений, полученных из дефенолированного туннельного масла Комбината Кивийли с пределами температур кипения $150\text{--}250^\circ\text{C}$ экстрагированием при помощи водяного раствора полифенолов Комбината Кохтла-Ярве и хроматографическим элуированием экстракта бензолом. Результаты изложены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты разделения концентрата кислородных соединений сланцевого масла

| № фракции | n_D^{20} | № фракции | n_D^{20} |
|-----------|------------|-----------|------------|
| 1 | 1.4302 | 6 | 1.4392 |
| 2 | 1.4325 | 7 | 1.4408 |
| 3 | 1.4350 | 8 | 1.4480 |
| 4 | 1.4363 | 9 | 1.4651 |
| 5 | 1.4378 | 10 | 1.5003 |

n_D^{20} исходного материала 1.4432

Изучение делимости бинарных смесей из различного типа кислородных соединений, результаты чего изложены в нашей предыдущей статье [1], показали, что термодиффузионный метод позволяет концентрировать из смеси кислородных соединений компоненты алифатического и

ароматического строения. Такой вывод следует и из показателей преломления термодиффузионных фракций концентрата кислородных соединений сланцевого масла.

Результаты разделения крезольной и ксиленольной фракции сланцевых фенолов изложены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты разделения фракции сланцевых фенолов

| № фракции | n_D^{20} | № фракции | n_D^{20} |
|------------------------------|------------|-----------|------------|
| Крезольная фракция 190—205°C | | | |
| 1 | 1.5257 | 4 | 1.5311 |
| 2 | 1.5267 | 5 | 1.5360 |
| 3 | 1.5283 | 6 | 1.5390 |
| Ксиленольная фракция | | | |
| 1 | 1.5041 | 6 | 1.5350 |
| 2 | 1.5222 | 7 | 1.5367 |
| 3 | 1.5263 | 8 | 1.5390 |
| 4 | 1.5295 | 9 | 1.5424 |
| 5 | 1.5394 | 10 | 1.5451 |

Обсуждение результатов

Имеющиеся данные о разделимости различных смесей в периодически работающей термодиффузионной колонне без резервуаров должны представить возможность для характеристики пределов применимости этого метода для аналитических целей. Для этого необходимо исходить из нижеследующих соображений.

Основным критерием при оценке метода разделения является эффективность разделения. При этом могут быть достигнуты следующие различные результаты:

1) Чистые компоненты*) не разделяются и число компонентов во фракциях остается неизменным, но отмечается повышение концентрации исследуемого компонента.

2) Чистые компоненты не разделяются, но число компонентов во фракциях меньше, чем в исходной смеси; также повышается концентрация исследуемого компонента.

3) Разделение дает чистые компоненты.

*) В этом разделе под термином «компонент» подразумевают групповой компонент.

Кроме того известно, что количество разделяемого материала в обыкновенных лабораторных условиях ограничено и зависит от размеров применяемой аппаратуры и специфики данного метода разделения. Необходимое количество исходной смеси определяется содержанием в ней исследуемого компонента и желаемым количеством чистого компонента.

Поэтому при определении последовательности применения различных методов для разделения многокомпонентных смесей придется кроме разделительной способности учитывать еще объемы разделяемого материала в каждом этапе.

Результаты разделения различных фракций сланцевого масла и других многокомпонентных смесей показывают, что разделение чистых компонентов не достигается, но происходит значительное повышение концентрации некоторых компонентов. В верхних и нижних фракциях также наблюдается снижение концентрации различных компонентов ниже пределов точности применяемого хроматографического анализа. Можно считать, что число групповых компонентов в этих фракциях уменьшено.

Таким образом термодиффузионный процесс позволяет получить из сланцевого масла фракции с высоким содержанием ароматических и сернистых соединений, а также фракции, состоящие только из компонентов, молекулы которых цепной структуры.

По сравнению с хроматографическим методом разделение групповых элементов менее эффективно, но за то оказывается, что так можно получить фракции, которые содержат парафиновые углеводороды и практически свободны от нафтеновых углеводородов, чего трудно достигать хроматографическим способом. Также можно получить фракции, содержащие неароматические кислородные соединения без компонентов ароматического характера.

Полученные фракции могут быть исходным материалом для дальнейшего разделения более эффективными методами, при которых работа с большими количествами материала затруднительна.

Кроме этого зависимость результатов разделения от концентрации компонентов в исходной смеси [1] показывает возможность повышения эффекта разделения при

помощи повторного разделения термодиффузионным методом уже полученных фракций.

Из результатов разделения некоторых двухкомпонентных смесей, что после установления стационарного режима дает фракции с высоким и даже 100%-ным содержанием компонента [1, 5, 23], а также из возможности разделения очень малых объемов исходного материала в соответствующей микроколонне [24] вытекает возможность получения подходящих для анализа термодиффузионных фракций с однородным составом из небольшого количества некоторых двухкомпонентных фракций, полученных предварительным разделением. В вышеупомянутой работе Мельполдера и др. удалось из многокомпонентной смеси разделить *n*-парафины в чистом виде, но при этом применялась колонна с резервуаром и фракции из нижней части колонны принимались непрерывно. Это позволило постепенно уменьшить количество компонентов до двух, разделение которых удастся с большей эффективностью.

Таким образом термодиффузионный метод дает возможность получения:

- 1) из многокомпонентной смеси концентрата некоторых компонентов для их последовательного разделения другими, более эффективными методами.
- 2) из малого количества двухкомпонентной смеси однородных фракций для анализа.

Выводы:

1. Термодиффузионный процесс позволяет концентрировать групповые компоненты из фракции сланцевого масла в различные участки колонны периодического действия.

2. Более однородные фракции сланцевого масла, — углеводороды, нейтральные кислородные соединения, фенолы, — разделяются термодиффузией на фракции, которые состоят из различных представителей этих соединений.

3. Термодиффузионный метод может быть применен для изготовления исходного концентрата некоторых групповых компонентов с целью их дальнейшего аналитического разделения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нурксе Х. См. настоящий сборник стр. 245.
2. Mair, B. J., Rossini, F. D. *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1063 (1955)
3. Naak, F. A., Van Nes, K. J. *Inst. Petroleum*, 37, 245 (1951)
4. Нурксе Х. Труды ТПИ, серия А, 153, 97 (1958).
5. Melpolder, F. W., Brown, R. A. *Anal. Chem.*, 26, 1904 (1954)
6. Dinneen, G., U., Smith, J. L. *Anal. Chem.*, 27, 185 (1955)
7. Thompson, C. J., Coleman, H. J. *Anal. Chem.*, 27, 175 (1955)
8. Jones, A. L. *Petroleum Processing*, 6, 132 (1951)
9. Jones, A. L. *Ind. Eng. Chem.*, 47, 212 (1955)
10. O'Donnell, G. *Anal. Chem.*, 23, 894 (1951)
11. Begeman, C. B., Cramer, P. L. *Ind. Eng. Chem.*, 47, 202 (1955)
12. Jones, A. L. *Ind. Eng. Chem.*, 44, 2249 (1952)
13. Аарна А. Я., Каск К. А. Труды ТПИ, серия А, 51, (1953)
14. Mair, J. *Res. Nat. Bur. Stand.*, 32, 435 (1944)
15. Рюндад Л. Я. Труды ТПИ, серия А, 52, (1954).
16. Эйзен О. Г. Труды ТПИ, серия А, 63, 82 (1953).
17. Ward, A. L., Kurtz, S. S. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 10, 559 (1938)
18. Нагиев М. Ф. Термодинамические расчеты процессов переработки нефти, Гостоптехиздат (1950).
19. Оболенцев Р. А. Физические константы углеводородов. Гостоптехиздат (1953).
20. Ründal, L. J. *Dissertatsioon*, Tallinn, TPI (1956)
21. Dubois, H. D., Skoog, D. A. *Anal. Chem.* 20, 624 (1948)
22. Лилпмаа Э. Г. Труды ТПИ, 73, 115 (1956).
23. Jones, A. L., Milberger, E. C. *Ind. Eng. Chem.* 45, 2689 (1957)
24. Van Schooten, J., Van Nes, K. *Rev. trav. chim.*, 73, 980 (1954)

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----|
| 1. <i>В. М. Ефимов</i> , О смоляном режиме сланцеперегонных генераторов. | 3 |
| 2. <i>К. Д. Хельп</i> , Некоторые новые данные термического разложения сланца в камерных печах. | 18 |
| 3. <i>Г. В. Озеров</i> , О вращающихся ретортах для полукоксования горючего сланца. | 43 |
| 4. <i>Г. В. Озеров</i> , Из истории развития газификации твердого топлива. | 55 |
| 5. <i>А. Я. Аарна, Ю. Э. Лилле</i> , Пиролиз сланцевой смолы. (Сообщение 1). | 65 |
| 6. <i>А. С. Аарна, Ю. Э. Лилле</i> , Пиролиз сланцевой смолы. (Сообщение 2) | 75 |
| 7. <i>Х. Т. Раудсепп, Л. С. Трапидо</i> , Исследование выделения двухатомных фенолов низкопроцентными водными растворами метанола из фракции сланцевой смолы. | 83 |
| 8. <i>Х. Т. Раудсепп, Э. К. Пийроя</i> , Полиэфирные лаковые смолы из фенолов сланцевой смолы. | 95 |
| 9. <i>К. А. Каск, Л. И. Мэлдер</i> , О химическом составе высококипящих фракций смолы камерных печей. | 103 |
| 10. <i>А. Я. Аарна, Э. А. Мадиссон</i> , Каталитическое окисление широких фракций камерной смолы. | 112 |
| 11. <i>М. М. Раукас, Э. К. Сийрде</i> , О сернокислотной обработке бензольных фракций газбензина камерных печей. | 120 |
| 12. <i>Э. К. Сийрде, М. М. Раукас</i> , Получение чистого бензола методом кристаллизации. | 130 |
| 13. <i>Э. К. Сийрде, М. М. Раукас, Э. Г. Уус</i> , О технологии производства бензола из газбензина камерных печей. | 140 |
| 14. <i>А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа, В. Т. Палуоя</i> , Об определении 9, 10-антрахинона в сланцевой смоле. | 148 |
| 15. <i>А. Я. Аарна, В. Т. Палуся</i> , Определение аптрацена в генераторной сланцевой смоле. | 154 |
| 16. <i>А. Я. Аарна, Х. А. Силланд</i> , Результаты полупромышленных опытов сернокислотного обессеривания сланцевого бензина непрерывным противоточным методом. | 156 |
| 17. <i>Э. Раявээ</i> , Зависимость состава подсмольной воды от системы полукоксования. | 162 |

18. Э. Лухакоодер, Э. К. Сийрде, Расчет процесса обесфеноливания подсмольной воды термического разложения горючих сланцев в аппарате, снабженном мешалкой. 176
19. В. Я. Михельсон, Об определении кислотных чисел сланцевых масел кондуктометрическим титрованием. 188
20. К. А. Каск, Х. Тамвелиус. Исследование процесса старения сланцевого битума. 199
21. Х. Х. Арукюла. Некоторые стоимостные параметры для сланцевых шахт Эстонской ССР. 208
22. А. Я. Аарна, П. Р. Лагеда. Техничко-экономические соображения о выделении непредельных углеводородов из газа камерных печей пиролиза сланцевой смолы. 225
23. П. Р. Лагеда. Техничко-экономические соображения производства аммиака из газа камерных печей. 235
24. Х. Х. Нурксе. Разделение органических жидких смесей термодиффузией. 245
25. Х. Х. Нурксе. Термодиффузионное разделение групповых компонентов сланцевой смолы. 267



СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ГОРЮЧЕГО
СЛАНЦА VI

Таллинский Политехнический Институт

*

Редактор *А. Аарна*

Технический редактор *А. Тамм*

Корректор *Д. Ахерма*

Сдано в набор 9 VII 1959 г. Подписано к печати
19 XII 1959. Формат бумаги 54×84, 1/16. Печат-
ных листов 17,75. Учетно-издательских листов
12,77. Тираж 800 экз. МВ-10260. Заказ № 2429.
Типография «Юхисэлу», Таллин, ул. Пикк 40/42.

Цена 8 руб. 95 коп.

25.7 62

Руб. 8.95