

К. Э. УРОВ, В. В. ВЫСОЦКАЯ

## ВЛИЯНИЕ КАРБОНАТНОЙ ПОРОДЫ НА ВЫХОД И СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ДИКТИОНЕМОВОГО СЛАНЦА

Известно, что минеральная матрица осадочных пород, содержащих органическое вещество (ОВ), и отдельные ее компоненты оказывают разностороннее влияние на ряд процессов преобразования органических соединений, в том числе — на преобразование ОВ этих же пород. Это закономерно, так как обычно в состав минеральной части твердых горючих ископаемых входят десятки минералов с присущими им специфическими свойствами. Так, отмечается каталитическое влияние ряда содержащихся в ископаемых углях минералов на перенос водорода в системе тетралин—нафталин [1], термоллиз циклогексена [2], ароматических простых эфиров и карбонильных соединений [3], гидрогенолиз тетралина, тиофена и его производных [4]. Минеральная часть оказывает заметное влияние на процессы гидрогенизации и ожигения в растворителях, обессеривания и экстракции ископаемых углей и получаемых из них жидких продуктов [5—12], а также на процессы сухой перегонки углей [13—17].

Хотя существует мнение о незначительном влиянии минеральных компонентов на пиролиз рассеянного осадочного ОВ [18], в целом ряде работ подчеркивается видная роль вмещающих пород и их отдельных компонентов при индуцированном термоллизе этого вида ОВ и его естественной термальной эволюции в направлении нефте- и газообразования [19—23]. По горючим сланцам получены довольно противоречивые данные — из-за большого разнообразия состава их ОВ и минеральной части. Так, установлено, что минеральные вещества сланцев снижают энергию активации окисления содержащегося в них углерода [24] и влияют на результаты термического анализа сланцев [25]. В работе [26] показано, что выход смолы полукоксования из керогена белорусских сланцев имеет тенденцию к снижению по мере увеличения содержания в них карбонатов. С другой стороны, на основе статистического анализа данных по ряду сланцев делается вывод, что с повышением степени карбонатности породы выход смолы возрастает [27].\* Для кашпирского сланца установлено, что с повышением содержания минеральных веществ выход смолы в расчете на ОВ снижается, а ее состав изменяется [28].

Определенная несогласованность данных о влиянии минеральной массы кукурсита на выход и состав продуктов его полукоксования обусловлена, по-видимому, различиями применявшихся режимов и установок, а также разной шириной интервалов содержания ОВ в использованных образцах — по крайней мере для кашпирского сланца отрицательное влияние неорганических компонентов на выход смолы начинает сказываться только при их определенном минималь-

\* Не исключено, что указанное противоречие связано с двоякой ролью карбонатов: с одной стороны, при формировании каустобиолита они в известной мере могут определять состав ОВ, в том числе и его смоляной потенциал, а с другой — влияют на распределение ОВ между летучими продуктами и нелетучим остатком при термическом разложении. В настоящей работе рассматривается второй аспект.

ном содержании [29]. Получены результаты, свидетельствующие о несущественном влиянии карбонатного минерального вещества кукурсита на выход и состав продуктов термоллиза керогена [30—32]. Наряду с этим имеются данные о том, что при переработке сланца в шахтных генераторах по мере его обогащения доля потенциального тепла ОВ в смоле заметно уменьшается ([33], с. 240, 327). В более поздних работах [34—36], наоборот, зафиксировано, что с повышением содержания ОВ в сланце выход смолы полукоксования на кероген возрастает и она приобретает более первичный характер. Ранее на это указывал К. Лутс [37]. В целом, однако, влияние минеральной части кукурсита на процесс термодеструкции выражено довольно слабо, что, очевидно, связано со специфическим составом веществ, входящих в этот сланец.

Иначе обстоит дело с диктионемовым сланцем (гралтолитовым агиллитом) ЭССР, в минеральной составляющей которого доминирует глинистый материал. Хотя в работе А. К. Сийрде [38] сделан вывод о том, что минеральная масса этого сланца не оказывает заметного влияния на выход продуктов термоллиза, более поздние исследования [39, 40] показали обратное. Например, при изменении содержания условной органической массы в сланце с 13 до 47% выход смолы в расчете на кероген возрастает с 1,5 до 19,3%. В указанных работах использовались или натуральные образцы сланца и его концентраты [39], или модельные смеси концентрата ОВ с минеральным веществом этого сланца [40].

В данной работе исследовалось влияние карбонатного минерального вещества на выход и состав продуктов полукоксования керогена диктионемового сланца. В качестве минерального вещества использовался известняк из породной прослойки залежи кукурсита.

## Методика исследования

Опыты проводили с флотационным концентратом ( $A^d$  40,1%) диктионемового сланца месторождения Тоолсе, состоящим преимущественно из карбонатной породы прослойки D/C пласта кукурсита ( $A^d$  61,9,  $(CO_2)_{карб}^d$  32,1%), измельченной до 0,1 мм, и их смеси. Состав, по данным рентгеноминералогического анализа карбонатной породы, %: кальцит — 77, доломит — 6, кварц — 5, гидрослюда — менее 10, пирит — менее 2, плагиоклаз — следы. Состав минеральной части концентрата диктионемового сланца, %: гидрослюда — 51, пирит — 25, кварц — 22, доломит — 2, плагиоклаз — следы. Термографический анализ\* проводили на дериватографе Q-1500 в платиновых тиглях с крышками в токе воздуха при скорости нагрева 10 град/мин; навеска 0,2—0,3 г. Для полукоксования применяли алюминиевую реторту с электрообогревом, режим нагрева по ГОСТ 3168-66.

Полученные смолы обесфеноливали 10%-ным водным раствором гидроокиси калия, обесфеноленную смолу разделяли на групповые компоненты методом тонкослойной хроматографии по методике [41] на силикагеле Л (ЧССР), элюент — *n*-гексан. Выделенные фракции смолы анализировали газохроматографически с применением колонок различной полярности в условиях программирования температуры, газообразные продукты полукоксования — на хроматографе ЛХМ-72 на колонках с сепароном и в молекулярных ситах СаА.

\* Анализы выполнены в Нижне-Волжском научно-исследовательском институте геологии и геофизики (Саратов).

## Результаты и обсуждение

Характеристика исходных образцов приведена в табл. 1, кривые ДТГ и ДТА для некоторых из них — на рис. 1. Сдвиги эндотермического пика кривой ДТА в области 475°C (образец 3) и 460°C (образец 7), по сравнению с 445°C для не содержащего карбонатной породы образца 8, свидетельствуют о влиянии минеральных веществ на энергетические характеристики процесса термоллиза ОВ.\* Кривые ДТГ отра-

\* Соответствующий пик кривой ДТА для остатков обогащения диктионемового сланца, содержащих 6,2% ОВ, находится в области 370°C, кривой ДТГ. — в области 350°C.

Таблица 1

### Характеристика исходных образцов и выход продуктов полукоксования, %

Показатель	Образец							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Влага аналитическая $W^m$	0,6	1,6	2,3	3,3	4,4	5,0	5,4	6,3
Зольность $A^d$	60,9	57,6	54,8	51,1	46,8	44,5	43,2	40,1
Углекислота карбонатов $(CO_2)_{карб}^d$	30,8	25,8	21,9	16,2	10,1	6,7	4,7	0
Условная органическая масса $100 - A^d - (CO_2)_{карб}^d$	8,3	16,6	23,3	32,7	43,1	48,8	52,1	59,9
Выход продуктов полукоксования на сухой сланец:								
Смола	0,2	0,7	1,0	1,7	3,0	3,6	4,1	5,9
Вода разложения	0,6	1,6	2,9	3,8	4,0	4,0	4,2	5,5
Полукок	96,9	94,8	91,9	88,1	83,1	81,4	81,7	78,8
Газ + потери (по разности)	2,3	2,9	4,2	6,4	9,9	11,0	10,0	9,8

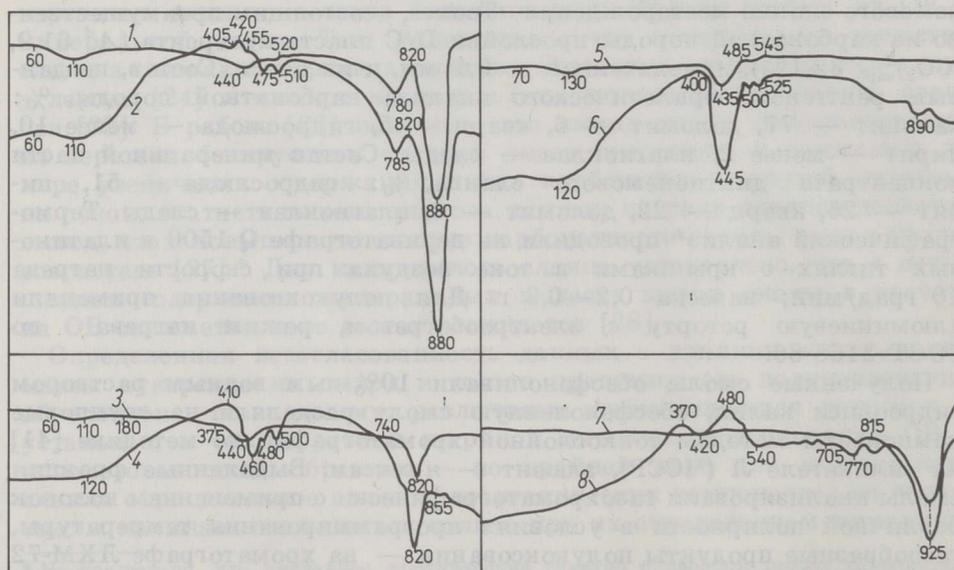


Рис. 1

Кривые ДТГ (1, 3, 5, 7) и ДТА (2, 4, 6, 8) образцов 3 (1, 2), 7 (3, 4), 8 (5, 6) и карбонатной породы (7, 8)

жают влияние неорганической добавки слабее. По сравнению с эндотермическими экстремумами максимумы потери массы в этой области сдвинуты к более низким температурам, что, по-видимому, связано с формированием летучих веществ на первой стадии термоллиза в результате распада химических связей с относительно низкой энергией разрыва.

Выход продуктов полукоксования также зависит от содержания карбонатной добавки в исходной смеси (табл. 1). При этом, по мере снижения ее содержания в смеси, выход смолы в расчете на ОВ монотонно возрастает с 2,4 до 9,8% (рис. 2). Для сравнения на рис. 2 приведена также кривая зависимости выхода смолы на ОВ диктионемового сланца от состава смеси его концентрата с собственным, преимущественно алюмосиликатным минеральным веществом (%: гидрослюда — 52, хлорит — 3, кварц — 34, доломит — менее 2, пирит и плагиоклаз — следы [40]). Видно, что глинистый материал влияет на выход смолы гораздо сильнее, а в определенных концентрационных пределах заметно способствует смолообразованию (до 19% на ОВ), тогда как карбонатная порода в основном подавляет формирование смолы.

Мы предполагаем, что влияние глинистого компонента проявляется двояко: наряду с каталитическим действием, благоприятствующим перераспределению водорода и обуславливающим повышение выхода смолы, наблюдается также адсорбционный эффект, выражающийся

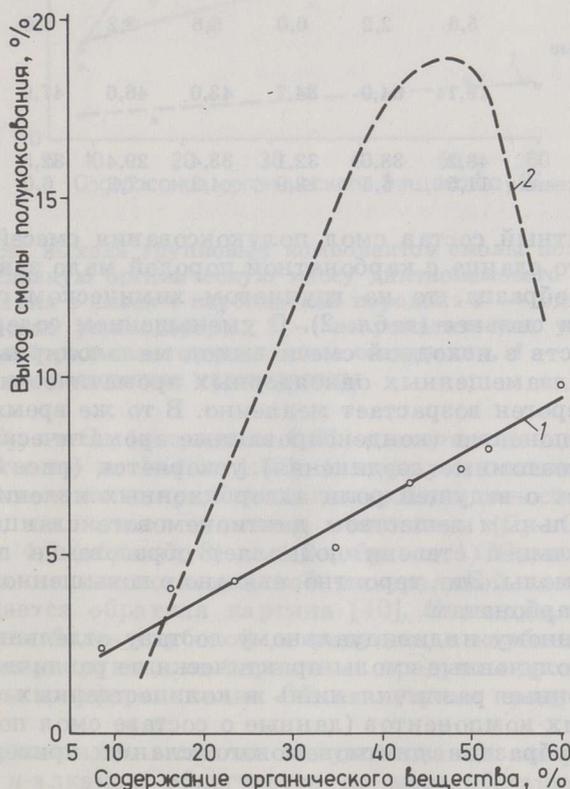


Рис. 2

Зависимость выхода смолы полукоксования на условную органическую массу диктионемового сланца от ее содержания в модельной смеси с карбонатной породой (1) и нативным глинистым минеральным веществом сланца (2)

в интенсификации вторичных реакций пиролиза адсорбированной на поверхности твердого остатка смолы и, следовательно, в снижении ее выхода. Влияние карбонатной породы на смолообразование определяется в основном адсорбционным фактором и выражается в обратной зависимости выхода смолы от количества карбонатной добавки.

Таблица 2

**Характеристика смол полукоксования концентрата диктионемового сланца с карбонатной породой**

Показатель	Образец							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Плотность $\rho_{20}^0$	0,821	0,830	0,908	0,894	—	0,921	0,942	0,971
Элементный состав, %:								
Углерод	81,6	83,3	—	80,5	81,5	81,4	83,6	79,2
Водород	8,1	8,3	—	8,1	8,2	8,7	8,7	8,1
Азот	0,8	0,5	—	0,7	0,8	0,8	0,9	0,7
Кислород + сера (по разности)	9,5	7,9	—	10,7	9,5	9,1	6,8	12,0
Атомное отношение Н/С	1,19	1,20	—	1,21	1,21	1,28	1,25	1,23
Групповой химический состав, %:								
Неароматические углеводороды	15,6	19,4	14,3	13,8	13,6	9,7	10,6	14,2
Одноядерные ароматические углеводороды	5,6	2,2	6,0	5,6	3,2	3,9	4,3	3,0
Конденсированные ароматические углеводороды	19,1	34,9	34,7	43,0	46,6	47,9	48,4	45,7
Нейтральные гетероатомные соединения	48,2	38,0	32,1	33,4	29,4	32,5	33,5	32,8
Кислотные соединения	11,5	5,5	12,9	4,2	7,2	6,0	3,2	4,3

Если элементный состав смол полукоксования смесей концентрата диктионемового сланца с карбонатной породой мало зависит от состава исходного образца, то на групповом химическом составе смолы он сказывается сильнее (табл. 2). С уменьшением содержания минеральных веществ в исходной смеси выход малополярных неароматических и алкилзамещенных одноядерных ароматических углеводородов (УВ) на кероген возрастает медленнее. В то же время выход более полярных компонентов (конденсированные ароматические УВ и нейтральные гетероатомные соединения) ускоряется (рис. 3), что также свидетельствует о ведущей роли адсорбционных явлений. По сравнению с минеральным веществом диктионемового сланца добавка известняка в большей степени подавляет образование гетероатомных компонентов смолы. Это, вероятно, связано с повышенной афинностью последних к карбонатам.

По качественному индивидуальному составу отдельных групповых компонентов полученные смолы практически не различаются. Существуют определенные различия лишь в количественных соотношениях входящих в них компонентов (данные о составе смол полукоксования натуральных образцов диктионемового сланца приведены в работах [42—48]).

Так, коэффициент нечетности *n*-алканов в интервале  $C_9—C_{28}$  колеблется в пределах 1,03—1,14 (в среднем 1,07) и практически не коррелирует с составом исходной смеси для полукоксования. Аналогично можно охарактеризовать и величину концентрационного отношения пристан : фитан (в среднем 1,29). Отношения  $iC_{19} : n-C_{17}$  (в сред-

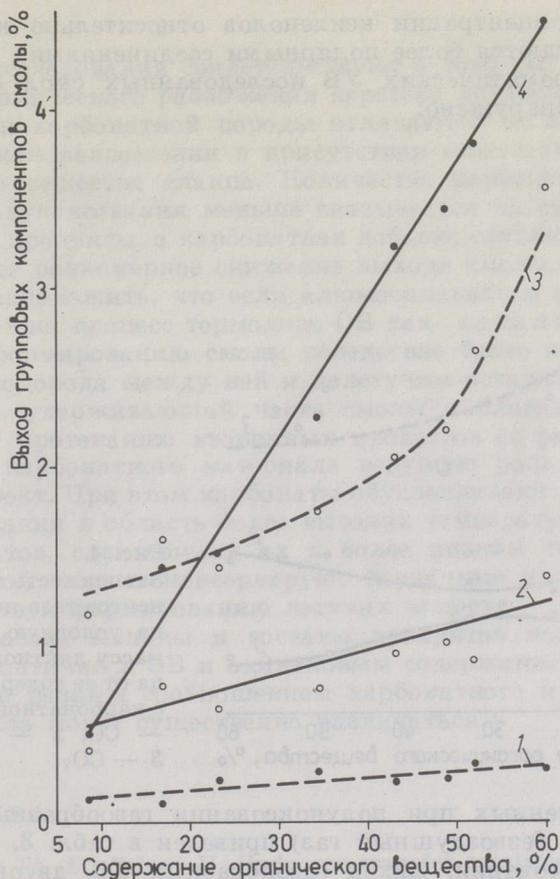


Рис. 3

Зависимость выхода групповых компонентов смолы полукоксования на условную органическую массу диктионемового сланца от ее содержания в смеси с карбонатной породой: 1 — однойядерные ароматические углеводороды, 2 — неароматические углеводороды, 3 — нейтральные гетероатомные соединения, 4 — конденсированные ароматические углеводороды

нем 0,92) и  $iC_{20} : n-C_{18}$  (в среднем 0,91) имеют тенденцию к возрастанию (соответственно до 1,58 и 1,37) по мере уменьшения содержания ОВ в смеси. В том же направлении понижается относительное содержание легких  $n$ -алканов: величина отношения  $(C_9-C_{17}) : (C_{18}-C_{28})$  уменьшается с 4,0 (образец 8) до 1,2 (образец 1). Однако при возрастании содержания алюмосиликатной минеральной части в исходной смеси наблюдается обратная картина [40]. Очевидно, в этом случае ОВ подвергается более глубокой деградации, а карбонаты, наоборот, действуют консервирующе на первичные продукты деструкции и тормозят процессы дифференциации ОВ на летучие продукты и нелетучий остаток.

Состав содержащихся в смолах полукоксования алифатических кетонов, как и  $n$ -алканов, облегчается по мере обогащения исходной смеси ОВ. В общей же массе нейтральных гетероатомных соединений  $n$ -алканоны играют подчиненную роль. С понижением содержания минеральных веществ в исходном образце повышается и относительная концентрация низкокипящих фенолов. Величина отношения гидроксибензол : крезолы возрастает с 0,1 до 0,4 при одновременном

уменьшении концентрации ксиленолов относительно крезолов, т. е. фенолы обогащаются более полярными соединениями.

В составе ароматических УВ исследованных смол существенных различий не обнаружено.

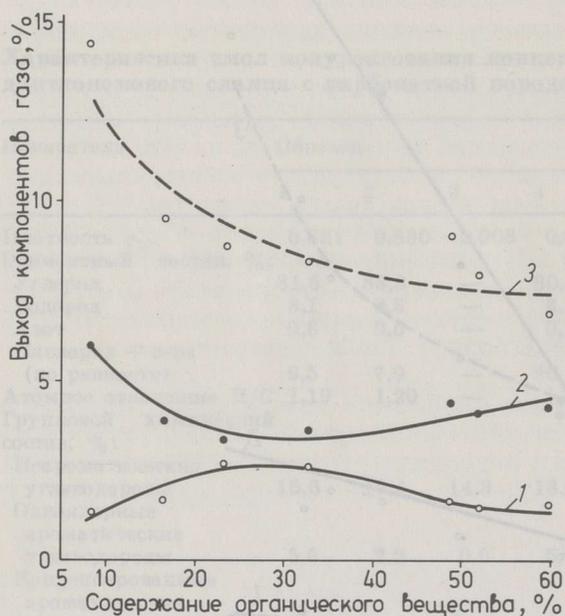


Рис. 4  
Зависимость выхода компонентов газа полукоксования на условную органическую массу диктионемового сланца от ее содержания в смеси с карбонатной породой: 1 — CO, 2 — углеводороды, 3 — CO<sub>2</sub>

Состав полученных при полукоксовании газообразных продуктов (в пересчете на безвоздушный газ) приведен в табл. 3. Как и выход смолы полукоксования, выход газообразных УВ, двуокиси и окиси углерода, в виде которых углерод керогена переходит в газ полукоксования, в расчете на ОВ (рис. 4) при добавлении карбонатной породы становится ниже, чем в присутствии глинистого минерального вещества [40]. При этом количество карбонатного материала в исходной смеси для полукоксования влияет на выход газообразных продуктов меньше, чем содержание глинистой породы. Однако наблюдающееся в обоих случаях увеличение выхода двуокиси углерода на ОВ сланца при возрастании содержания минеральных веществ в исходном образце согласуется с представлением об интенсификации при этом вторичных процессов деструкции адсорбированных минеральной частью преимущественно высокополярных гетероатомных компонентов смолы.

Таблица 3

Состав газов полукоксования смесей концентрата диктионемового сланца с карбонатной породой, объемная доля, %

Обра-зец	Компонент газа													
	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	
1	38,7	5,6	13,8	15,9	14,0	4,6	3,4	1,6	1,4	0,4	0,6	—	—	
2	32,0	9,0	12,4	19,2	19,6	2,3	1,8	1,3	1,4	0,5	0,5	—	—	
3	22,9	12,2	7,6	41,4	9,5	2,8	1,1	0,8	1,0	0,4	0,3	—	—	
4	31,5	13,6	12,5	18,0	14,1	4,3	1,9	1,5	1,5	0,4	0,5	0,1	0,1	
6	30,7	7,9	25,3	9,5	16,6	4,4	1,7	1,1	1,6	0,5	0,4	0,2	0,1	
7	30,0	8,7	25,7	6,2	19,5	4,3	1,6	1,2	1,5	0,5	0,4	0,2	0,2	
8	28,0	10,2	18,6	10,5	20,7	4,4	3,0	1,8	1,5	0,5	0,8	—	—	

## Заклучение

Результаты исследования свидетельствуют о том, что выход и состав продуктов термического разложения керогена диктионемового сланца в присутствии карбонатной породы отличаются от полученных при его термическом разложении в присутствии собственного глинистого минерального вещества сланца. Количество карбонатов в исходной смеси для полукоксования меньше сказывается на степени перехода ОВ в летучие продукты, а карбонатная добавка обуславливает существенное и более равномерное снижение выхода смолы на кероген.

Можно предположить, что если алюмосиликатное минеральное вещество влияет на процесс термолиза ОВ как катализатор, благоприятствуя формированию смолы вследствие более полного перераспределения водорода между ней и нелетучим остатком, а также как адсорбент, удерживающий часть смолы и благодаря этому способствующий протеканию вторичных процессов ее разложения, то в присутствии карбонатного материала ведущую роль играет адсорбционный эффект. При этом карбонаты обуславливают сдвиг процессов смолообразования в область более высоких температур (в отличие от алюмосиликатов, сдвигающих их к более низким температурам) и в определенной степени консервируют первичные продукты деструкции, препятствуя формированию летучих веществ.

Таким образом, выходы и составы продуктов полукоксования у сланцев с идентичным ОВ и одинаковым содержанием минеральных веществ, но с разным соотношением карбонатного и алюмосиликатного материала могут существенно различаться.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Gangwer Th. E., Prasad H.* Hydrogen-transfer catalytic activity of minerals common to coal. — *Fuel*, 1979, **58**, N 8, p. 577—584.
2. *Curtis Ch. W., Guin J. A., Kwon K. C. et al.* Selectivity of coal minerals using cyclohexene as a probe reactant. — *Fuel*, 1983, **62**, N 11, p. 1341—1346.
3. *Kamiya Y., Nagae Sh., Oikawa Sh.* Effect of coal minerals on the thermal treatment of aromatic ethers and carbonyl compounds. — *Fuel*, 1983, **62**, N 1, p. 30—33.
4. *Guin J. A., Tarrer A. R., Lee J. M. et al.* Further studies of the catalytic activity of coal minerals in coal liquefaction. 1. Verification of catalytic activity of mineral matter by model compound studies. — *Ind. and Eng. Chem. Process. Des. and Develop.*, 1979, **18**, N 3, p. 371—376.
5. *Guin J. A., Tarrer A. R., Prather J. W. et al.* Effects of coal minerals on the hydrogenation, desulfurization and solvent extraction of coal. — *Ind. and Eng. Chem. Process. Des. and Develop.*, 1978, **17**, N 2, p. 118—126.
6. *Gray D.* Inherent mineral matter in coal and its effect upon hydrogenation. — *Fuel*, 1978, **57**, N 4, p. 213—216.
7. *Peel R. B., Diaz J. S. V., Luengo C. A.* Direct hydrogenation of high-ash Brazilian coals. — *Fuel*, 1979, **58**, N 4, p. 238—300.
8. *Garg D., Tarrer A. R., Guin J. A. et al.* Selectivity improvement in the solvent refined coal process. 1. Detailed first-stage reaction studies: coal mineral catalysis. — *Fuel Process. Technol.*, 1980, **3**, N 3—4, p. 245—261.
9. *Granoff B., Montano P. A.* Mineral matter effects in coal conversion. — In: *Chem. and Phys. Coal Util.* — 1980, Conf., Morgantown. 1980. New York, 1981, p. 291—308.
10. *Furfari S., Cypres R.* Hydrolysis of a high-sulfur—high-calcite Italian Sulcis coal. 2. Importance of the mineral matter on the sulfur behaviour. — *Fuel*, 1982, **61**, N 5, p. 453—459.

11. *Brooks D. G., Guin J. A., Curtis Ch. W., Placek T. D.* Pyrite catalysis of coal liquefaction, hydrogenation and intermolecular hydrogen transfer reactions. — *Ind. and Eng. Chem. Process. Des. and Develop.*, 1983, **22**, N 3, p. 343—349.
12. *Baldwin R. M., Vinciguerra S.* Coal liquefaction catalysis. Iron pyrite and hydrogen sulfide. — *Fuel*, 1983, **62**, N 5, p. 498—501.
13. *Choudhury S., Ganguly P.* Effect of carbonate minerals on volatile matters of coals. — *Fuel*, 1978, **57**, N 3, p. 175—178.
14. *Franklin H. D., Peters W. A., Cariello F., Howard J. B.* Effects of calcium minerals on the rapid pyrolysis a bituminous coal. — *Ind. and Eng. Chem. Process. Des. and Develop.*, 1981, **20**, N 4, p. 670—674.
15. *Kothandaraman G., Simons G. A., Nebolsine P. E.* Mass loss dependence on ash content of PSOC 140 lignite. — *Combust. Sci. and Technol.*, 1982, **29**, N 3—6, p. 305—307.
16. *Franklin H. D., Peters W. A., Howard J. B.* Mineral matters effects on the rapid pyrolysis and hydropyrolysis of a bituminous coal. 1. Effects on yields of char, tar and light gaseous volatiles. — *Fuel*, 1982, **61**, N 2, p. 155—160.
17. *Franklin H. D., Peters W. A., Howard J. B.* Mineral matters effects on the rapid pyrolysis and hydropyrolysis of a bituminous coal. 2. Effects of yields of C<sub>3</sub>—C<sub>8</sub> hydrocarbons. — *Fuel*, 1982, **61**, N 12, p. 1213—1217.
18. *Giraud A.* Application of pyrolysis and gas chromatography to geochemical characterization of kerogen in sedimentary rock. — *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 1970, **54**, N 3, p. 439—455.
19. *Shimoyama A., Johns W. D.* Formation of alkanes from fatty acids in the presence of CaCO<sub>3</sub>. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1972, **36**, N 1, p. 87—91.
20. *Sieskind O., Joly G., Albrecht P.* Simulation of the geochemical transformation of sterols: superacid effect of clay minerals. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1979, **43**, p. 1675—1679.
21. *Espitalié J., Madec M., Tissot B.* Role of mineral matrix in kerogen pyrolysis: influence on petroleum generation and migration. — *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 1980, **64**, N 1, p. 59—66.
22. *Horsfield B., Douglas A. G.* The influence of minerals on the pyrolysis of kerogens. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980, **44**, N 8, p. 1119—1131.
23. *Goldstein T. P.* Geocatalytic reactions in formation and maturation of petroleum. — *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 1983, **67**, N 1, p. 152—159.
24. *Mc. Carthy D. J.* Oxy-reactivity of carbon in spent oil shales. Comparative study using three shales. — *Fuel*, 1983, **62**, N 11, p. 1283—1288.
25. *Минкова В., Ангелова Г., Барака С., Русчев Д.* Термичен и инфрачервен спектрален анализ на битуминозни шисти. — *Изв. хим. Бълг. АН*, 1982, **15**, № 4, с. 454—461.
26. *Лукьянова З. К., Мартинович К. Б., Волчек Т. М., Рудый Р. М.* Термическое разложение горючих сланцев БССР. — *Изв. АН БССР. Сер. хим. наук*, 1982, № 5, с. 106—109.
27. *Сидорович Я. И.* К вопросу о взаимодействии керогена с минеральным веществом горючих сланцев. — *Горючие сланцы*, 1984, **1**, № 2, с. 171—174.
28. *Уров К. Э., Клесмент И. Р., Высоцкая В. В.* О зависимости состава и свойств органического вещества горючих сланцев от его содержания в породе (на примере сланцев Кашпирского месторождения). — В кн.: *Геохимия горючих сланцев: Тез. докл. Всесоюз. совещ. Таллин*, 1978, с. 94—96.
29. *Уров К.* Thermal decomposition of kerogens: mechanism and analytical application. — *J. Anal. and Appl. Pyrol.*, 1980, **1**, N 4, p. 323—338.
30. *Хисин Я. И.* Термическое разложение горючих сланцев. — *М.; Л.*, 1948, с. 106.
31. *Аарна А. Я.* О влиянии минеральной массы при термическом разложении кукерситного горючего сланца. — *Тр. / Таллин. политех. ин-т, сер. А*, 1953, № 48.
32. *Озеров Г. В.* О влиянии содержания органической массы при термическом разложении горючего сланца в промышленных агрегатах. — *Тр. / Таллин. политех. ин-т, сер. А*, 1956, № 73, с. 55—63.

33. Термическая переработка сланца-кукерсита / Под ред. М. Я. Губергрица. — Таллин, 1966.
34. *Ефимов В. М., Пурре Н. А., Ранну Л. И.* К характеристике сланцев как технологического сырья. — Тр. / НИИсланцев, 1973, вып. 19, с. 7—15.
35. *Ефимов В. М., Дойлов С. К., Кундель Х. А., Пурре Н. А.* Исследование физико-химических свойств продуктов полукоксования кукерсита в лабораторной реторте. — Химия тв. топлива, 1979, № 2, с. 150—160.
36. *Ефимов В. М., Петухов Е. Ф., Дойлов С. К., Кундель Х. А.* Некоторые особенности термической переработки кукерсита в промышленных условиях. — Химия тв. топлива, 1981, № 1, с. 56—64.
37. *Luts K.* Das estländische Brennschiefer: Kukersit, seine Chemie, Technologie und Analyse. — Tartu, 1934.
38. *Сийрде А. К.* Некоторые новые данные о диктионемовом сланце. — Тр. / Таллин. политех. ин-т, сер. А, 1956, № 73, с. 3—22.
39. *Кох Р., Кийс К.* О некоторых особенностях процесса термолита органического вещества аргиллита — диктионемового сланца Маардуского месторождения. 1. Выход продуктов термолита. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 1, с. 8—18.
40. *Высоцкая В., Уров К.* Влияние минеральной части диктионемового сланца на выход и состав продуктов его термического разложения. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 4, с. 246—251.
41. *Klesment I.* Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, 91, N 2, p. 705—713.
42. *Иванов А., Ранг С., Эйзен О.* О составе легких фракций смолы диктионемового сланца. — Изв. АН ЭССР. Хим., Геол., 1973, 22, № 4, с. 301—305.
43. *Ранг С., Орав А., Иванов А., Эйзен О.* О составе фракции смолы диктионемового сланца месторождения Тоолсе, выкипающей в пределах 120—190°C. — Изв. АН ЭССР. Хим., Геол., 1974, 23, № 1, с. 27—30.
44. *Ранг С., Орав А., Эйзен О.* О составе фракции смолы диктионемового сланца месторождения Тоолсе, выкипающей в пределах 190—270°C. — Изв. АН ЭССР. Хим., Геол., 1975, 24, № 1, с. 10—13.
45. *Клесмент И. Р., Риккен Ю. Т., Уров К. Э.* Особенности органического вещества диктионемовых сланцев. — Горючие сланцы / ЭстНИИТИ, 1976, № 6, с. 20—25.
46. *Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К.* Деструктивная гидрогенизация диктионемовых сланцев. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, 29, № 2, с. 84—91.
47. *Уров К., Высоцкая В.* О смоле самовозгорания диктионемового горючего сланца. 2. Особенности химического состава смолы. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 2, с. 101—105.
48. *Наппа Л., Клесмент И., Винк Н., Кайлас К.* Низкотемпературное разложение органического вещества горючих сланцев в присутствии растворителей. 2. Диктионемовые сланцы. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 2, с. 103—108.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР  
г. Таллин

Поступила в редакцию  
10. 09. 1984

**EFFECT OF CARBONATE ROCK ON THE YIELD  
AND COMPOSITION OF DICTYONEMA SHALE  
SEMICOKING PRODUCTS**

By semicoking of the mixtures of organic matter concentrate of dictyonema shale (Estonian SSR) and carbonate rock, containing kerogen in different quantities, it has been established that the products formed considerably differ in yield and composition from those of kerogen thermal decomposition of the same shale in the presence of native, preferably aluminosilicate mineral matter. The carbonate additive causes a shift of oil formation processes towards a region of higher temperatures (unlike aluminosilicates which shift them to a region of lower temperatures) and leads to an increase in oil yield per organic matter, mainly on account of condensed aromatic hydrocarbons and heteroatomic compounds. Thus, with increasing organic content in a model mixture from 8 to 60% the semicoking oil yield increases from 2.4 to 9.8%, that of condensed aromatic hydrocarbons from 0.5 to 4.5% and neutral heteroatomic compounds from 1.2 to 3.2% per organic part. The amount of carbonate rock in the initial mixture affects volatile product yield less than that of clay matter. It is supposed that mainly due to its adsorptive effect, the carbonate mineral matter leads to a decrease in oil yield, adsorbing the more polar part of oil and thus giving rise to secondary decomposition reactions. In the case of aluminosilicate mineral matter, in addition to the adsorption factor, its catalytic capability of accelerating hydrogen redistribution between volatile products and non-volatile residue seems to be important, favouring oil formation (at a certain clay matter content in the mixture the oil yield amounts to 19% per dictyonema shale organic matter). Thus, the yield and composition of semicoking products of shales containing similar kerogen and mineral matter with a different carbonate to aluminosilicate material ratio may be considerably different.

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,  
Institute of Chemistry  
Tallinn*