

Р. Э. ВЕСКИ, Л. Я. ПОБУЛЬ, С. М. СИДОРОВА,
Х. А. ТААЛ

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ СЫСОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КОМИ АССР

7. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА СЛАНЦА

Сысольский сланценосный район Вычегодского сланценосного бассейна Тимано-Волжской сланценосной провинции начинается всего в 40 км южнее столицы Коми АССР Сыктывкара и благодаря такому удобному расположению планомерно изучается начиная с 1978 г. [1]. Наиболее подробно исследованы горючие сланцы Поингской площади, запасы которых, по предварительным данным, оцениваются в 3,5 млрд. т при коэффициенте достоверности 0,8 [2]. Средний выход смолы на сланец составляет 7—8% [2, 3], или около 27—28% от органического вещества (ОВ) сланца. Эти сланцы классифицируются как сапропелево-гумусовые, среднесернистые, технологические, смоляные, алюмосиликатные [3]. От смолы других сернистых сланцев смола полукоксования описываемого сланца отличается относительно высоким содержанием алифатических углеводородов: при выходе смолы 29,2% от ОВ концентрата последняя содержит 21,5% алифатических углеводородов [4], то есть 6,3% от ОВ концентрата. В технологической смоле полукоксования сысольского горючего сланца парафинов и олефинов примерно наполовину меньше, чем в лабораторной [4]. Данные, полученные при каталитической гидрогенизации этого сланца свидетельствуют о гораздо большей роли алифатических структур в его ОВ [5]. Однако сведений об ароматических структурных единицах ОВ этого горючего сланца пока нет. В настоящей работе, которая продолжает серию исследований верхнеюрских сысольских горючих сланцев, проведенных в Институте химии АН ЭССР [3—7 и др.], характеризуются ароматические структуры, полученные при анализе продуктов окислительной деструкции.

Дериватографическая характеристика сысольского горючего сланца

Исследована средняя проба сысольских горючих сланцев Поингской площади, обогащенная концентрированными хлористоводородной и фтористоводородной кислотами (УГМ 70,9%, С 63,6, Н 7,2, N 1,7, S 6,5, О 21,0%; Н/С 1,35) [6]. Пробы исходного и дебитумоидированного сысольского горючего сланца и концентрата его ОВ (последнее — исходное сырье для окисления), а также остатки окисления (рис. 1) анализировали на дериватографе OD-102, Q-1000 (Венгрия). При анализе применяли открытые микротигли; каждая навеска содержала в среднем 13 мг ОВ. Анализы проводили в токе воздуха — 200 мл/мин.

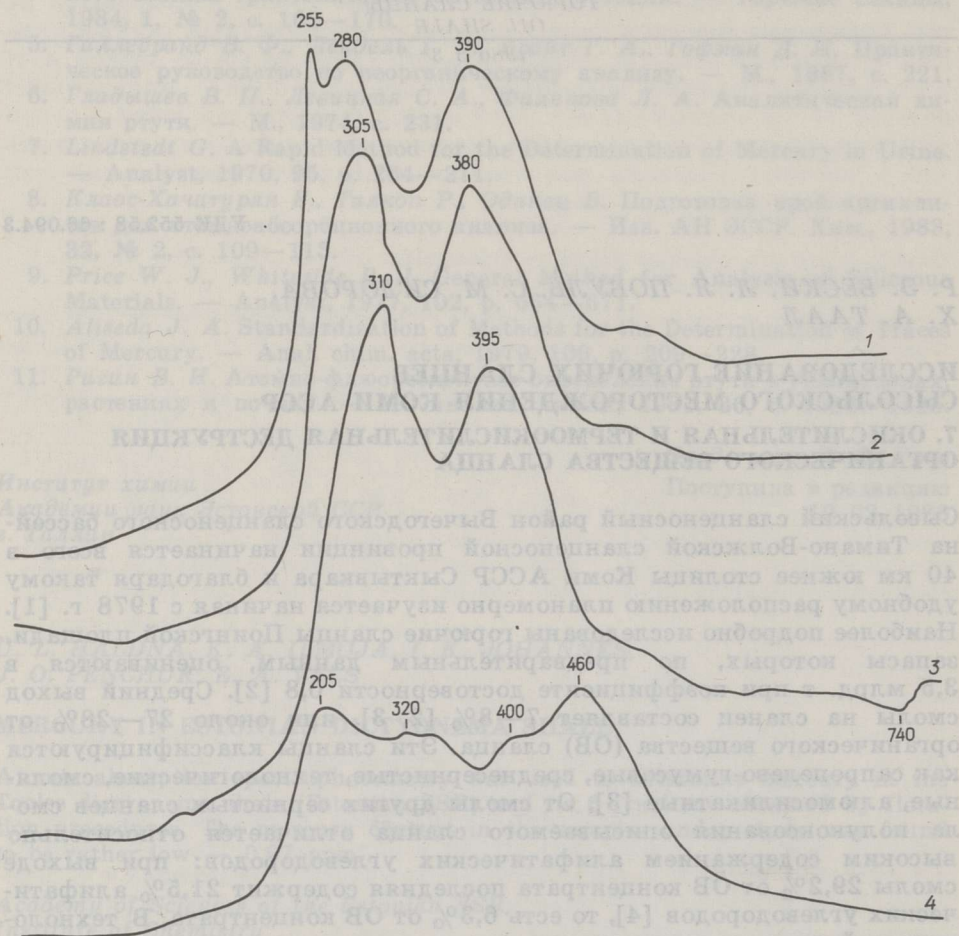


Рис. 1
Кривые ДТА сырьевых горючих сланцев: 1 — концентрат ОВ (73,7%), 2 — дебитумоидированный и декарбонизованный сланец (ОВ 31,1%), 3 — исходный сланец (ОВ 27,8, $(CO_2)_M^d$ 6,7%), 4 — остатки после 2-месячного азотнокислотного окисления (ОВ 25,9%)

Окисление азотной кислотой при комнатной температуре

Концентрат ОВ сырьевых горючих сланцев (2,7 г) перемешивали в колбе при охлаждении с 20 мл 70% HNO_3 и выдерживали, периодически помешивая, в течение 1 или 2 мес. Последнюю неделю окисление проводили в фарфоровой чашке, из которой испарялась непрореагировавшая азотная кислота. Оставшиеся продукты реакции смешивали с 30 мл дистиллированной воды и экстрагировали в делительной воронке сначала трехкратно 30 мл гексана, затем таким же количеством эфира. Оставшуюся суспензию высушивали на воздухе и экстрагировали эфиром в аппарате Сокслета в течение недели. Эфирные экстракты объединяли. Остаток экстрагирования отстаивали неделю с ацетоном, фильтровали и промывали. Как гексановые, так и эфирные экстракты до метилирования диазометаном высушивали безводным Na_2SO_4 . Для анализа состава кислот и определения выхода экстрагируемых веществ брали отмеренные количества экстрактов. Мети-

**Выход продуктов азотнокислотного и перманганатного окисления
от исходного органического вещества (ОВ) сланца, %**

Условия окисления	Навеска ОВ сланца, г	Экстракт			ОВ в остатке экстрагирования	Всего ОВ	Выход органических кислот			
		Гексановый	Эфирный	Ацетоновый			МКК	ДКК	БКК	Суммарно
HNO ₃ , 1 мес	1,93	0,8	59,6	62,2	12,4	135,0	0,4	2,7	Следы	3,1
HNO ₃ , 2 мес	1,92	0,8	64,9	46,9	12,6	124,4	0,4	7,1	Следы	7,5
KMnO ₄ , 25°C	2,2	0,7	36,7	29,6	Нет	67,0	0,5	7,6	1,0	9,1
KMnO ₄ , 95°C	3,5	0,3	9,8	5,7	Нет	15,8	Следы	1,0	1,8	2,8

лированные экстракты анализировали на хроматографе «Хром-4»: программирование температуры 6°C/мин, газ-носитель — гелий; колонки: первая — 4% Е 301 на хроматоне N-AW-HMDS, 0,20—0,25 мм, длина 4,75 м, диаметр 3,0 мм; вторая — 5% AL на инертном AW, 0,20—0,25 мм, длина 2,5 м, диаметр 3,0 мм.

Выход ОВ в остатке экстрагирования (около 12% — табл. 1) и высокий выход суммарных продуктов окисления (124 и 135%) указы-

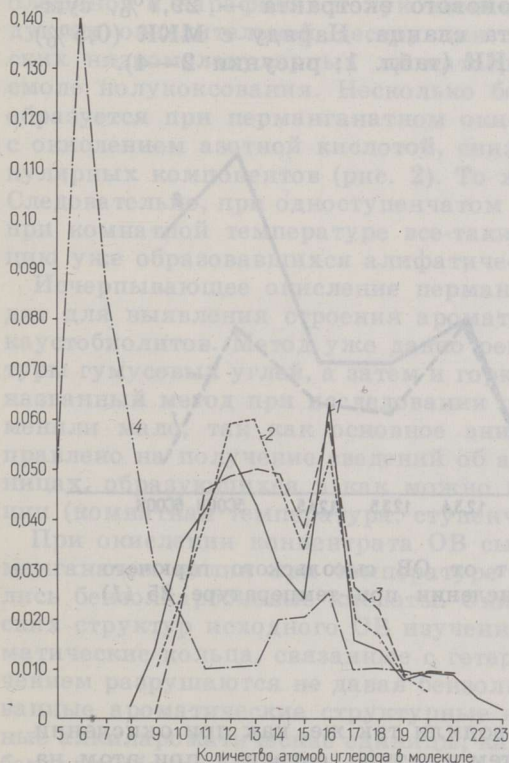


Рис. 2
Выход монокарбоновых кислот:
1—3 — азотнокислотное окисление (1 — 1 мес, 2 — 2 мес, 3 — 3 мес), 4 — перманганатное при комнатной температуре окисление — от ОВ концентрата сырьесольского горячего сланца

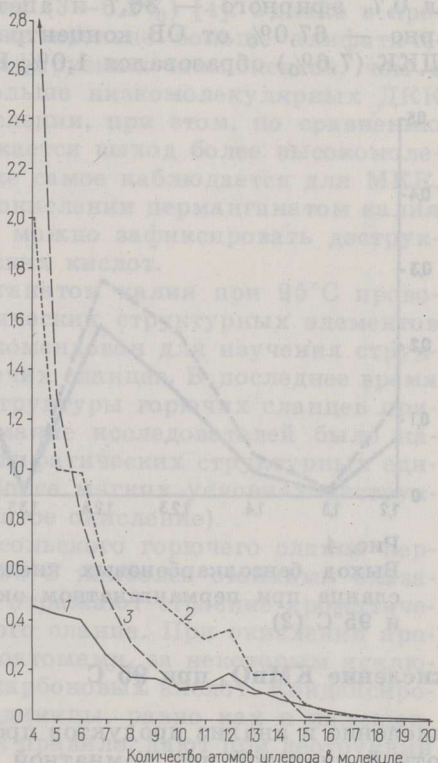


Рис. 3
Выход дикарбоновых кислот:
1—2 — азотнокислотное окисление (1 — 1 мес, 2 — 3 мес), 3 — перманганатное при комнатной температуре окисление — от ОВ концентрата сырьесольского горячего сланца

вают, что условия окисления азотной кислотой являются мягкими. Ход термоокислительной деструкции остатка окисления отличается большей протяженностью максимумов экзоэффектов (рис. 1) по сравнению с таковыми для исходного горючего сланца. Наибольший выход органических кислот был получен после окисления концентрата ОВ в течение 2 мес. Выход монокарбоновых кислот (МКК) составил 0,4, дикарбоновых (ДКК) — 7,1% от ОВ концентрата сланца (табл. 1; рисунки 2 и 3). Бензолкарбоновые кислоты (БКК) идентифицированы в следовых количествах.

Окисление KMnO_4 при комнатной температуре

Окисление концентрата сысолевского сланца перманганатом калия в щелочной среде проводили в колбе при постоянном перемешивании. Концентрация едкого кали 1%. Перманганат калия прибавляли небольшими порциями до тех пор, пока для исчезновения окраски от последней порции не потребовалось больше одного дня. Окисление длилось около 18 ч, общий расход окислителя — 7,3 г на 1 г ОВ концентрата. При этом практически все ОВ концентрата окислилось. Образовавшуюся при окислении MnO_2 удаляли фильтрованием. Полученный щелочной раствор упаривали на воздухе. Остаток подкисляли HCl и экстрагировали гексаном, эфиром и ацетоном, как в случае окисления азотной кислотой. Выход гексанового экстракта составил 0,7, эфирного — 36,7 и ацетонового экстракта — 29,7%, суммарно — 67,0% от ОВ концентрата сланца. Наряду с МКК (0,5%) и ДКК (7,6%) образовался 1,0% БКК (табл. 1; рисунки 2—4).

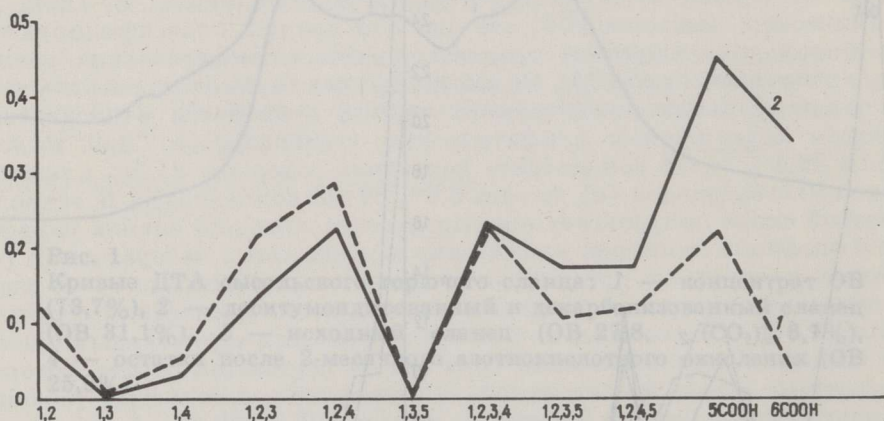


Рис. 4
Выход бензолкарбоновых кислот от ОВ сысолевского горючего сланца при перманганатном окислении при температуре 25 (1) и 95°C (2)

Окисление KMnO_4 при 95°C

Окисление и анализ продуктов проводили так же, как при окислении азотной кислотой при комнатной температуре, согревая при этом на горячей водяной бане. Практически все ОВ сланца окислялось в течение 13 ч. Общий расход окислителя — 13,7 г на 1 г ОВ, то есть гораздо больше, чем при комнатной температуре, поскольку разлагались образовавшиеся продукты деструкции. Наиболее стойкими в выбранных относительно жестких условиях окисления оказались БКК, выход — 1,8% от ОВ концентрата сланца (табл. 1; рис. 4). ДКК были представлены практически одной янтарной кислотой, еще не успевшей полностью разрушиться под действием окислителя.

По морфологии кривые ДТА (рис. 1) исходного и дебитумоидированного горючего сланца различаются незначительно. Так как дебитумоидированный сланец освобожден от карбонатов, максимум эндоэффекта от карбонатов при 740°C наблюдается только для исходного горючего сланца.

Несколько иная, чем для исходного сланца, морфология кривых ДТА концентрата ОВ сысольского горючего сланца — исходного сырья для окисления. Для концентрата ОВ сланца экзоэффекты появляются раньше ($255\text{—}280$ вместо $305\text{—}310^{\circ}\text{C}$ — рис. 1). В концентрате ОВ больше, чем в сланце, — этим и можно объяснить относительную легкость термоокислительной деструкции. Не исключено, однако, и модифицирующее действие хлористоводородной и фтористоводородной кислот, применяемых при получении концентрата. Цифровые данные о содержании ОВ и $(\text{CO}_2)_{\text{M}}$ полученные при дериватографическом анализе (указаны на рис. 1) близки или совпадают с результатами технического анализа [6].

Данные, полученные при окислительной деструкции концентрата ОВ сысольского горючего сланца в мягких условиях деструкции (комнатные температуры), свидетельствуют о том, что выход алифатических кислот (максимум $8,1\%$) в общих чертах сопоставим с выходом олефинов и парафинов полукоксования ($3\text{—}6,2\%$) [4]. Однако в продуктах окислительной деструкции значительно больше алифатических низкомолекулярных хроматографируемых компонентов, чем в смоле полукоксования. Несколькo больше низкомолекулярных ДКК образуется при перманганатном окислении, при этом, по сравнению с окислением азотной кислотой, снижается выход более высокомолекулярных компонентов (рис. 2). То же самое наблюдается для МКК. Следовательно, при одноступенчатом окислении перманганатом калия при комнатной температуре все-таки можно зафиксировать деструкцию уже образовавшихся алифатических кислот.

Исчерпывающее окисление перманганатом калия при 95°C проводят для выявления строения ароматических структурных элементов каустобиолитов. Метод уже давно рекомендован для изучения структуры гумусовых углей, а затем и горючих сланцев. В последнее время названный метод при исследовании структуры горючих сланцев применяли мало, так как основное внимание исследователей было направлено на получение сведений об алифатических структурных единицах, образующихся в как можно более мягких условиях деструкции (комнатная температура, ступенчатое окисление).

При окислении концентрата ОВ сысольского горючего сланца перманганатом калия при температуре 95°C наиболее стойкими оказались бензолкарбоновые кислоты. Они отражают строение ароматических структур исходного ОВ изученного сланца. При окислении ароматические кольца, связанные с гетероатомами, за некоторым исключением разрушаются не давая бензолкарбоновых кислот. Конденсированные ароматические структурные единицы, равно как и замещенные алкилароматические единицы, как правило, дают при деструкции бензолкарбоновые кислоты. Однако не все. Установлено, что ряд ароматических структур, в том числе конденсированных и замещенных, являются стойкими к окислителю [8]. По всей вероятности, многоосновные БКК образуются преимущественно из конденсированных структурных единиц. В связи с этим заметим, что гексаэтилбензол при окислении HNO_3 и KMnO_4 в щелочной среде является лабильным, полностью окисляясь до CO_2 и воды [9].

Выход многоосновных БКК из сысольских горючих сланцев максимален по сравнению с выходами их из различных горючих сланцев,

Выходы и состав (в скобках) бензолкарбоновых кислот, образовавшихся при окислительной деструкции различных горючих сланцев, %

Кислота	Положение карбоильных групп	Сланец					Сысольский
		Диктионовый, по данным [10]	Каширский, по данным [11]	Чаганский, по данным [12]	Кендерлыкский, по данным [13]		
Бензойная	1-	0,33 (35)	1,16 (62)	0,94 (41)	0,01 (2)	Следы	(-)
Ортофталевая	1,2-	0,10 (11)	0,31 (17)	0,55 (15)	0,10 (14)	0,08 (4)	(4)
Изофталевая	1,3-	0,06 (7)	0,12 (6)	0,25 (11)	0,02 (3)	Следы	(-)
Терфталевая	1,4-	0,07 (7)	0,14 (7)	0,32 (14)	0,07 (10)	0,03 (2)	(2)
Гемимеллитовая	1,2,3-	0,12 (12)	0,07 (4)	0,19 (8)	0,16 (23)	0,14 (8)	(8)
Тримеллитовая	1,2,4-	0,05 (5)	Следы (-)	0,02 (1)	0,15 (21)	0,22 (12)	(12)
Тримезиновая	1,3,5-	0,08 (9)	0,03 (2)	0,09 (4)	0,08 (12)	Следы (-)	(-)
Меллофановая	1,2,3,4-	0,06 (7)	Следы (-)	0,05 (2)	0,03 (3)	0,23 (13)	(13)
Пиромеллитовая	1,2,4,5-	0,05 (5)	0,01 (1)	0,07 (3)	0,03 (4)	0,17 (9)	(9)
Пренитовая	1,2,3,5-	Не опр.	Не опр.	0,02	0,03 (4)	0,17 (9)	(9)
Бензолпента-карбоновая	1,2,3,4,5-	0,02 (2)	0,02 (1)	Следы (-)	0,02 (3)	0,45 (25)	(25)
Меллитовая	1,2,3,4,5,6-	Следы (-)	Следы (-)	Следы (-)	0,01 (1)	0,34 (18)	(18)
Всего		0,84 (100)	1,86 (100)	2,30 (100)	0,7 (100)	1,83 (100)	(100)

изученных ранее, в том числе сернистых (табл. 2). Следует указать, однако, что сведения о выходе БКК были получены нами раньше по продуктам азотнокислотного окисления горючих сланцев. Относительно высокий выход БКК (3,14% от ОВ сланца) был получен при окислении красаваского горючего сланца ступенчатым окислением щелочным перманганатом калия [14], зато выход бензолпентакарбонной и меллитовой кислот небольшой, как и в случае другого болгарского горючего сланца — сланца месторождения Боров Дол [15]. Бензолпентакарбонная и меллитовая кислоты отсутствуют в продуктах окислительной деструкции щелочерастворимых веществ, образующихся при разложении водорослей *Fucus vesiculosus* и *Laminaria digitata* [16]. Эти кислоты практически не содержатся в продуктах окислительной деструкции молодого морского керогена. При искусственном метаморфизме (410°C в течение 24 ч) выход бензолкарбонных кислот доходит до 1% от молодого керогена, при этом пентакарбонная кислота составляет менее половины процента от образовавшихся бензолкарбонных кислот [17].

Эти данные подтверждают отсутствие высококонденсированных ароматических структур, способных при окислении превращаться в многоосновные БКК, в молодом керогене и сапропелевых кислотах, а также в искусственно метаморфизованных горючих сланцах сапропелевого происхождения. Поэтому высокий выход многоосновных БКК, полученный в данной работе, наталкивает на мысль об участии в образовании ОВ сысольского горючего сланца материала высших растений, при этом имеется в виду низкая катагенетическая превращенность этого сланца, выявленная в предыдущих исследованиях [7].

Авторы выражают благодарность профессору И. Р. Клесменту за конструктивную критику.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зыгнер И. Я., Зинченко В. А. Ресурсы горючих сланцев Коми АССР. — В кн.: Тр. 9-й геол. конф. Коми АССР, 1982, т. 3, с. 46—51.
2. Ананьев В. Н., Илларионов В. А., Капитанов В. М. — Там же, с. 52—55.
3. Калимов Ю. И., Птушко А. И., Орел В. Г., Гусева А. К. Характеристика химического состава и свойства горючих сланцев Коми АССР. — Тр. / Коми филиал АН СССР, 1984, № 63, с. 111—118.
4. Салуште С. Я., Клесмент И. Р., Кягу К. Л. Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 3. Групповой состав смолы полукоксования. — Горючие сланцы, 1985, 2, № 4, с. 329—340.
5. Наппа Л. А., Клесмент И. Р., Винк Н. П., Луйк Х. Э. Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 6. Термическая деструкция в автоклаве. — Там же, 1986, 3, № 1, с. 1—12.
6. Бондарь Е. Б. Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 1. Общая характеристика сланцев. — Там же, 1985, 2, № 3, с. 246—253.
7. Бондарь Е. Б., Куузык М. Г. Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 2. Состав битумоидов. — Там же, 1986, 3, № 1, с. 13—22.
8. Randall R. B., Benger P. D., Grocock P. D. The alkaline permanganate oxidation of organic substances selected for their bearing upon the chemical constituent of coal. — Proc. Roy. Soc. London, 1938, A121, p. 432—452.
9. Yüttner B. Über die Oxydation von Koks in wäringen Phase zu Mellitsäure. — Brennstoff Chemie, 1961, N 10, S. 320—323.
10. Вески Р., Филимонова Н., Бондарь Е. и др. Исследование органического вещества диктионемового сланца окислением азотной кислотой. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 1, с. 32—39.

11. Вески Р. Э., Сидорова С. М., Бондарь Е. Б., Фомина А. С. Исследование органического вещества кашпирского сланца путем окисления азотной кислотой. — Химия тв. топлива, 1979, № 3, с. 151—157.
12. Вески Р. Э., Палу В. А., Бондарь Е. Б., Сидорова С. М. Исследование органического вещества горючего сланца Чаганского месторождения методом окислительной деструкции. — Там же, 1982, № 6, с. 96—102.
13. Вески Р. Э., Бондарь Е. Б., Сидорова С. М. Состав продуктов окисления азотной кислотой горючих сланцев. — Там же, 1984, № 2, с. 53—56.
14. Развигорова М. С., Будинова Т. К., Ангелова Г. К. О составе и структуре органического вещества горючих сланцев месторождения Красава. 3. Ступенчатое окисление концентрата органического вещества щелочным перманганатом калия. — Горючие сланцы, 1985, 2, № 2, с. 131—138.
15. Ангелова Г. К., Будинова Т. К., Развигорова М. С. Исчерпывающая окислительная деструкция горючих сланцев перманганатом калия в щелочной среде и исследование полученных продуктов. — Химия тв. топлива, 1982, № 3, с. 106—113.
16. Mendez J., Ogner G. Permanganate oxidation products of algal humic-like substances. — Chem. Geol., 1979, 27, p. 265—270.
17. Ishiwatari R., Machihara T. Structural changes of young kerogen during laboratory heating as revealed by alkaline potassium permanganate oxidation. — Geoch. Cosmoch. Acta, 1982, 46, N 5, p. 825—831.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию
14. 11. 1985

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

R. E. VESKI, L. J. POBUL, S. M. SIDOROVA,
H. A. TAAL

INVESTIGATION OF SYSOLA OIL SHALE (KOMI ASSR)

7. OXIDATIVE AND THERMOOXIDATIVE DESTRUCTION OF ORGANIC MATTER

Sysola oil shale (organic content 70.9%) from the Poinga territory was investigated. It was established that DTA curves (OD-102 derivatograph, Q-1000, open microcrucibles, in air stream) for the initial oil shale sample slightly differ from those for the shale concentrate (see Fig. 1). Under mild oxidative destruction conditions (70% HNO₃ and KMNO₄ in alkaline medium, at room temperature) max 8.1% of aliphatic mono- and dicarboxylic acids were formed with the prevalence of low molecular ones (Figs. 2 and 3, Table 1). Exhaustive oxidation of KMNO₄ at 95°C showed organic matter to contain destruction-resistant aromatic structures. Benzenecarboxylic acids yield was 1.8% on concentrated organic matter (Table 1). The content of polybasic benzenecarboxylic acids was much higher than in the other oil shales under study. The low catagenetic transformation degree of the shale suggests that humic matter may have taken part in its organic matter formation.

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