

В. В. ВЫСОЦКАЯ, К. Э. УРОВ

**ВЛИЯНИЕ КАРБОНАТОВ НА ВЫХОД И СОСТАВ
ПРОДУКТОВ ПОЛУКОКСОВАНИЯ КУКЕРСИТА
НА ПРИМЕРЕ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ**

Серию работ [1—4] о влиянии минеральных веществ на термическое преобразование органического вещества горючих сланцев продолжает исследование воздействия карбонатной породы на выход и состав продуктов полукоксования керогена кукерсита. Сводка имеющихся, частично разноречивых, данных о влиянии минеральной части кукерсита на его термическое разложение приведена в [3].

Таблица 1

Характеристика исходных материалов, %

Компонент модельной смеси	Показатель							
	W^i	A^i	$(CO_2)_M^d$	Условная органическая масса $100-A^d-(CO_2)_M^d$	C_t^i	H_t^i	S_t^i	N_t^i
Концентрат керогена кукерсита	1,2	14,4	0,2	85,4	63,4	8,1	1,7	0,3
Известняк породной прослойки	0,3	61,9	32,1	6,0	—	—	—	—

В качестве органической составляющей модельных смесей использовали флотационный концентрат кукерсита, неорганической — карбонатную породу прослойки Д/С пласта кукерсита (табл. 1). Содержание керогена в подвергавшихся полукоксованию искусственных смесей колебалось в пределах 12,7—85,4% (табл. 2).

Таблица 2

**Характеристика модельных смесей концентрата кукерсита
с карбонатной породой и выход из них
продуктов полукоксования, %**

Показатель	Образец				
	1	2	3	4	5
Характеристика исходной смеси:					
W^a	0,2	0,3	0,4	0,7	1,2
A^d	57,4	50,7	39,5	22,1	14,4
$(CO_2)_M^d$	29,9	23,1	16,1	7,4	0,2
Условная органическая масса $100-A^d-(CO_2)_M^d$	12,7	26,2	44,4	70,5	85,4
Выход продуктов полукоксования на сухой сланец:					
Смола	5,8	13,1	23,9	39,7	49,7
Вода разложения	0,8	1,7	3,1	5,4	6,1
Полукок	90,5	79,6	62,6	39,9	26,3
Газ и потери (по разности)	2,9	5,6	10,4	15,0	17,9

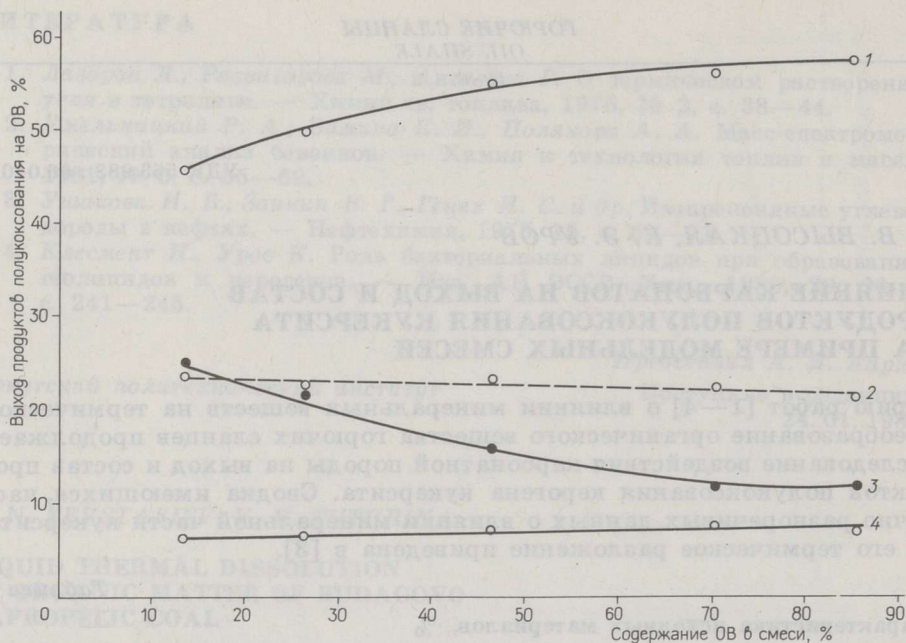


Рис. 1

Зависимость выхода продуктов полукоксования в расчете на кероген от его содержания в исходной смеси: 1 — смола, 2 — газ, 3 — полукокс, 4 — вода разложения

Полукоксование проводили в алюминиевой реторте с электрообогревом, режим нагрева по ГОСТу 3168-66. Полученные смолы обесфеноливали 10%-ным водным раствором гидроокиси калия; обесфеноленную смолу разделяли на групповые компоненты методом тонкослойной хроматографии на силикагеле Л (ЧССР), элюент — *n*-гексан. Тонкослойные фракции смолы анализировали газохроматографически на аппарате «Хром-4», применяя колонки различной полярности, газообразные продукты — на хроматографе ЛХМ-72 на колонках с се-

Таблица 3

Характеристика смол полукоксования

Показатель	Образец				
	1	2	3	4	5
Плотность ρ_4	0,9386	0,9043	0,9160	0,9161	0,9181
Коэффициент рефракции n_D^{20}	1,544	1,541	1,531	1,523	1,526
Элементный состав, %:					
С	83,4	84,1	84,1	83,7	84,0
Н	10,1	10,0	10,2	10,1	10,0
N	0,6	Следы	Следы	Следы	Следы
O+S (по разности)	5,9	5,9	5,7	6,2	6,0
Групповой химический состав, %:					
Углеводороды:					
неароматические	8,1	9,4	11,6	9,1	11,0
ароматические					
однотермические	3,9	3,9	4,3	3,4	3,1
конденсированные	23,2	25,8	26,4	23,1	22,1
Гетероатомные соединения:					
нейтральные	43,0	47,7	45,2	48,9	49,1
кислотные	21,8	13,2	12,5	15,5	14,7

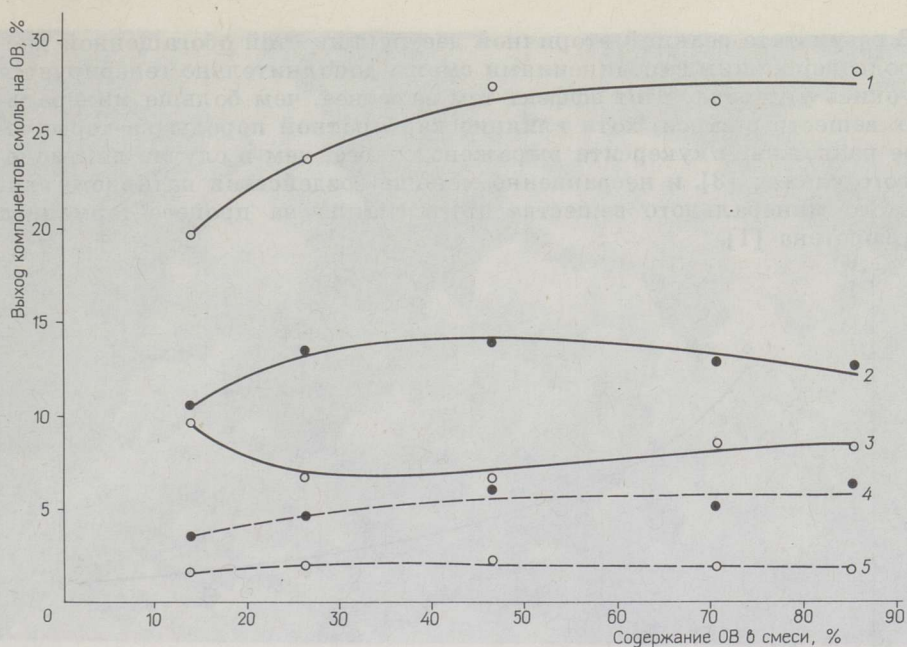


Рис. 2

Зависимость выхода групповых компонентов смолы в расчете на кероген от его содержания в исходной смеси: 1 — нейтральные гетероатомные соединения, 2 — конденсированные ароматические углеводороды, 3 — фенолы, 4 — неароматические углеводороды, 5 — одноядерные ароматические углеводороды

пароном и молекулярными ситами СаА. Снимки твердых остатков термической деструкции сланца были получены при помощи растрового электронного микроскопа TESLA-BS300.

Установлено, что чем больше обогащена исходная смесь органическим веществом, тем выше выход смолы в расчете на кероген и ниже выход полукокса, тогда как выход газообразных продуктов и воды разложения меняется мало (рис. 1). Одновременно смола обогащается гетероатомными соединениями, их выход на кероген возрастает (табл. 3; рис. 2), а выход двуокиси углерода на органическое вещество существенно уменьшается (табл. 4; рис. 3). В совокупности все это свидетельствует в пользу адсорбционного механизма действия карбонатного минерального вещества на термическое разложение керогена: часть первичной смолы, особенно ее полярные гетероатомные компоненты, удерживается на развитой поверхности твердого остатка разложения (рис. 4*) и позднее образует дополнительное количество полукокса.

* На фотографии (рис. 4) видна хлопьевидная структура полукокса.

Состав газов полукоксования

Таблица 4

Образец	Содержание, объемная доля, %											$\frac{C_n H_{2n+2}}{C_n H_{2n}}$
	CO ₂	CO	H ₂ S	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	
1	46,5	1,6	15,3	0,9	3,0	14,3	5,1	1,9	3,2	5,3	0,7	2,6
2	34,5	7,0	8,5	7,2	17,4	9,2	3,9	1,5	5,7	3,6	—	3,4
3	25,8	9,0	11,8	5,9	20,2	9,9	3,7	1,6	7,1	3,2	0,3	3,3
4	18,3	9,1	5,5	5,9	38,3	8,1	3,0	1,2	6,3	2,3	0,8	5,4
5	19,7	5,6	7,4	9,5	34,5	8,5	2,6	1,4	6,1	2,7	0,7	5,0

В результате реакций вторичной деструкции этой обогащенной кислородсодержащими соединениями смолы дополнительно генерируется двуокись углерода. Этот эффект тем заметнее, чем больше минеральных веществ в смеси, хотя влияние карбонатной породы на термическое разложение кукурсита выражено слабее, чем в случае диктионемового сланца [3], и несравненно меньше воздействия нативного глинистого минерального вещества этого сланца на процесс термоллиза его керогена [1].

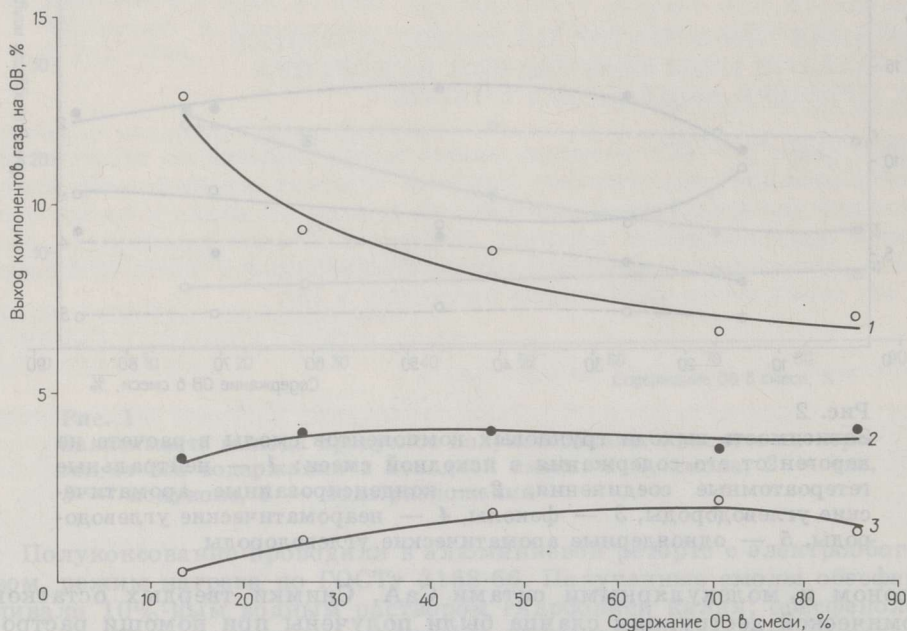


Рис. 3

Зависимость выхода гетероатомных компонентов газа полукуксования на кероген от его содержания в исходной смеси: 1 — двуокись углерода, 2 — сероводород, 3 — окись углерода

Увеличение доли карбонатного материала в смеси с керогеном кукурсита обуславливает и изменения в индивидуальном составе смолы. Так, концентрационное отношение n -алканов ($C_{13}-C_{17}$) : ($C_{18}-C_{24}$) возрастает с 3,11 в опыте 1 до 4,45 в опыте 5, то есть с обогащением модельной смеси керогеном удельная доля легких алканов, как и выход неароматических углеводородов на кероген (рис. 2), растет (это отмечалось и для диктионемового сланца [3]). Причина, очевидно, в том, что при обилии минеральных веществ адсорбирующиеся на их поверхности алкилзамещенные циклические соединения, которые при термической деструкции продуцируют легкие алканы, переходят в основном в полукукс, генерируя смолу в меньшей степени. С повышением содержания карбонатной породы в исходной смеси для полукуксования, монотонно (с 0,60 в опыте 5 до 1,49 в опыте 1) возрастает концентрационное отношение 5-метилрезорцин : 5- n -гексилрезорцин, то есть состав характерных для смолы полукуксования кукурсита двухатомных фенолов облегчается, хотя общий выход фенолов в расчете на кероген меняется мало (рис. 2). По-видимому, при более глубокоом крекинге адсорбированной твердым остатком смолы формируются преимущественно низшие алкилпроизводные резорцина.

Таким образом, карбонатное минеральное вещество кукурсита влияет на распределение органического вещества между продуктами полукуксования и на их состав, хотя это воздействие и слабее, чем

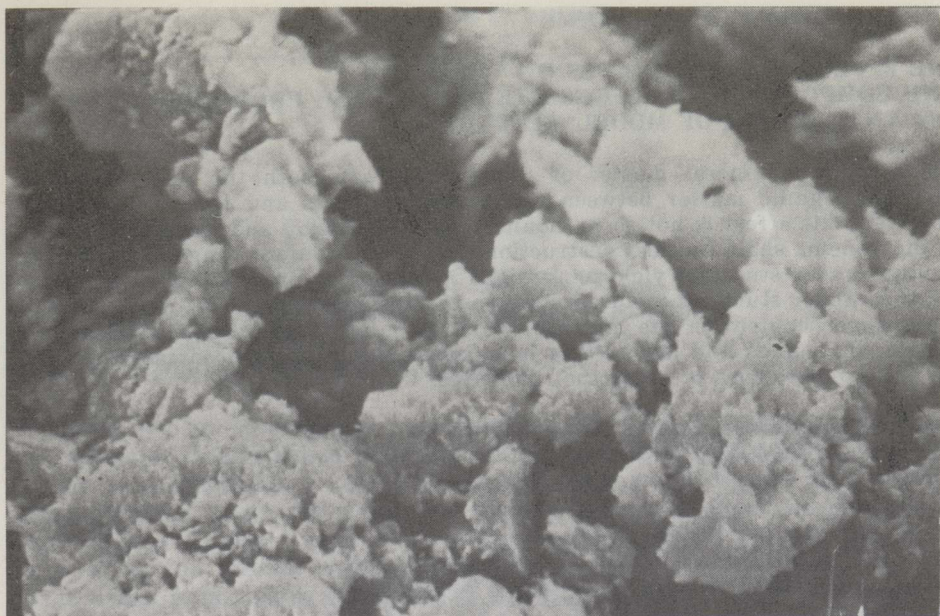


Рис. 4

Электронно-микроскопический снимок полукокса смеси 5 керогена кукурсита с карбонатной породой. $\times 8000$, масштаб 10 мм : 1,25 μ м

влияние как глинистого, так и карбонатного минерального материала на термическое разложение диктионемового сланца. Однако в исследованных пределах зольности исходных смесей выход смолы на кероген с повышением его содержания в смеси все же возрастает примерно на 25%; при этом смола обогащается нейтральными гетероатомными соединениями и низкокипящими алифатическими углеводородами, возрастает относительная концентрация высших алкилпроизводных резорцина.

ЛИТЕРАТУРА

1. *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.
2. *Высоцкая В., Уров К., Светозарский Е.* Полукоксование пластово-дифференцированных проб нижнеэоценового горючего сланца Узбекистана. — Там же, 1985, 34, № 1, с. 33—39.
3. *Уров К. Э., Высоцкая В. В.* Влияние карбонатной породы на выход и состав продуктов полукоксования диктионемового сланца. — Горючие сланцы, 1985, 2, № 2, с. 170—180.
4. *Высоцкая В. В., Уров К. Э., Горький Ю. И., Лукьянова З. К.* Влияние минерального субстрата на выход и состав продуктов полукоксования горючего сланца Туровского месторождения Белорусской ССР. — Там же, № 4, с. 409—416.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

Поступила в редакцию
27.05.1986

THE EFFECT OF CARBONATES ON THE YIELD AND COMPOSITION OF KUKERSITE SEMICOKING PRODUCTS (ON AN EXAMPLE OF MODEL MIXTURES)

The carbonate mineral matter of kukersite affects both the distribution of oil shale organic matter between semicoking products and their composition. However, this effect is not so pronounced as that of clay and carbonate matter on dictyonema shale thermal destruction. In the ash content range of the initial mixture under study oil yield on kerogen increases by about 25% with increasing kerogen content in the mixture, while oil is enriched with neutral heteroatomic compounds and low boiling hydrocarbons and the concentration of higher alkyl derivatives of resorcinol increases.

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