

Т. И.-В. ВЕСКИОЯ, Л. И. МЕЛЬДЕР, Х. Я. ТАМВЕЛИУС,
А. А. ЭЛЕНУРМ

КОЛИЧЕСТВО ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФЕНОЛОВ В ЛЕГКО-СРЕДНИХ ФРАКЦИЯХ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ, ПОЛУЧЕННОЙ В УТТ-3000

При переработке сланца-кукерсита в установке с твердым теплоносителем (УТТ) часть карбонатов минеральной части исходного топлива разлагается под воздействием высокой температуры в аэрофонтанной топке (АФТ). Поэтому зола-теплоноситель в большей или меньшей степени содержит свободные оксиды кальция и магния. Свободные оксиды двухвалентных металлов способны связывать (хемосорбировать) образующиеся в реакторе кислые соединения — фенолы и карбоновые кислоты. Это приводит к выводу части летучих органических продуктов разложения из реактора с полукоксом в АФТ, а не в целевые продукты.

При повышении температуры в АФТ степень разложения карбонатов увеличивается. Поэтому выход фенольных соединений, особенно их наиболее ценной части — водорастворимых алкилрезорцинов — в значительной мере зависит от температурного режима сжигания полукокса в АФТ. Потеря части фенолов сказывается и на выходе суммарной смолы. Это явление наблюдалось неоднократно как в условиях опытно-промышленного агрегата УТТ-500 (см., напр., [1—4]), так и при полукоксовании сланца на экспериментальной стендовой установке [5].

Однако в различных установках заметная диссоциация карбонатов начинается при неодинаковой температуре. Согласно данным [5], на экспериментальной стендовой установке появление оксида кальция наблюдается уже при температуре в АФТ порядка 690—700 °С, а не при 780—785 °С, как это предполагалось в теоретических расчетах, выполненных для УТТ-500 [6]. Отчасти это кажущееся противоречие объясняется неодинаковой концентрацией CO_2 в дымовых газах (12 % на стендовой установке против 21 % в УТТ-500). Не исключено также, что температурные показатели, зафиксированные в различных установках, отражают фактическую температуру подогрева зольного теплоносителя с неодинаковой степенью адекватности. Это вполне естественно, если учесть различия в конструктивном оформлении их АФТ. Кроме того, вряд ли можно ожидать, что в АФТ достигается термодинамическое равновесие между газом и твердой фазой (смесью карбонатов и оксидов двухвалентных металлов). Степень достижения равновесия, которая зависит от целого ряда факторов (однородность температурного и концентрационного полей, размеры частиц, время пребывания частицы в топке и т. д.), в различных установках неодинакова.

Тем не менее для УТТ-3000 нет надежных данных о взаимосвязи между температурой и концентрацией CaO в золе или CO_2 в дымовых газах. Отсутствуют сведения о зависимости выхода и состава фенолов

от температуры в АФТ, хотя наличие или отсутствие в продуктах извлекаемых водорастворимых фенолов может решающим образом отражаться на технико-экономических показателях всего процесса переработки сланца в УТТ.

В публикуемой работе количественно и качественно характеризуются водорастворимые алкилрезорцины легко-средних фракций (фракции газотурбинного и среднего масел) суммарной смолы, полученной в УТТ-3000 при различных температурных режимах АФТ. Мы ограничиваем объект исследования только легко-средними фракциями смолы, поскольку, согласно данным [7], в УТТ-3000 доля фенолов смоляной воды в общем балансе незначительна (1—2% от потенциала), а извлечение водорастворимых фенолов из фракций тяжелого масла (около 40% от потенциала) технически очень трудно осуществимо и поэтому в ближайшее время нереально. Бензиновая фракция практически свободна от фенолов. Поэтому производственный интерес представляют только водорастворимые фенолы, содержащиеся во фракциях газотурбинного и среднего масел.

Экспериментальная часть

В опытах использовали образцы фракций суммарной смолы УТТ-3000, полученные при различных температурах в АФТ. Выходы отдельных фракций, получаемых в конденсационной системе (табл. 1), для различных режимов оказались неодинаковыми. Особенно сильно варьируются выходы фракций газотурбинного и среднего масел. Естественно, что это связано не столько с неустойчивостью работы установки в целом, сколько с колебаниями технологического режима конденсационной системы. Тем не менее суммарный выход фракций газотурбинного и среднего масел относительно постоянен. Это дает право использовать данные анализа этих фракций для оценки общего количества водорастворимых фенолов в легко-средних фракциях смолы.

Выход фенольной воды (конденсируется вместе с бензином) составлял около 20 кг на 1 т перерабатываемого сланца, концентрация в воде фенолов — 2—5 кг/м³. Доля этих фенолов в общем балансе незначительна.

Водорастворимые фенолы определяли в смоляных фракциях согласно методике, описанной в [7—9] (пятикратная обработка смолы равным объемом воды при $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$, анализ фенолов водных экстрактов методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) по [10, 11], экстраполяция результатов к бесконечному числу обработок по [8]). Фракцию среднего масла до обработки водой разбавляли бензином (1:1 или 1,5:1 по объему).

Таблица 1

Выход фракций смолы, %

Фракции суммарной смолы	Температура в АФТ, °С				
	730—750 740*	740—800 770*	770—780 775*	780—820 800*	820—840 830*
Бензина	12,3	15,6	12,8	12,2	13,5
Газотурбинного масла	5,0	0,5	10,2	13,1	9,4
Среднего масла	35,3	36,8	27,8	18,0	29,5
Тяжелого масла	47,4	47,1	49,2	56,7	47,6
Выход суммарной смолы, кг/т сланца	121	120	120	118	116

* Средняя температура топки.

Таблица 2

**Концентрация водорастворимых фенолов
в легко-средних фракциях смолы, кг/м³**

Компонент	Температура в АФТ, °С				
	740	770	775	800	830
Фракция газотурбинного масла					
Одноатомные фенолы	3,1	2,4	6,1	3,7	1,1
8 главных компонентов	74,9	51,0	40,9	37,7	11,5
Остальные АР	20,8	19,6	12,2	16,1	4,0
Всего	98,8	73,0	59,1	57,5	16,6
4 наиболее распро- страненных компонента	63,1	44,5	35,0	32,4	9,3
В том числе:					
5-МР	27,8	20,6	15,8	13,2	2,8
2,5-ДМР	12,9	9,6	8,4	6,9	3,3
5-ЭР	11,4	8,9	7,0	8,1	2,3
4,5-ДМР	11,0	5,4	3,8	4,2	0,9
Фракция среднего масла					
Одноатомные фенолы	1,5	4,0	7,2	1,6	3,9
8 главных компонентов	41,6	36,1	37,8	26,0	21,4
Остальные АР	26,8	36,6	24,4	20,4	12,0
Всего	69,9	76,7	69,4	48,0	37,3
4 наиболее распро- страненных компонента	35,7	31,7	32,6	21,7	16,7
В том числе:					
5-МР	14,2	13,2	12,5	7,5	4,5
2,5-ДМР	6,4	5,7	6,6	4,4	4,6
5-ЭР	8,5	8,0	8,4	6,4	5,5
4,5-ДМР	6,6	4,8	5,1	3,4	2,1

Таблица 3

Состав водорастворимых фенолов легко-средних фракций, %

Компонент	Температура в АФТ, °С				
	740	770	775	800	830
Одноатомные фенолы	2,3	5,3	10,4	4,9	9,9
8 главных компонентов	62,4	47,4	58,3	59,7	58,9
Остальные АР	35,3	47,3	31,3	35,4	31,2
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
4 наиболее распространенных компонента	53,3	41,7	50,1	50,8	46,4
В том числе:					
5-МР	21,7	17,4	20,3	19,2	12,8
2,5-ДМР	9,9	7,6	10,7	10,7	13,5
5-ЭР	12,1	10,5	12,0	13,8	14,5
4,5-ДМР	9,6	6,2	7,1	7,1	5,6

Определяли содержание следующих компонентов: одноатомные фенолы (суммарно), резорцин (Р), 2-метил- (2-МР), 4-метил- (4-МР), 5-метил- (5-МР), 5-этил- (5-ЭР), 2,5-диметил- (2,5-ДМР), 4,5-диметил- (4,5-ДМР; с примесью 2-этил-5-метилрезорцина) и 2-метил-5-этилрезорцин (2-М5ЭР). Перечисленные восемь индивидуальных соединений объединены под названием «8 главных компонентов». Все остальные двухатомные фенолы, частично перешедшие в водную фазу, названы «остальные АР». Под названием «4 наиболее распространенных компонента» имеется в виду сумма 5-МР, 5-ЭР, 2,5-ДМР и 4,5-ДМР, обычно составляющая 80—90 % от суммы 8 главных компонентов.

Данные о концентрации водорастворимых фенолов в легко-средних

фракциях (табл. 2) показывают, что с увеличением температуры в АФТ выход водорастворимых фенолов действительно уменьшается. Доля в фенолах 8 главных компонентов и 4 наиболее распространенных соединений с повышением температуры также имеет некоторую тенденцию к уменьшению (табл. 3), то есть эти соединения связываются с оксидами кальция и магния лучше, чем водорастворимые фенолы в целом. Особенно чувствительна к температуре в АФТ концентрация 5-метилрезорцина. Качественно это явление может быть объяснено тем, что резорцины с более короткими боковыми цепями имеют большую кислотность и лучше хемосорбируются на поверхности зольного теплоносителя, чем длинноцепочечные резорцины или одноатомные фенолы.

Согласно [7], в легко-средних фракциях смолы УТТ-3000 содержится только 55—60% от общего количества суммарных водорастворимых фенолов, 60—65% от общего количества 8 главных компонентов и около 63% 5-МР. В этом случае по данным о выходе водорастворимых фенолов в пересчете на суммарную смолу и исходный сланец (табл. 4) можно легко убедиться, что при температуре АФТ порядка 740—775 °С суммарный выход водорастворимых фенолов несколько

Таблица 4

**Количество водорастворимых фенолов
в легко-средних фракциях смолы**

Компонент	Температура в АФТ, °С				
	740	770	775	800	830
На легко-средние фракции смолы, %					
Одноатомные фенолы	0,16	0,38	0,69	0,25	0,30
8 главных компонентов	4,34	3,38	3,87	3,02	1,79
Остальные АР	2,45	3,37	2,08	1,79	0,95
Всего	6,95	7,13	6,64	5,06	3,04
4 наиболее распространенных компонента	3,71	2,97	3,33	2,57	1,41
В том числе:					
5-МР	1,51	1,24	1,35	0,97	0,39
2,5-ДМР	0,69	0,54	0,71	0,54	0,41
5-ЭР	0,84	0,75	0,80	0,70	0,44
4,5-ДМР	0,67	0,44	0,47	0,36	0,17
На суммарную смолу, %					
Одноатомные фенолы	0,06	0,14	0,26	0,08	0,12
8 главных компонентов	1,75	1,27	1,48	0,94	0,70
Остальные АР	0,99	1,25	0,79	0,55	0,36
Всего	2,80	2,66	2,53	1,57	1,18
4 наиболее распространенных компонента	1,50	1,12	1,26	0,81	0,54
В том числе:					
5-МР	0,61	0,46	0,51	0,31	0,15
2,5-ДМР	0,28	0,21	0,27	0,17	0,16
5-ЭР	0,34	0,29	0,30	0,22	0,17
4,5-ДМР	0,27	0,16	0,18	0,11	0,06
На исходный товарный сланец, кг/т					
Одноатомные фенолы	0,08	0,17	0,31	0,09	0,13
8 главных компонентов	2,12	1,51	1,77	1,11	0,81
Остальные АР	1,19	1,51	0,95	0,66	0,43
Всего	3,39	3,19	3,03	1,86	1,37
4 наиболее распространенных компонента	1,81	1,33	1,50	0,95	0,63
В том числе:					
5-МР	0,74	0,55	0,61	0,36	0,17
2,5-ДМР	0,33	0,24	0,32	0,20	0,18
5-ЭР	0,41	0,34	0,36	0,26	0,20
4,5-ДМР	0,33	0,20	0,21	0,13	0,08

не уступает их выходу в шахтных генераторах [1, 12—15]. При повышении температуры точки выше этого предела выходы как суммарных водорастворимых фенолов, так и их отдельных компонентов резко уменьшаются и при 830 °С составляют: суммарные фенолы 40 %, 8 главных компонентов 38 %, 4 наиболее распространенных компонента 35 %, 5-метилрезорцин 23 % от выхода при 740 °С, выраженного на исходный сланец.

Зависимость концентрации суммарных водорастворимых фенолов, а также их отдельных компонентов в легко-средних фракциях смолы (С, масс.%) от температуры АФТ (t , °С) хорошо описывается уравнением вида

$$C = b_0 + b_1 t/100 + b_2 (t/100)^2, \quad (1)$$

где b_0 , b_1 и b_2 — эмпирические константы (табл. 5).

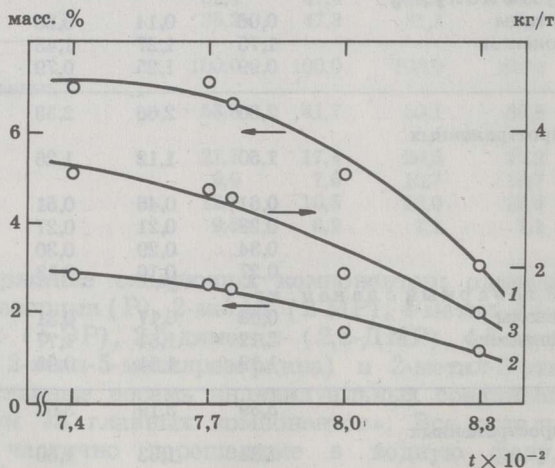
Таблица 5

Коэффициенты уравнения (1)

Компонент	b_0	b_1	b_2	s	r
Суммарные водорастворимые фенолы	-317,6	87,1	-5,84	0,37	0,989
8 главных компонентов	-122,5	35,0	-2,41	0,08	0,999
4 наиболее распространенных компонента	-126,2	35,5	-2,42	0,07	0,999
5-МР	-68,3	19,0	-1,29	0,04	0,999
2,5-ДМР	-24,8	6,83	-0,456	0,06	0,970
5-ЭР	-43,1	11,7	-0,775	0,02	0,998
4,5-ДМР	0,60	0,51	-0,068	0,02	0,998

Такое же уравнение применимо для общего количества водорастворимых фенолов в легко-средних фракциях в пересчете на суммарную смолу и исходный сланец (рисунок), хотя доля легко-средних фракций в суммарной смоле непостоянна. Она явно занижена при 800 °С (31,1 % против 37—40 % при других температурах). Этим и объясняется сравнительно большое отклонение экспериментальных точек, соответствующих температуре АФТ 800 °С, от расчетных кривых 2 и 3.

Таким образом, для АФТ УТТ-3000 температуру 770—775 °С мож-



Зависимость общего количества водорастворимых фенолов в легко-средних фракциях смолы от температуры аэрофонтанной точки: 1 — на легко-средние фракции (масс. %), 2 — на суммарную смолу (масс. %), 3 — на исходный сланец (кг/т)

но считать максимальной температурой, при которой значительных потерь фенолов еще не наблюдается. В пределах точности измерения это согласуется с температурой появления свободного оксида кальция в золе УТТ-500 (780—785 °С) [6], но почти на 80 К превышает такой же показатель для стендовой установки. По-видимому, концентрация CO_2 в дымовых газах и степень достижения термодинамического равновесия между газом и твердой фазой в стендовой установке существенно отличаются от тех же показателей в более крупных УТТ-500 и УТТ-3000. Вследствие этого результаты работы [5], полученные на стендовой установке, вряд ли можно без критической проработки переносить на условия агрегата УТТ-3000. Тем не менее предел 770—775 °С достаточно высок для того, чтобы поддерживать такой технологический режим, при котором потери фенолов исключаются.

Результаты настоящей работы дают основание заключить, что при эксплуатации УТТ-3000 в условиях, когда температура АФТ не превышает 770—775 °С, выход водорастворимых фенолов в этой установке ничуть не уступает их выходу в генераторах. Выделение фенолов из легко-средних фракций смолы, несомненно, станет экономически оправданным, если будет достигнута стабильная работа агрегата при проектной мощности (пропускной способности). К сожалению, до сих пор из-за различных технических неполадок фактическое использование календарного времени и продолжительность безостановочных пробегов установки не достигли проектных показателей.

Выводы

1. Определено количество и состав водорастворимых фенолов в легко-средних фракциях сланцевой смолы, полученной в УТТ-3000 при различных температурных режимах аэрофонтанной топки.
2. Найдено, что при температуре топки ниже 770—775 °С выход водорастворимых фенолов практически постоянен, но при повышении температуры выше этого предела он резко уменьшается вследствие связывания фенолов со свободными оксидами двухвалентных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ефимов В. М., Кундель Х. А.* О влиянии технологического режима термической переработки кукурсита на выход 5-алкилрезорцинов // *Химия тв. топлива.* 1981. № 2. С. 86—93.
2. *Ефимов В. М., Дойлов С. К., Петухов Е. Ф. и др.* О влиянии температурного режима полукоксования сланца в установках с твердым теплоносителем на физико-химические свойства получаемых смол // *Химия и технология горючих сланцев.* Таллинн, 1973. С. 63—72. (Тр. НИИсланцев. Вып. 19).
3. *Дойлов С. К., Ефимов В. М., Пурре Т. А. и др.* О влиянии свободной окиси кальция при полукоксовании сланца в установке с твердым теплоносителем // *Процессы переработки и продукты термического разложения горючих сланцев.* Таллинн, 1975. С. 87—96. (Тр. НИИсланцев. Вып. 20).
4. *Кундель Х. А., Ефимов В. М., Кайдаш Н. Я.* Характерные особенности состава водорастворимых фенолов установки полукоксования сланца с твердым теплоносителем // *Горючие сланцы / ЭстНИИНТИ.* 1978. № 7. С. 12—16.
5. *Мамай В. И., Стельмах Г. П., Кундель Х. А., Казаков Е. И.* Возможности увеличения выхода водорастворимых фенолов в процессе полукоксования сланца с твердым теплоносителем // *Горючие сланцы.* 1984. Т. 1, № 4. С. 414—419.

6. *Иорудас К. А., Мамай В. И., Аранович Ю. В.* Некоторые особенности разложения сланца зольным теплоносителем // Исследования в области комплексного энерготехнологического использования топлива. Саратов, 1979. С. 63—68. (Тр. Саратов. политех. ин-та).
7. *Вескиоя Т. И.-В., Маргусте М. А., Мельдер Л. И., Тамвелиус Х. Я.* Содержание и закономерности межфазового распределения водорастворимых фенолов, образующихся при переработке мелкозернистого сланца // Горючие сланцы. 1987. Т. 4, № 3. С. 275—280.
8. *Мельдер Л. И., Пурре Т. А., Арро Я. В., Халлик Э. К.* Определение водорастворимых соединений в смолах термической переработки твердых топлив // Химия тв. топлива. 1980. № 3. С. 73—77.
9. *Мельдер Л. И., Пурре Т. А., Тамвелиус Х. Я., Халлик Э. К.* Экстракция водорастворимых фенолов из фракций смолы сланца-кукерсита // Там же. 1981. № 2. С. 76—81.
10. *Забеллевич И. В.* О кристаллизации смесей алкилрезорцинов // Тр. Таллинн. политех. ин-та. 1983. № 543. С. 59—64.
11. *Мельдер Л., Тийкма Л., Куслануу Х., Рауде У.* Закономерности распределения алкилрезорцинов // Горючие сланцы. 1984. Т. 1, № 1. С. 99—103.
12. *Лилле Ю. Э.* Газовая хроматография алкилрезорцинов и состав сланцевых фенолов // Переработка сланцевых смол и фенолов. Таллинн, 1976. С. 67—90. (Тр. НИИсланцев. Вып. 21).
13. *Лилле Ю. Э., Кундель Х. А.* Изучение состава водорастворимых фенолов сланцевых смол // Добыча и переработка горючих сланцев. Л., 1967. С. 186—206. (Тр. НИИсланцев. Вып. 16).
14. *Ефимов В. М., Кундель Х. А., Пурре Т. А.* Влияние качества сланца и технологического режима его переработки в различных агрегатах на выход фенолов // Проблемы эффективности и качества в сланцеперерабатывающей промышленности. М., 1984. С. 15—25. (Тр. НИИсланцев. Вып. 23).
15. *Шмагин Я. Г., Пурре Т. А., Халлик Э. К.* Состояние и направления совершенствования технологии выделения водорастворимых сланцевых фенолов // Жидкие продукты переработки горючих сланцев как химическое сырье. М., 1986. С. 3—16. (Тр. НИИсланцев. Вып. 24).

Представил А. Я. Аарна
 Поступила в редакцию
 5.07.88

*Институт химии
 Академии наук Эстонии
 г. Таллинн*

*T. J.-V. VESKIOJA, L. J. MÖLDER, H. J. TAMVELIUS,
 A. A. ELENURM*

QUANTITY OF WATER-SOLUBLE PHENOLS IN LIGHT AND MIDDLE SHALE OIL FRACTIONS OBTAINED IN THE SOLID HEAT CARRIER FURNACE

The quantity and composition of water-soluble phenols (alkyl resorcinols) in the light and middle fractions of shale oil obtained in the solid heat carrier furnace UTT-3000 at different furnace temperatures have been determined. It has been found that at the furnace temperature below 770—775 °C the yield and individual composition of water-soluble phenols does not practically change. With increasing temperature the phenols yield decreases considerably due to their reaction with the free oxides of calcium and magnesium.

The maximum content of water-soluble phenols in the light and middle fractions is 6.6—7.1 %, i. e. 0.30—0.32 % on the initial shale. Constants of the regression equation expressing the furnace temperature dependence of the overall concentration of water-soluble phenols and their major components in the light and middle shale oil fractions have been calculated.

*Estonian Academy of Sciences,
 Institute of Chemistry
 Tallinn*