

К. Э. УРОВ, В. В. ВЫСОЦКАЯ

**ВЛИЯНИЕ ГЛИНИСТОЙ ПОРОДЫ НА ВЫХОД И СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПОЛУКОКСОВАНИЯ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА**

Изучение воздействия минеральной части горючих сланцев на выход и состав продуктов их термического разложения [1—3] завершает серия опытов с модельными смесями флотационного концентрата кукурсита и глинистых остатков обогащения диктионемового сланца. Их цель — установить степень влияния природного алюмосиликатного материала на термическое превращение керогена сланца-кукурсита. Характеристика сланца-кукурсита, %:  $W^a$  1,4,  $A^d$  9,4,  $(CO_2)_M^d$  0,2. Характеристика глинистых остатков обогащения диктионемового сланца, %:  $W^a$  1,0,  $A^d$  94,0,  $(CO_2)_M^d$  отсутствует; химический состав, %:  $SiO_2$  65,0,  $Al_2O_3$  16,4,  $K_2O$  4,7,  $Fe_2O_3$  3,4,  $MgO$  1,2,  $TiO_2$  1,1,  $FeO$  1,0,  $CaO$  0,9,  $SO_3$  0,6,  $FeS_2$  0,4,  $Na_2O$  0,3.

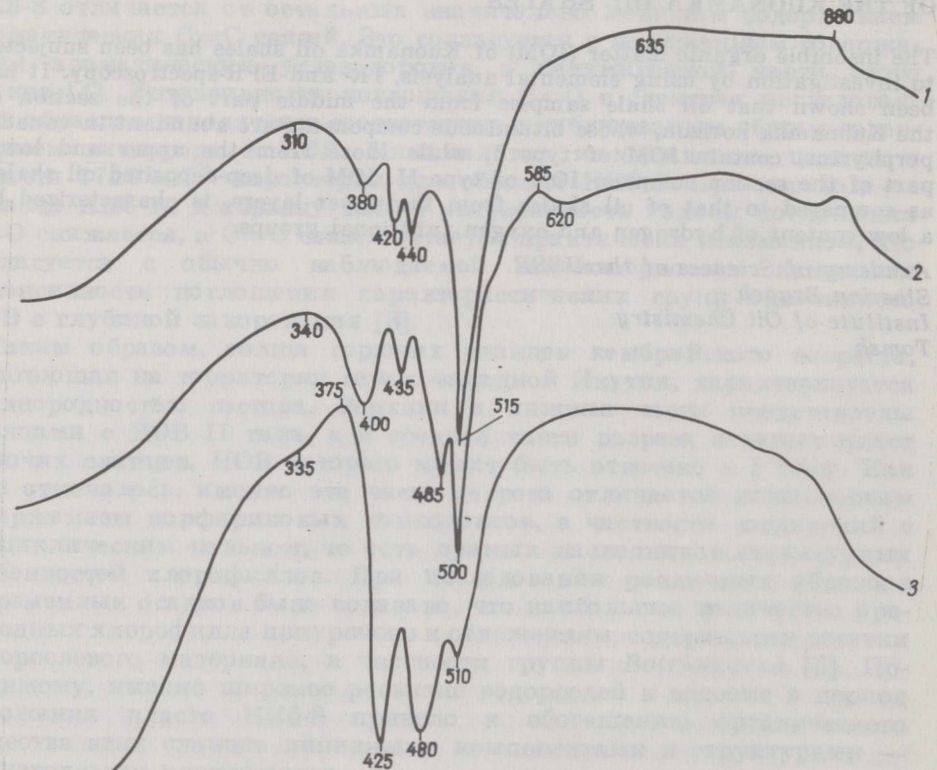


Рис. 1  
Кривые ДТА смесей концентрата сланца-кукурсита и глинистых остатков обогащения диктионемового сланца.  $A^d$ , %: 1 — 29,5, 2 — 37,7, 3 — 64,8

Термографический анализ смесей проводили на дериватографе Q-1500 в платиновых тиглях с крышками в токе воздуха, скорость нагрева 10 °С/мин (навеска 0,2—0,3 г), полукоксование — в алюминиевой реторте с электрообогревом, режим нагрева по ГОСТ 3168-66. Газообразные продукты термолiza анализировали газохроматографически на колонках с молекулярными ситами СаА, сепароном и 15 % сквалана на хроматоне-N-AW. Обесфеноленные 10 %-ным водным раствором КОН смолы полукоксования разделяли на концентраты групповых компонентов методом тонкослойной хроматографии на силикагеле (элюент — *n*-гексан). Тонкослойные фракции анализировали газохроматографически на аппарате «Хром-4» в условиях программирования температуры (5 °С/мин) на колонках различной полярности (3 % Е-301 на инертоне-AW-HMDS, колонка 4 м×3 мм; 8 % ПЭГ 40 М на хроматоне-N-AW-HMDS, колонка 6 м×3 мм).

По рис. 1 видно, что увеличение содержания минеральных веществ приводит к сдвигам пиков на кривых ДТА исследованных смесей: первый экзотермический максимум (начальная фаза термического преобразования керогена) и первый крупный эндотермический экстремум перемещаются в области более высоких температур — соответственно от 310 к 340—375 °С и от 380 к 425 °С. Отметим, что кривые ДТГ этих же смесей различаются меньше, во всех случаях максимальная скорость выделения летучих веществ отмечается при температуре 450—455 °С.

Таблица 1

**Характеристика исходных смесей и выход продуктов полукоксования, %**

Показатель	Образец					
	1	2	3	4	5	6
Влага аналитическая $W^a$	1,1	1,0	1,0	1,0	1,3	1,4
Зольность $A^d$	89,1	78,8	55,7	33,6	18,4	9,4
Углекислота карбонатов $(CO_2)_M^d$	0	0	0,1	0,2	0,2	0,2
Условная органическая масса $(100 - A^d - (CO_2)_M^d)$	10,9	21,2	44,2	66,2	81,4	90,4
Выход продуктов полукоксования на сухую смесь:						
Смола	1,8	8,4	21,3	35,2	48,2	52,2
Вода разложения	2,5	3,0	6,1	6,0	4,3	4,6
Полукокс	94,1	84,7	66,4	42,7	30,5	18,0
Газ + потери (по разности)	1,6	3,9	6,2	16,1	17,0	25,2

Чем выше содержание минеральной части в модельной смеси, тем ниже выход смолы полукоксования и выше — полукокса и газообразных продуктов в расчете на органическое вещество (табл. 1; рис. 2). Это согласуется с представлением о том, что часть смолы адсорбируется на поверхности твердого остатка, где происходит ее вторичный крекинг с образованием дополнительного количества несмоляных продуктов. При этом, указанные процессы тем интенсивнее, чем выше содержание минеральных веществ в исходном сланце. Выход газообразных продуктов\* понижается с уменьшением содержания керогена в смеси. Систематических изменений в составе газа полукоксования (табл. 2) и выходе отдельных его компонентов в расчете на кероген в зависимости от состава исходной смеси не обнаружено.

\* Определяли по разности, в сумме с потерями.

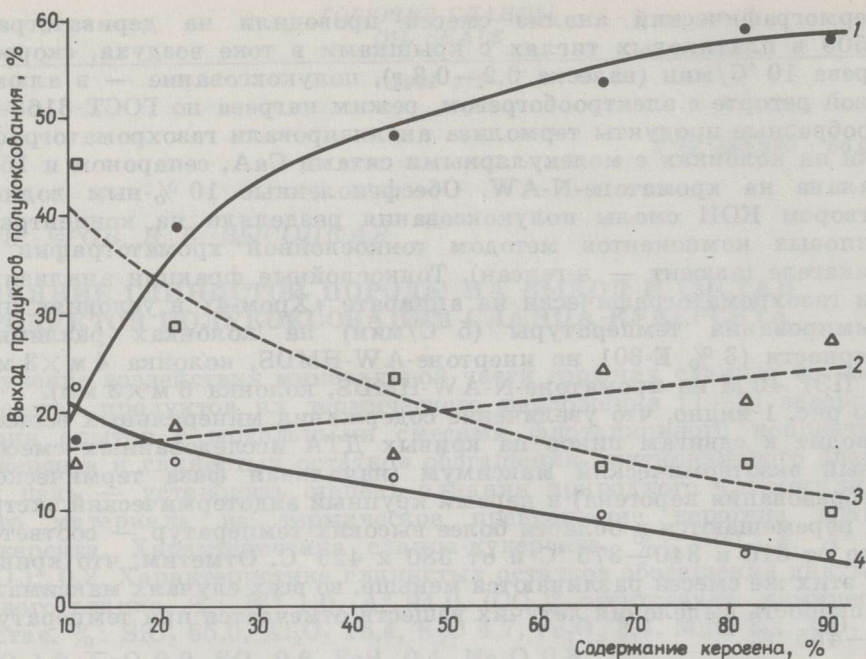


Рис. 2

Зависимость выхода продуктов полукоксования (в пересчете на кероген) от содержания керогена в модельной смеси: 1 — смолы, 2 — газ, 3 — полукокс, 4 — пирогенетическая вода

Оказалось также, что влияние глинистого минерального материала на выход продуктов разложения сильнее, чем воздействие карбонатной породы на термическое разложение кукурсита, охарактеризованное в [3]. Так, если содержание карбонатной породы в смеси с концентратом кукурсита повышается с 15 до 87 %, выход смолы в расчете на кероген снижается с 57 до 46 %, то есть на 11 %, а если содержание глинистой породы возрастает с 10 до 91 % — уменьшается с 58 до 17 %, то есть на 41 %. Зависимость выхода продуктов полукоксования диктионемового сланца от содержания в нем нативного минерального вещества [1] весьма ярко выражена (выход смолы на условную органическую массу меняется почти в 10 раз) и ее графическое представление имеет достаточно сложный вид. Для смесей концентрата кукурсита с этим же минеральным материалом, наоборот, указанная зависимость монотонная и менее значительная (рис. 2). Следовательно, степень воздействия содержащихся в горючих сланцах минеральных веществ на распределение керогена между продук-

Таблица 2

Состав газов полукоксования

Образец	Содержание, объемная доля, %											
	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	29,2	10,6	0,8	25,6	17,8	6,3	3,2	2,1	2,7	0,6	1,1	—
2	31,7	9,0	4,2	14,4	13,5	9,8	5,9	3,5	3,9	1,8	1,6	0,7
3	34,6	9,7	8,4	10,0	11,8	9,2	2,4	3,9	3,9	2,3	1,8	2,0
4	35,0	7,0	12,4	8,9	6,9	11,6	2,5	4,7	4,5	2,8	2,2	2,5
5	24,3	6,0	5,4	28,8	11,6	9,2	5,3	3,5	3,0	1,7	1,2	—
6	29,7	8,0	13,8	5,7	15,8	10,3	5,2	4,7	4,2	1,3	1,3	—

тами полукоксования определяется не только количеством и составом минерального компонента, но и свойствами органической составляющей каустобиолита. Известную роль в данном случае, по-видимому, играют относительно крупный размер агрегатов керогена в кукурсите, а также низкая степень ассоциированности органического и минерального веществ, вследствие чего начальная фаза термических превращений керогена (например, битуминизация) успевает завершиться до начала активного взаимодействия с минеральной частью сланца.

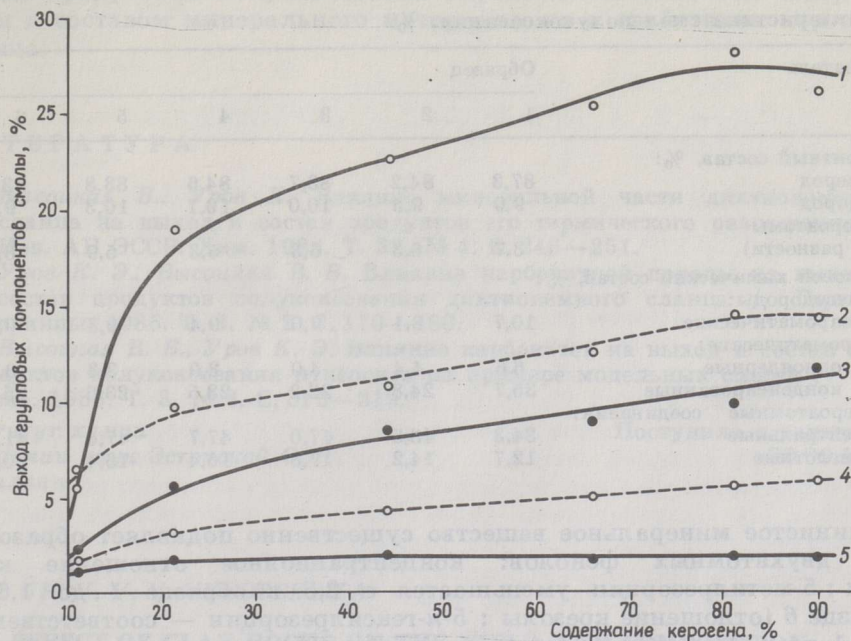


Рис. 3

Зависимость выхода групповых компонентов смолы полукоксования (в пересчете на кероген) от содержания керогена в модельной смеси: 1 — нейтральные гетероароматные соединения, 2 — конденсированные ароматические углеводороды, 3 — фенолы, 4 — неароматические углеводороды, 5 — одноядерные ароматические углеводороды

От содержания минеральных веществ в исходной смеси зависят как выход, так и состав образующейся при полукоксовании смолы (табл. 3). С возрастанием содержания глинистой породы в сырье выход всех групповых компонентов смолы в расчете на кероген снижается (рис. 3), особенно быстро падает выход гетероароматных соединений и конденсированных ароматических углеводородов — более полярных соединений, преимущественно удерживаемых минеральной частью.

Как установлено и в предыдущих аналогичных сериях опытов [1—3], качественный состав смол почти не меняется в отличие от количественных соотношений некоторых входящих в него компонентов. Например, с повышением содержания органического вещества в смеси величина концентрационного отношения *n*-алкены : *n*-алканы возрастает\* с 0,58 в образце 1 до 0,90 в образце 6. Известно, что алюмосиликаты способствуют перераспределению водорода (расщеп-

\* Преимущественно за счет  $\alpha$ -олефинов (концентрационное отношение *n*-1-алкенов к *n*-алканам с иным расположением двойной связи возрастает при этом с 1,7 в образце 1 до 2,5 в образце 6).

лению с переносом водорода), вследствие чего отщепляющиеся от макромолекулы керогена осколки относительно насыщены. Достоверной корреляции между коэффициентом нечетности *n*-алканов (1,09—1,22) и содержанием в исходной смеси минеральных веществ не установлено; то же относится к соотношению «легких» и «тяжелых» алканов, хотя концентрационное отношение *n*-алканов ( $C_{13}$ — $C_{17}$ ) : ( $C_{18}$ — $C_{22}$ ) колеблется в пределах 4,0—7,0.

Таблица 3

Характеристика смол полукоксования, %

Показатель	Образец					
	1	2	3	4	5	6
Элементный состав, %:						
Углерод	87,3	84,2	83,7	84,6	83,8	83,2
Водород	9,0	9,5	10,0	10,1	10,3	9,9
Гетероатомы (по разности)	3,7	6,3	6,3	5,3	5,9	6,9
Групповой химический состав, %:						
Углеводороды:						
неароматические	10,7	8,1	9,0	9,4	9,3	9,8
ароматические:						
однядерные	6,6	4,4	4,0	3,0	3,3	3,2
конденсированные	35,7	24,8	22,2	23,5	23,6	25,0
Гетероатомные соединения:						
нейтральные	34,3	48,5	47,0	47,7	47,4	41,4
кислотные	12,7	14,2	17,8	16,4	16,4	20,6

Глинистое минеральное вещество существенно подавляет образование двухатомных фенолов: концентрационное отношение крезолы : 5-метилрезорцин уменьшается с 2,5 в образце 1 до 1,6 в образце 6 (отношение крезолы : 5-*n*-гексилрезорцин — соответственно с 13,1 до 2,6); состав самих двухатомных фенолов при этом облегчается: отношение 5-метилрезорцин : 5-*n*-гексилрезорцин уменьшается с 5,2 в образце 1 до 1,6 в образце 6. По мере возрастания концентрации минеральных веществ в исходной смеси облегчается также состав конденсированных ароматических углеводородов: концентрационное отношение 2-метилнафталин : флуорен монотонно снижается с 1,97 в образце 1 до 0,73 в образце 6. Обилие минеральных веществ тормозит также формирование высших алкилпроизводных бензола. Так, если в смоле из образца 1 максимальная концентрация алкилпроизводных бензола  $C_{12}$ , то в смоле из образцов 5 и 6 преобладают  $C_{15}$ . То же присуще содержащимся в смоле алифатическим кетонам нормального строения — с увеличением количества породной добавки их состав облегчается.

Перечисленные изменения в индивидуальном химическом составе смолы полукоксования, в свою очередь, указывают на то, что в присутствии большого количества минеральных веществ создаются благоприятные условия для развития вторичных процессов деструкции.

### Заключение

Глинистый минеральный материал сильнее влияет на выход и состав продуктов термического разложения керогена кукуерсита, чем его нативное карбонатное минеральное вещество [3]. Так, если с повышением содержания карбонатной породы в смеси с концентратом кукуерсита с 15 до 85 % выход смолы снижается на 11 % в расчете на кероген, то при аналогичном повышении содержания глинистого

минерального материала выход смолы снижается примерно на 30 % в расчете на кероген, что составляет около половины ее потенциального выхода (см. рис. 2).

В целом, и карбонатный [3], и глинистый минеральный материал воздействует на термическое разложение керогена сланца-кукерсита слабее, чем на термическое разложения органического вещества диктионемового сланца [1, 2]. Следовательно, степень влияния минеральной части сланцев на распределение их органического вещества между продуктами полукоксования определяется не только содержанием и составом минерального материала, но и свойствами керогена сланца.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Высоцкая В., Уров К.* Влияние минеральной части диктионемового сланца на выход и состав продуктов его термического разложения // Изв. АН ЭССР. Хим. 1983. Т. 32. № 4. С. 246—251.
2. *Уров К. Э., Высоцкая В. В.* Влияние карбонатной породы на выход и состав продуктов полукоксования диктионемового сланца // Горючие сланцы. 1985. Т. 2. № 2. С. 170—180.
3. *Высоцкая В. В., Уров К. Э.* Влияние карбонатов на выход и состав продуктов полукоксования кукерсита на примере модельных смесей // Там же. 1986. Т. 3. № 3. С. 313—319.

*Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР  
г. Таллин*

Поступила в редакцию  
30.09.1986

*К. Е. UROV, V. V. VYSOTSKAYA*

## THE EFFECT OF CLAY ROCKS ON THE YIELD AND COMPOSITION OF KUKERSITE SEMICOKING PRODUCTS

A series of experiments has been carried out on semicoking of the mixtures of Estonian kukersite concentrate and clay enrichment residues of dictyonema shale (characteristics, %: A<sup>d</sup> 94.0, SiO<sub>2</sub> 65.0, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.6, K<sub>2</sub>O 4.7). The yield of semicoking products has been determined and their composition investigated.

With increasing mineral addition in the initial mixture the primary stage of kerogen thermal decomposition is shifted to the higher temperature region (Fig. 1). The semicoking oil yield (on kerogen basis) decreases, while that of pyrogenic water and semicoke increases (Fig. 2). The decrease in the yield of relatively polar heteroatomic compounds is especially significant (Fig. 3) that is in agreement with the knowledge of adsorption of part of oil on the surface of solid residue and its subsequent thermal decomposition accompanied by the formation of additional quantities of semicoke.

As compared to the carbonate mineral matter, the clay mineral matter has a more considerable effect on the yield and composition of kukersite semicoking products. Thus, if the carbonate rock content in the mixture with kukersite concentrate increases from 15 to 85 %, the oil yield decreases to 11 % (on kerogen basis), but in the presence of clays under the same conditions to 30 %, i. e. is twice as the potential yield.

On the whole, both the clay and carbonate mineral matter influence the thermal decomposition of kukersite kerogen to a lesser extent than that of dictyonema shale organic matter. From this it may be concluded that the degree of influence of oil shale mineral matter on the yield and composition of thermal decomposition products of organic matter is determined not only by the content and composition of mineral components, but also by the properties of kerogen.

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