

Л. А. МЕЛЬНИКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО И МИНЕРАЛЬНОГО
ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ КОМИ АССР

Большие запасы горючих сланцев в Коми АССР [1] предполагают использование их в народном хозяйстве, в том числе и в качестве сырья для переработки. Поэтому в последнее время в Коми филиале АН СССР идет изучение химического состава, технологических свойств и продуктов переработки сланцев Сысольского, Яренгского и Ижемского сланцевых районов [2—4]. В данной работе обсуждаются результаты исследования представительных проб юрских сланцев Сысольского (поингский) и Ижемского (ижемский) районов. Эти сланцы относятся к одной технологической группе, а различаются в основном теплотой сгорания и содержанием серы и ее форм (табл. 1). Так, ижемский сланец характеризуется большим содержанием серы и минеральной углекислоты, а также более высоким выходом смолы. Для выявления специфики состава органического и минерального вещества сланцев применяли термический, спектральный и рентгенофазовый методы анализа.

Таблица 1

Характеристика горючих сланцев Коми АССР

Показатель	Сланец	
	поингский	ижемский
Зольность A^d , %	66,4	60,3
Углекислота карбонатная (CO_2) _{карб} , %	5,7	8,2
Содержание серы, % :		
общей	3,0	1,1
сульфатной	0,2	0,6
пиритной	0,5	0,3
органической	2,3	0,2
Выход смолы, % :		
на сланец	10,9	13,8
на ОВ	42,1	43,8
Теплота сгорания, мДж/кг	8,26	11,47
ккал/кг	1970	2738

Термическое разложение проводили в воздушной среде в интервале температур 20—1000 °С на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдеи, навеска сланца 0,5 г, скорость нагрева 10 К/мин. Записи кривых ДТГ, ДТА и ТГ смещены по оси температуры для предотвращения их пересечения (рис. 1). На дериватограммах можно выделить три стадии деструкции сланцев: предварительный нагрев, период термоокислительной деструкции органического вещества (ОВ) и разложение неорганической части сланцев. До температуры 200 °С происходит потеря мас-

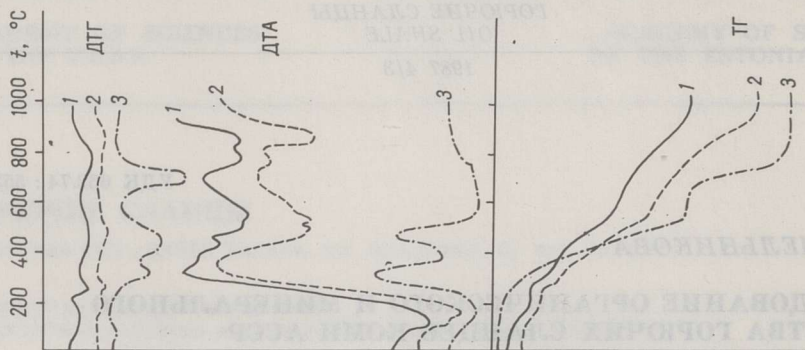


Рис. 1
 Дериватограммы горючих сланцев: 1 — поингского, 2 — ижемского (оба — Коми АССР) и 3 — кукерсита (Эстония, по данным [10])

сы сланцев, вызванная выделением влаги — гигроскопической воды и воды, входящей в состав минеральной части сланцев [5], что, вероятно, и отражает двухступенчатость кривых ДТГ и ДТА в этот период. Потеря массы сланцев начинается при разных температурах: 57 °С для поингского и 75 °С для ижемского сланца. Максимумы эндозффектов на кривой ДТА — при 143 и 185 °С соответственно — находятся ниже нулевой линии. При этих же температурах ОВ сланцев переходит в жидкотекучее (пластическое) состояние. В период образования мезофазы сланцы практически сохраняют свою массу (кривая ТГ), что подтверждается отсутствием деструкции ОВ. На кривых ДТГ в области 100—140 °С (поингский сланец) и 140—190 °С (ижемский сланец) регистрируется пик, свидетельствующий о замедлении скорости потери массы при этих температурах. Потеря массы 0,8—1,0 %. На теплофизические изменения сланцев после удаления воды указывает и монотонность подъема кривых ДТА.

Экзотермический эффект термоокислительной деструкции ОВ начинается при температуре 157 °С для поингского и 192 °С для ижемского сланца. Термоокислительные превращения ОВ сланцев проходят с высокими скоростями потери массы в силу интенсивного выделения летучих веществ (кривые ДТГ и ТГ). ОВ в этот период наиболее активно теряет водород. Ярко выраженные максимумы при 308 °С (поингский сланец) и 329 °С (ижемский сланец) позволяют сделать вывод о легкой окисляемости керогена, а следовательно, о незначительной степени окисленности исходных сланцев [6]. По степени окисленности [7] исследованные сланцы близки: выходы летучих веществ до температуры 540 °С для поингского и ижемского сланцев соответственно 20,4 и 24,5 % (табл. 2). Смещение начала экзотермического эффекта и его максимума в область более низких температур (рис. 1) указывает на несколько большую склонность к окислению поингского сланца, что подтверждается и такой количественной мерой, как отношение выхода летучих веществ при 300 и 540 °С [7]: 0,38 для поингского сланца и 0,33 для ижемского. Легкая окисляемость ОВ исследованных сланцев свидетельствует о преобладании в нем лабильных структур с алифатическими фрагментами, с которыми кислород взаимодействует в первую очередь как с наиболее энергетически ослабленными участками молекулы [8]. Этим и обеспечен первый экзотермический эффект при термоокислительной деструкции. Ярко выраженный экзоэффект при данных температурах показывает, что разложение ОВ сланцев Коми АССР в атмосфере воздуха проходит практически в одну ступень.

Малоинтенсивные максимумы на кривых ДТА при температурах 470 и 505 °С обусловлены выгоранием обедненного водородом ОВ сланцев (полукокса). Образование жидких продуктов деструкции сланцев в основном уже завершено. Соотношение интенсивностей двух экзотермических максимумов на кривой ДТА служит мерой содержания водорода в ОВ или количественной оценкой выхода смолы при полукоксовании сланца [9]. Это соотношение для ижемского сланца ниже, чем для поингского (38,0 и 56,0 соответственно), что означает более высокое содержание водорода и больший выход смолы при полукоксовании ижемского сланца (табл. 1). Итак, все физико-химические превращения ОВ исследованных сланцев заканчиваются до температуры 550—560 °С, интенсивное разложение ОВ — до 480 °С (кривая ТГ), причем максимум разложения приходится на температуры 257—260 °С (кривая ДТГ).

Таблица 2

Дериватографическая характеристика процесса деструкции горючих сланцев Коми АССР в воздушной среде

Показатели	Сланец	
	поингский	ижемский
Температурные пределы экзотермического участка, °С	158—489	200—518
Максимумы экзотермических эффектов, °С:		
I	308	329
II	—	—
III	470	506
Интенсивность разложения при максимумах, %/мин:		
I	0,5	0,3
II	—	—
III	1,0	0,6
Выход летучих продуктов, %, до температуры:		
540 °С	20,4	24,5
900 °С	36,0	44,0
Склонность к окислению Y_{300}/Y_{540}	0,38	0,33

Следующий период разложения относится к интервалу температур 600—900 °С и связан в основном с изменениями состава минеральной части сланцев (рис. 1). Термоокислительная деструкция минеральной составляющей обоих сланцев происходит с незначительными изменениями скоростей потери массы. На кривых ДТГ наблюдаются малоинтенсивные пики. Масса монотонно уменьшается вплоть до температуры 700 °С для поингского и 800 °С для ижемского сланца, потеря массы сланцев прекращается соответственно при 935 и 974 °С.

Кривые ТГ и ДТА позволяют определить зольность, содержание карбонатной углекислоты и условной органической массы [10]. При этом в содержаниях карбонатной углекислоты и условной органической массы, определенных стандартным методом и методом дериватографии, имеются значительные расхождения (табл. 3). Завышенное содержание углекислоты и заниженное — условной органической массы могут быть объяснены низкой степенью разложения ОВ в интервале температур 250—550 °С, что свидетельствует о прочности органо-минерального комплекса в сланцах и низком выходе летучих веществ до темпе-

Результаты анализа горючих сланцев, %

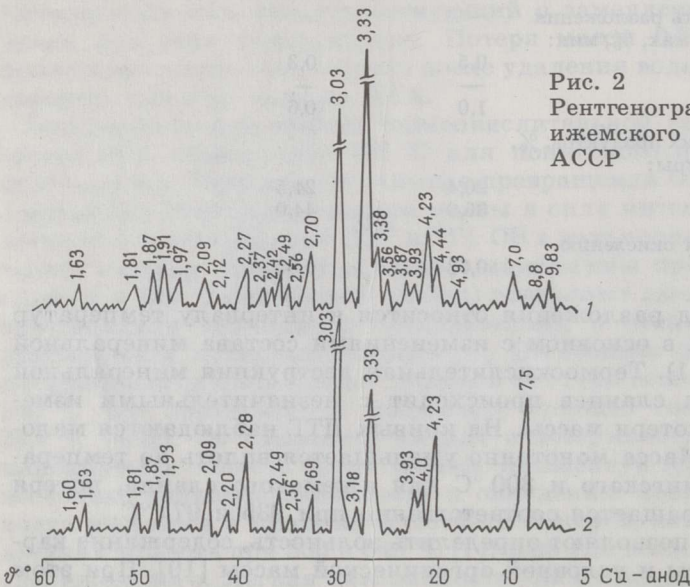
Сланец	Анализ					
	технический			дериватографический		
	ОВ ^d	(CO ₂) ^d _{карб}	A ^d	ОВ ^d , Y ₅₄₀	(CO ₂) ^d _{карб} , Y ₉₀₀ —Y ₅₄₀	A ^d , 100—Y ₉₀₀
Поингский	27,9	5,7	66,4	20,4	15,6	64,0
Ижемский	31,5	8,2	60,3	24,5	19,5	56,0
Кукерсит (по данным [10])	33,4	19,7	46,9	35,3	19,2	45,5

ратуры 540 °С. Значения же зольности сланцев, определенные двумя методами, мало различаются, причем определенные методом дериватографии больше соответствуют действительности [9].

На характер взаимосвязи элементов ОВ сланца, а значит, и на процессы его термического разложения, сильно влияет состав минеральной части сланца. Минеральные компоненты определяли по данным рентгенофазового анализа, полученным на приборе ДРОН-2: излучение CuK_α , напряжение на рентгеновской трубке 30 кВ, сила анодного тока 20 мА, скорость счетчика 2 град/мин, движение диаграммной ленты 1000 мм/ч. Интенсивное отражение в поингском сланце относится к углам 2θ : 20,0, 20,9, 26,8, 29,6, 33,1, 47,6 и 48,6°, что соответствует межплоскостным расстояниям 4,44, 4,23, 3,33, 3,03, 1,91 и 1,87 Å (рис. 2).

Рис. 2

Рентгенограммы поингского (1) и ижемского (2) сланцев Коми АССР



Наиболее интенсивные пики являются рефлексами глинистых минералов (гидролюда) и карбонатов (кальцита). Гидролюда на рентгенограмме представлена базальным рефлексом с d 3,03, 2,49, 2,09 и 1,87 Å. Среди глинистых минералов наряду с гидролюдой присутствует смешаннослойный минерал монтмориллонит-гидролюда с d 9,83 и 4,93 Å. Обнаружен арагонит (3,38 и 1,97 Å). Высокое содержание в

зольном остатке поингского сланца оксида кремния [3] обусловлено кварцем (сильные рефлексy с d 4,23 и 3,33 Å и более слабые с d 2,27, 2,12 и 1,81 Å), а также силикатами алюминия (гидрослюдами, каолинитом и полевыми шпатами), железа (гидрослюдами), калия и натрия (гидрослюдами и полевыми шпатами). Пирит представлен рефлексyми с d 3,18, 2,7, 2,42, 1,91 и 1,63 Å. Пиком 7,0 Å фиксируется каолинит и, по-видимому, незначительное количество хлорита. Присутствие в золе поингского сланца сульфат-иона частично объясняется наличием в минеральной части сланца сульфата алюминия (2θ 29,8°). О возможном присутствии ярозита свидетельствуют слабые рефлексy с d 3,18 и 3,11 Å. Количественный рентгенодифрактометрический анализ сысольского сланца [11] показал, что такой минеральный состав типичен для юрских сланцев восточного участка Русской платформы.

На рентгенограмме ижемского сланца (рис. 2) интенсивное отражение относится к углам 2θ : 11,6, 20,9, 26,8, 29,6, 39,3, 47,3 и 48,6°, что соответствует межплоскостным расстояниям 7,5, 4,23, 3,33, 3,03, 2,28, 1,93 и 1,87 Å. Минеральные компоненты ижемского сланца представлены в основном кварцем, кальцитом и гипсом. В ижемском сланце больше карбонатов, чем в поингском (табл. 1), на его рентгенограмме видны более сильные рефлексy с кальцита с d 3,03, 2,49, 2,28, 2,09 и 1,97 Å. Для кварца характерны рефлексy с d 4,23, 3,33, 2,12 и 1,81 Å, для гипса — с d 7,5 Å. Глинистые минералы в ижемском сланце представлены слабее: d 4,44, 2,56 Å (гидрослюда) и 3,93, 1,93 Å (полевые шпаты). Пирит определили по рефлексyм с d 3,18, 2,2 и 1,63 Å. Присутствие арагонита установлено по рефлексy с d 1,97 Å, марказита — с d 1,6 Å.

Таблица 4

**Показатели термического анализа
горючих сланцев Коми АССР, %**

Сланец	Условная органическая масса	Потеря массы сланца			Суммарная
		Температурный интервал, °С			
		250—550	550—620	620—900	
Поингский	26,0	115,8	3,0	12,0	36,4
Ижемский	27,1	20,0	33,5	15,7	46,0

Итак, установленный карбонатно-глинистый состав минеральной части и присутствие минерала листовой структуры — гидрослюда — определяют прочную связь органического и минерального вещества сланцев [12]. Образование стойких органо-минеральных комплексов существенно меняет выход смолы при полукоксовании, обогатимости сланца, его термическую стойкость [13]. Как следствие термостабильности сланцев при термической деструкции наблюдается небольшая суммарная потеря массы, особенно в интервале температур 550—620 °С (табл. 4). В составе минеральной части исследованных сланцев много компонентов, что усложнило характер кривых ДТА и ДТГ в интервале температур 620—980 °С (рис. 1). Значительное содержание глинистых минералов в сланцах затруднило определение интервала экзотермического эффекта. Отметим, что при разложении кукурерита, в котором преобладает известняк, интервал экзoeffекта определяется четко (рис. 1).

По методике полуколичественного спектрального анализа, разработанной в Коми филиале АН СССР, в золе сланцев определены редкие

и рассеянные элементы: скандий, галлий, цирконий, иттрий и лантан. В заметных количествах содержатся металлы: марганец, титан, хром, ванадий, барий, медь и молибден [4].

Выявленные особенности термоокислительной деструкции, минерального и микроэлементного состава изученных сланцев следует учитывать при разработке рациональной технологической схемы их термической переработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прогноз сланценоности европейского Севера СССР / В. А. Дедеев, Ю. А. Анисимов, Л. Ф. Васильева и др. — Сыктывкар, 1981. (Сер. препринтов сообщений «Научные рекомендации — народному хозяйству» / АН СССР. Коми фил.; Вып. 29).
2. Характеристика химического состава и свойств горючих сланцев Коми АССР / Ю. И. Кальмов, В. Г. Орел, А. И. Птушко и др. // Химия и химическая переработка природных видов сырья Коми АССР: Тр. / АН СССР. Коми фил.; № 63. — Сыктывкар, 1984. С. 111—118.
3. Мельникова Л. А., Хиженкова О. Ф., Дудкина Н. А. Физико-химическая характеристика горючих сланцев Коми АССР // Там же; № 78. — Сыктывкар, 1986. С. 116—122.
4. Мельникова Л. А., Хиженкова О. Ф., Дудкина Н. А. Химический состав продуктов термической деструкции горючих сланцев Коми АССР // Там же. С. 53—61.
5. Кундель Х. А., Иоонас Р. Э., Ефимов В. М., Биттер Л. А. Дериватографическое исследование процесса термического разложения горючих сланцев // Химия тв. топлива. 1981. № 1. С. 65—71.
6. Романович В. В. Условия образования месторождений юрских горючих сланцев Притиманья // Литология и рудогенез осадочных толщ европейского Северо-Востока СССР: Тр. IX геол. конф. Коми АССР. — Сыктывкар, 1982. С. 56—60.
7. Кундель Х. А., Айтсен Э. Э. Применение дериватографического метода исследования для изучения процесса термического разложения сланцев // Горючие сланцы / ЭстНИИНТИ. 1977. № 11. С. 11—14.
8. Гофтман М. В. Прикладная химия твердого топлива. — М., 1963.
9. Кундель Х. А., Петая Л. И. Термогравиметрический анализ горючих сланцев в воздушной среде // Горючие сланцы. 1985. Т. 2. № 4. С. 373—377.
10. Кундель Х. А., Айтсен Э. Э. Определение показателей технического анализа горючих сланцев по дериватографическим данным // Горючие сланцы / ЭстНИИНТИ. 1978. № 12. С. 17—20.
11. Бондарь Е. Б. Исследование горючих сланцев Сысольского месторождения Коми АССР. 1. Общая характеристика сланцев // Горючие сланцы. 1985. Т. 2. № 3. С. 246—253.
12. Попов Г. М., Шафрановский И. И. Кристаллография. — М., 1972.
13. Сидорович Я. И. К вопросу о взаимодействии керогена и минерального вещества горючих сланцев // Горючие сланцы. 1984. Т. 1. № 2. С. 171—174.

Представил К. Э. Уров

Отдел химии
Коми филиала АН СССР
г. Сыктывкар

Поступила в редакцию
17.12.1986

INVESTIGATION OF ORGANIC AND MINERAL MATTER
OF KOMI OIL SHALES

Jurassic oil shales from the Sysola and Izhma basins of the Komi ASSR have been investigated by using thermal, spectral and elemental analysis. The shales are subject to oxidation, their organic matter containing labile aliphatic fragments. Organic matter decomposition takes place in one step and is complete before 505°C. The thermooxidative destruction of mineral matter proceeds without significant changes in weight loss rates. The shales under study are similar in mineral composition: hydromicas, quartz and calcite prevail. Pyrite is also present. In the Izhma shale gypsum was established. The calcareoargillaceous composition of mineral matter accounts for the strength of the organomineral complex.

Academy of Sciences of the USSR,
Komi Branch
Department of Chemistry
Syktyvkar