

В. В. ВЫСОЦКАЯ, К. Э. УРОВ

ВЛИЯНИЕ КАОЛИНИТА НА ВЫХОД И СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПОЛУКОКСОВАНИЯ КУКЕРСИТА

V. VÖSSOTSKAJA, K. UROV

THE EFFECT OF KAOLINITE ON THE YIELD AND COMPOSITION OF KUKERSITE SEMICOKING PRODUCTS

В ходе изучения воздействия минеральных компонентов горючих сланцев на процесс термической деструкции их органического вещества (ОВ) исследовано влияние каолинита на выход и состав продуктов полукоксования кукерсита. На предыдущих этапах исследования в качестве минеральной добавки алюмосиликатного типа была использована неорганическая часть эстонского диктионемового сланца, в составе которой преобладают гидрослюды [1, 2]. В публикуемой

Таблица 1. Характеристика исходных модельных смесей и выход из них продуктов полукоксования, %

Table 1. Characteristics of initial model mixtures and the yield of semicoking products, %

Опыт	Влага аналитическая W^a	Зольность A^d	Условная органическая масса $(100 - A^d)^*$	Выход на сухую смесь			
				Смола	Вода разложения	Полукокс	Газ и потери (по разности)
Смеси с каолином розовой разновидности							
1	1,1	19,9	80,1	37,5	7,0	37,0	18,5
2	0,6	33,7	66,3	29,8	10,7	40,1	19,4
3	0,6	41,8	58,2	27,9	6,4	54,0	11,7
4	0,7	50,2	49,8	23,3	5,8	62,6	8,3
5	1,2	61,0	39,0	18,7	4,0	69,7	7,6
6	0,5	64,5	35,5	12,7	3,7	77,3	6,3
7	0,7	74,7	25,3	7,3	3,6	85,5	3,6
Смеси с каолином серой разновидности							
8	1,4	24,5	75,5	41,3	11,3	29,4	18,0
9	1,5	32,6	67,4	29,9	6,0	47,8	16,3
10	1,4	40,3	59,7	28,4	6,3	51,2	14,1
11	1,3	48,0	52,0	22,4	5,8	60,6	11,2
12	1,6	56,5	43,5	19,6	4,7	67,5	8,2
13	1,2	67,7	32,3	10,8	5,5	77,5	6,2
14	1,5	73,9	26,1	7,1	4,2	83,9	4,8
Исходный концентрат керогена кукерсита							
15	1,4	14,2	85,8	51,0	5,9	21,4	21,7

* Углекислота карбонатов в использовавшихся смесях присутствовала в следовых количествах.

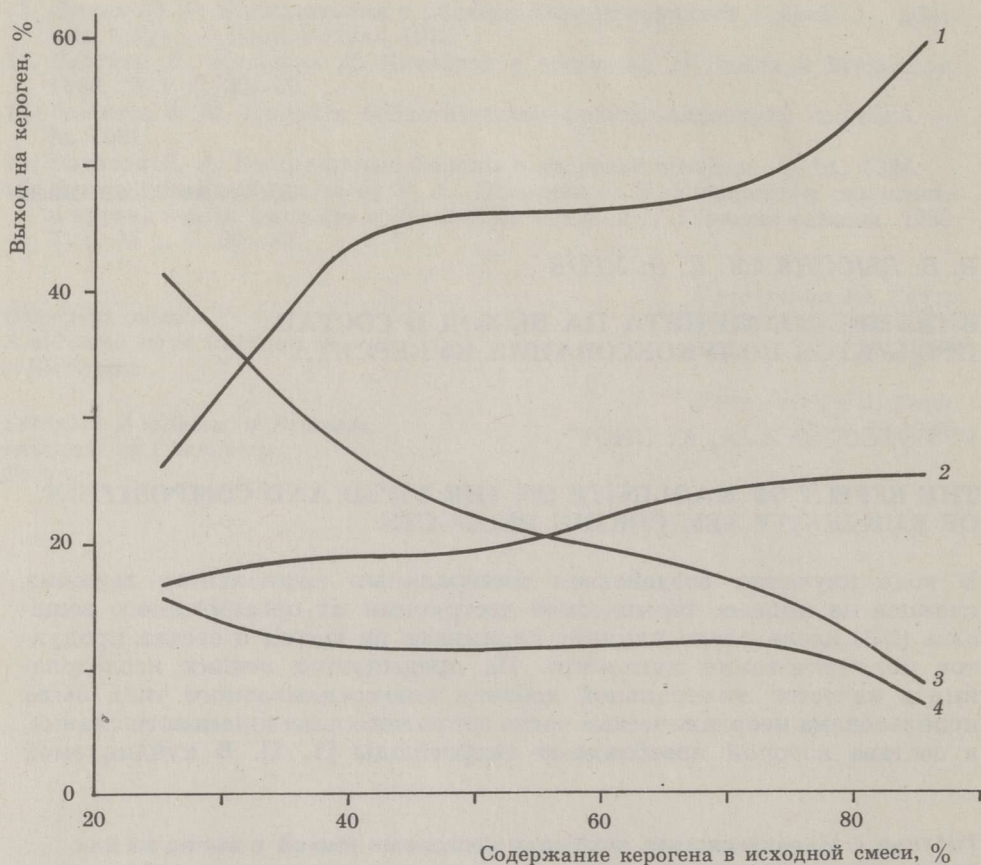


Рис. 1. Зависимость выхода в расчете на кероген продуктов полукоксования (1 — смола, 2 — газ, 3 — полукок, 4 — вода разложения) от содержания керогена в исходной смеси

Fig. 1. Dependence of the semicoking products yield, kerogen basis, on its concentration in the initial mixture: 1 — tar; 2 — gas; 3 — semicoke; 4 — pyrogenetic water

статье описываются опыты с минералогически более однородными каолинами, основную массу которых составляет каолинит, относящийся к другой группе слоистых силикатов.

Полукоксованию были подвергнуты смеси концентрата керогена кукурсита, содержавшего 85,8% ОВ, и каолина (ангренского) двух разновидностей — серого и розового. Состав первой, %: каолинит 85,5, гидрослюда ($d_{MgCl_2} = 1,012$ нм, $d_{эт.-гл} = 0,994$ нм) 9,5, кварц 5; второй, %: каолинит 90, гидрослюда ($d_{MgCl_2} = 1,007$ нм, $d_{эт.-гл} = 0,982$ нм) 10, кварц — следы. В обоих случаях, по данным рентгеноструктурного анализа, каолинит имеет структуру, близкую к совершенной, с элементами разупорядоченности по оси c (d_{hkl} соответственно 0,716, 0,444, 0,358, 0,256... 0,148 нм и 0,716, 0,444, 0,434, 0,415, 0,256... 0,148 нм). По данным спектрального анализа, использовавшиеся минеральные материалы содержали, % (для каолина серой и розовой разновидности соответственно): Ni 0,002 и 0,001; V оба 0,001; Cu 0,001 и < 0,001; Pb оба 0,001; Ga оба < 0,001; Cr оба 0,001; Ti 0,502 и 0,381; Mn оба 0,01; Sr < 0,001 и 0,002; B 0,008 и 0,002;

Ag оба 0,00008; Zn оба 0,001; Sb — следы; Co, Ge, Bi и Cd не обнаружены.

Модельные смеси полукоксовали в лабораторной алюминиевой реторте с электрообогревом, режим нагрева по ГОСТ 3168-66. Полученные смолы обесфеноливали 10 %-ным водным раствором гидроксида натрия и разделяли на химические групповые компоненты методом тонкослойной хроматографии на силикагеле, элюент — *n*-гексан. Тонкослойные фракции смол и газообразные продукты термолитиза анализировали газохроматографически.

Состав исходных смесей и данные о выходе из них продуктов полукоксования приведены в табл. 1, зависимость выхода продуктов от содержания ОВ в модельной смеси показана на рис. 1.* Из полученных данных следует, что по мере увеличения доли каолина (равно как и других минеральных компонентов [2—5]) в исходной смеси выход смолы в расчете на кероген снижается, а полукоккса — возрастает; выходы газообразных продуктов и пирогенетической воды меньше зависят от обогащенности исходной смеси керогеном.

При этом, однако, обнаруживаются заметные различия в воздействии каолина и минеральных компонентов диктионемового сланца [2] на термическое разложение керогена кукурсита.

Во-первых, каолин влияет на выход продуктов полукоксования, сильнее, чем минеральная часть диктионемового сланца. Так, при уменьшении содержания керогена в смеси с каолином с 80 до 30 % выход смолы на ОВ снижается в среднем на 41 % (с 54 до 32 % на кероген), в смеси с минеральной частью диктионемового сланца — на 26 % (с 58 до 43 % на кероген); выход полукоккса на ОВ возрастает в первом случае почти в 3 раза (с 13 до 37 %), во втором в 2 раза (до 27 %). Представляется, что это обусловлено более высоким (95 % и выше) содержанием в использованных каолинах высокодисперсных (и вследствие этого обладающих повышенной сорбционной способностью по отношению к компонентам смолы) алюмосиликатов, в то время как минеральную часть диктионемового сланца составляют 34—36 % гидрослюда, 27—29 % полевого шпата, 22—30 % кварца и 3—8 % хлорита [6].

Во-вторых, для каолинита характерно определенное стабилизирующее влияние на выход продуктов деструкции (особенно смолы — см. рис. 1), в области 40—70 %-ного содержания ОВ в смеси. Как нами было отмечено ранее [1, 3], алюмосиликаты, по-видимому, воздействуют на термическую деструкцию ОВ сланцев двояко: с одной стороны, — вследствие большой сорбционной емкости и, следовательно, повышенной способности интенсифицировать вторичные реакции деструкции смолы — они обуславливают снижение ее выхода на кероген, а с другой — благодаря каталитической активности в реакциях перераспределения водорода между летучими продуктами и твердым остатком — способствуют смолообразованию. Очевидно, при 40—70 %-ном содержании ОВ в исходной смеси эти противоположные тенденции до некоторой степени компенсируются, и выход смолы на кероген остается относительно постоянным.

Аналогичным образом в этой же (40—70 %) области содержания ОВ в модельных смесях стабилизируется и состав смолы полукоксо-

* В таблицах приводятся экспериментальные данные — по отдельности для каждой разновидности каолина, на рисунках показаны обобщенные зависимости, полученные усреднением данных по двум разновидностям, результаты выражены в массовых процентах на кероген (рисунки 1—3) или в виде массовых концентрационных отношений (рис. 4).

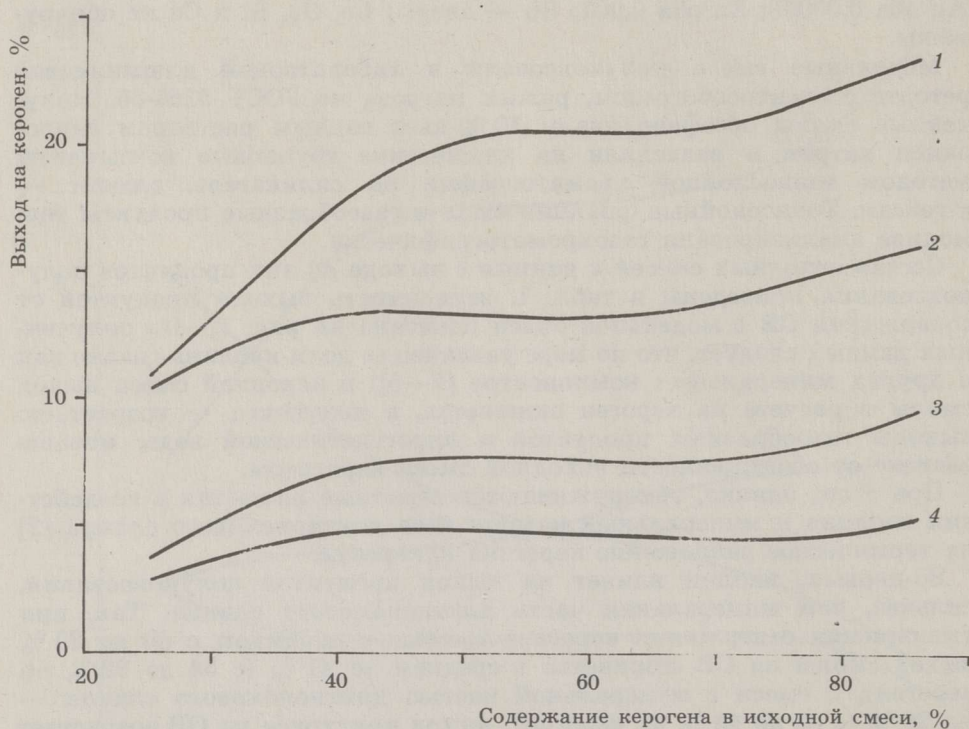


Рис. 2. Зависимость выхода (в расчете на кероген) групповых компонентов смолы полукоксования (1 — нейтральные гетероатомные соединения, 2 — ароматические УВ, 3 — фенолы, 4 — неароматические УВ) от содержания керогена в исходной смеси

Fig. 2. Dependence of the yield of semicoking oil group components, kerogen basis, on its concentration in the initial mixture: 1 — neutral heteroatomic compounds; 2 — aromatic hydrocarbons; 3 — phenols; 4 — nonaromatic hydrocarbons

вания (табл. 2; рис. 2). При этом в наиболее значительной степени влияние каолина, как и минеральной части диктионемового сланца, сказывается на выходе полярных гетероатомных соединений смолы. Однако и здесь имеются существенные различия: если при изменении содержания ОВ в смеси с каолином с 80 до 30 % выход нейтральных гетероатомных соединений на кероген снижается на 42 % (с 24 до 14 %), то в случае смесей с минеральным материалом диктионемового сланца — лишь на 25 % (с 28 до 21 %). Интересно, что выход фенолов на ОВ снижается при этом почти одинаково (соответственно на 41 и 36 %); полагаем, что при вторичной деструкции сорбированных нейтральных гетероатомных соединений смолы генерируется дополнительное количество фенолов.

Что касается состава газообразных продуктов деструкции (табл. 3) и их выхода на кероген (рис. 3), то с возрастанием доли каолина в сырье для полукоксования их выход несколько снижается (рис. 1). При этом выход двуокиси углерода, образующейся и при вторичном крекинге сорбированных кислородсодержащих соединений, уменьшается сравнительно мало (рис. 3): если выход газообразных углеводородов (УВ) на кероген при уменьшении содержания последнего в исходной смеси с 80 до 30 % снижается на 46 % (с 9,6 до 5,2 % на ОВ),

Таблица 2. Групповой химический состав смол полукоксования модельных смесей, %

Table 2. Chemical group composition of model mixtures semicoking oils

Опыт (см. табл. 1)	Углеводороды			Гетероатомные соединения	
	неаромати- ческие	ароматические		нейтральные	кислотные
		однойдерные	конденсиро- ванные		
1	7,7	4,5	26,0	47,5	14,3
2	9,7	2,0	25,9	42,0	20,4
3	10,2	3,7	25,6	45,9	14,6
4	9,7	1,7	26,4	44,3	17,9
5	8,1	3,7	30,2	42,3	15,7
6	10,6	2,6	31,2	40,7	14,9
7	11,3	3,5	34,0	37,9	13,3
8	6,3	3,6	27,6	47,4	15,1
9	11,3	2,9	26,0	45,3	14,5
10	9,4	2,0	24,2	45,6	18,8
11	10,3	1,3	27,9	43,6	16,9
12	13,0	2,1	24,8	41,0	19,1
13	9,0	3,0	34,2	37,7	16,1
14	9,1	3,9	37,1	39,4	10,5
15	10,9	2,0	24,2	44,3	18,4

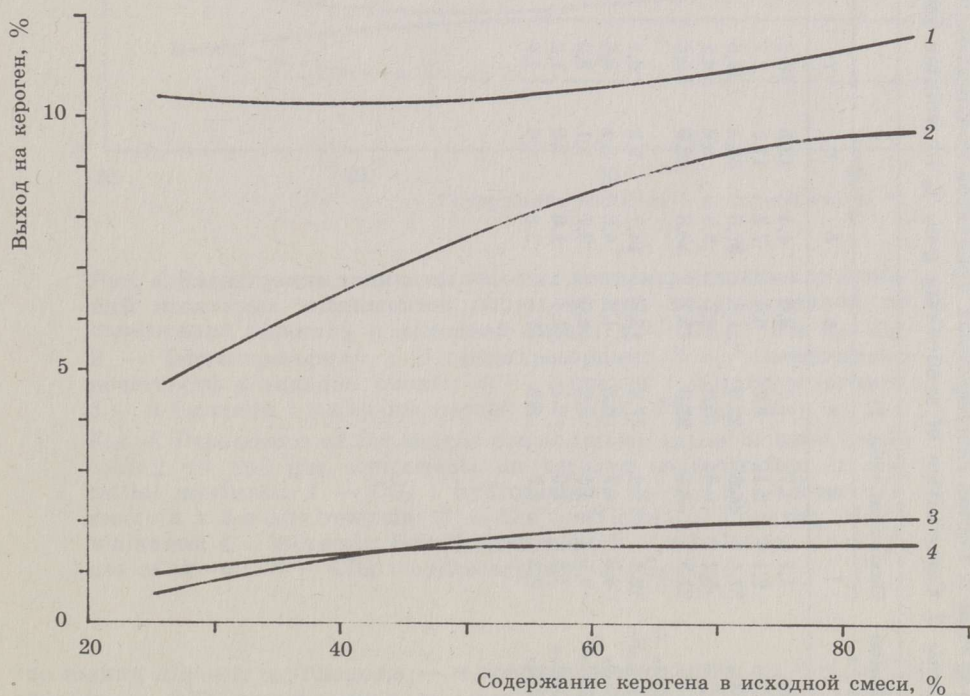
Рис. 3. Зависимость выхода некоторых компонентов газа полукоксования (1 — CO₂, 2 — УВ, 3 — H₂S, 4 — CO) от содержания керогена в исходной смеси

Fig. 3. Dependence of the semicoking gas components yield, kerogen basis, on its concentration in the initial mixture: 1 — CO₂; 2 — hydrocarbons; 3 — H₂S; 4 — CO

Таблица 3. Состав газообразных продуктов полукоксования (в пересчете на безвоздушный газ), % (по объему)
 Table 3. Composition of semicoking gas, % by volume (calculated on air-free gas)

Компонент	Опыт (см. табл. 1)														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
H ₂	1,7	1,7	3,7	3,6	4,4	12,5	10,2	1,7	3,4	2,4	2,6	2,4	4,0	4,1	1,6
CO	9,1	5,1	8,6	6,0	7,3	11,1	7,2	7,7	7,6	8,7	8,5	4,8	7,0	5,4	6,8
CO ₂	37,4	45,6	22,3	41,8	37,3	35,1	43,6	25,1	32,5	39,2	36,6	55,1	39,2	52,0	40,1
H ₂ S	5,7	9,6	10,2	8,7	6,3	3,6	4,2	7,9	7,4	8,4	10,6	5,6	9,3	3,9	8,1
CH ₄	21,3	12,4	21,3	15,7	18,3	18,9	18,8	21,0	21,5	17,6	18,7	12,0	17,8	11,6	17,6
C ₂ H ₆ + + C ₂ H ₄	12,1	12,4	17,8	12,3	14,1	9,2	6,1	17,6	13,5	11,6	10,9	10,8	11,4	15,5	12,2
C ₃ H ₈	4,8	4,7	6,6	4,8	4,8	3,4	3,6	7,3	7,2	4,4	4,4	3,5	4,1	2,9	5,5
C ₃ H ₆	3,9	4,1	5,2	4,0	3,7	3,1	3,2	6,3	3,7	3,8	3,9	3,8	3,5	2,4	4,1
C ₄ H ₁₀	1,8	1,9	2,1	1,4	1,6	1,3	1,2	2,4	1,4	1,7	1,6	0,9	1,6	0,9	1,8
C ₄ H ₈	2,2	2,5	2,2	1,7	2,2	1,8	1,9	3,0	1,8	2,2	2,2	1,1	2,1	1,3	2,2

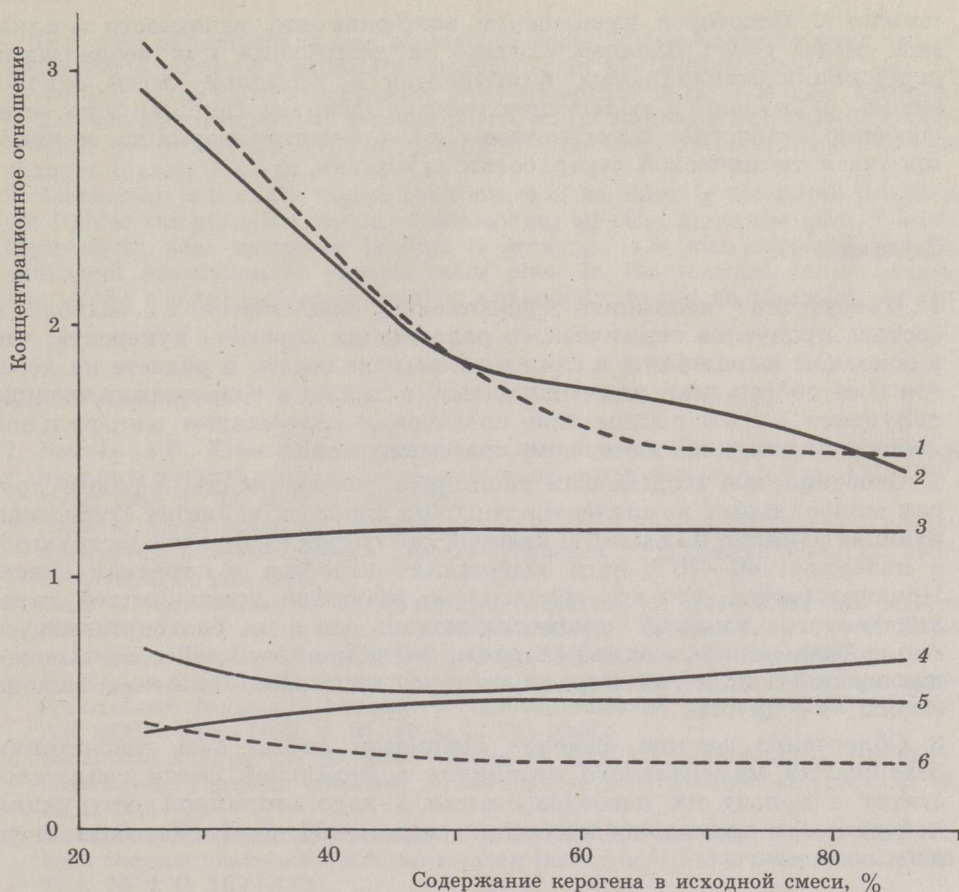


Рис. 4. Зависимость величины весовых концентрационных отношений некоторых компонентов смолы и газа полукоксования от содержания керогена в исходной смеси: 1 — CO_2 : УВ $\text{C}_2\text{—C}_4$; 2 — 5-метилрезорцин : 5-*n*-октилрезорцин; 3 — коэффициент нечетности *n*-алканов смолы; 4 — *o*-крезол : 5-метилрезорцин; 5 — *n*-1-алкены : *n*-алканы смолы; 6 — CH_4 : УВ $\text{C}_2\text{—C}_4$

Fig. 4. Dependence of the weight concentration ratios of some semicoking oil and gas components on kerogen concentration in the initial mixtures: 1 — CO_2 : hydrocarbons $\text{C}_2\text{—C}_4$; 2 — 5-methylresorcin : 5-*n*-octylresorcin; 3 — the coefficient of imparity of oil *n*-alkanes; 4 — *o*-cresol : 5-methylresorcin; 5 — *n*-1-alkenes : *n*-alkanes of the oil; 6 — CH_4 : hydrocarbones $\text{C}_2\text{—C}_4$

то выход двуокиси углерода — в среднем всего лишь на 9% (с 11,3 до 10,3% на ОВ), вследствие чего заметно возрастает также весовое концентрационное отношение двуокись углерода : УВ $\text{C}_2\text{—C}_4$ в газе полукоксования (рис. 4). О более глубокой деструкции ОВ сланца при значительном содержании минеральных примесей свидетельствует и возрастание весового отношения метан : УВ $\text{C}_2\text{—C}_4$ по мере снижения содержания ОВ в исходной смеси (рис. 4).

Изменений под воздействием каолина качественного индивидуального состава смолы полукоксования кукурсита не обнаружено, отмечаются лишь сдвиги в относительной концентрации отдельных ком-

понентов. Некоторое уменьшение коэффициента нечетности *n*-алканов смолы с углублением степени ее деструкции при возрастании содержания минеральных компонентов в исходной смеси закономерно, равно как и облегчение состава фенолов (рис. 4); при этом особенно возрастает относительная доля 5-метилрезорцина, важного продукта термической переработки кукерсита.

Выводы

1. Присутствие каолинита существенно сказывается на выходе и составе продуктов термического разложения керогена кукерсита, что в основном выражается в снижении выхода смолы в расчете на кероген и ее обогащении углеводородами, а также в возрастании выхода полукокса на ОВ сланца при повышении содержания минеральной добавки и исходной смеси для полукоксования.

2. Особенностью воздействия каолинита, по сравнению с рядом других минеральных компонентов горючих сланцев, является стабилизирующее влияние на выход и химический состав продуктов деструкции в интервале 40—70 %-ного содержания керогена в исходной смеси. Предполагается, что это обусловлено взаимной компенсацией каталитического влияния алюмосиликатов, которое благоприятствует смолообразованию, с одной стороны, и сорбционного действия высокодисперсной глинистой породы, которое вызывает снижение выхода смолы — с другой.

3. Облегчение состава фенолов сланцевой смолы при возрастании содержания минерального материала в модельной смеси свидетельствует в пользу их новообразования в ходе вторичной деструкции нейтральных кислородсодержащих соединений, сорбированных твердым остатком.

SUMMARY

The effect of kaolinite on the thermal decomposition of oil shale kukersite using model mixtures has been investigated. The kerogen content of the model mixtures ranged from 25.3 to 85.3 % (Table 1). Two varieties of kaolinite were used.

Semicoking was performed in an aluminium retort by electrical heating. Oil obtained were dephenolized by treatment with 10 % aqueous NaOH and separated into chemical group compounds on silica gel by thin-layer chromatography. The individual composition of the groups was determined by gas chromatography.

As shown in Fig. 1, the yield of semicoking oil is higher and the yield of semicoke on kerogen — lower in the presence of kaolinite.

Data about the chemical composition of semicoking oil (Table 2) and the yield of its group components (Fig. 2) suggest that with increasing concentration of mineral additive in the initial mixtures the yield of semicoking oil is decreasing, mainly due to heteroatomic compounds and the oil is being enriched with hydrocarbons.

The peculiarity of the influence of kaolinite on oil shale semicoking is the stabilization of the yield and composition of products by 40—70 % content of kerogen in the initial mixtures. It probably may be explained by certain catalytic activity of the aluminosilicates, present in kaolinite on the one hand, and the sorption effect of highdispersional clayey components on the other hand.

The yield of semicoking gas on kerogen basis is decreasing to some extent while the content of kaolinite is increasing in the initial mixture (Fig. 1). According to the data of semicoking gas components listed in Table 3, the yield of gaseous hydrocarbons on kerogen decreases substantially and that of carbon dioxide, the product of secondary cracking, preferably sorbed on solid residue changes slightly (Fig. 3).

Noteworthy is that the higher the content of kaolinite in the initial mixture, the lighter the phenols fraction of semicoking oil (Fig. 3), as the part of 5-methylresorcin, that important product is growing. It is also supposed that an additional generation of phenols takes place in the thermal decomposition, due to the neutral oxygen containing compounds, sorbed on the solid residue.

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 глинистой породы на выход и состав продуктов полукоксования сланца-кукерсита // Горючие сланцы. 1987. Т. 4, № 2. С. 170—175.
3. *Уров К.* Dependence of the yield and properties of semicoking oils on the mineral content and composition of oil shales // Intern. Conf. on Oil Shale and Shale Oil. May 16—19, 1988. Beijing, China: Proc. P. 319—326.
4. *Высоцкая В., Уров К.* Влияние пирита на выход и состав продуктов полукоксования горючих сланцев. 1. Диктионемовый сланец ЭССР // Изв. АН ЭССР. Хим. 1988. Т. 37, № 4. С. 241—247.
5. *Высоцкая В., Уров К.* Влияние пирита на выход и состав продуктов полукоксования горючих сланцев. 2. Сланец-кукерсит // Там же. 1989. Т. 38, № 1. С. 6—10.
6. *Палвадре Р., Утсал К., Ахелик В., Халдна Ю.* Исследование минерального состава граптолитового аргиллита Эстонии // Горючие сланцы. 1984. Т. 1, № 2. С. 162—170.

*Институт химии
Академии наук Эстонии
г. Таллинн*

Поступила в редакцию
22.01.90

*Estonian Academy of Sciences,
Institute of Chemistry
Tallinn*

Received 22.01.90