

К. УРОВ, И. НЕЧАЕВ, А. ЯАНУС

О ВЛИЯНИИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ КИСЛОТ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА КЕРОГЕНА (НА ПРИМЕРЕ КУКЕРСИТА)

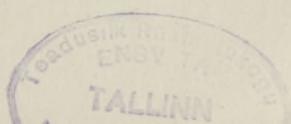
Представлена О. Эйзенем

Для углубленного исследования нерастворимой части органического вещества (ОВ) осадочных пород, в том числе нефтематеринских, необходимо выделение ОВ в концентрированном виде. Наиболее распространенный и эффективный метод получения концентратов керогена, широко применяющийся в лабораториях битуминологического профиля как в СССР [1-3], так и за рубежом [4], — это обработка породы концентрированными хлористо- и фтористоводородной кислотами. Имеются данные [5-10], что ОВ при этом претерпевает определенные изменения, однако вопрос о характере и масштабах влияния кислотной обработки на состав керогена еще далеко не ясен. В случае пород с низкой концентрацией ОВ сравнительный анализ керогена до и после кислотной обработки затруднителен, так как преобладающая в исходной породе минеральная часть искажает результаты определения ряда характеристик ОВ (элементный состав, инфракрасные спектры и др.).

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния концентрированных соляной и плавиковой кислот на флотационный концентрат сланца-кукерсита (89% ОВ); вследствие низкого содержания минеральных компонентов их наличие мало сказывается на результатах анализа ОВ.

Кислотная обработка проводилась в наиболее жестком режиме [4] с трехкратным выпариванием смеси концентрированных соляной и плавиковой кислот из суспензии со сланцем. Экстракцию образцов хлороформом осуществляли в аппарате Сокслета в течение 20 ч. Для получения сравнительных данных о влиянии обработки кислотами на выход и состав продуктов термического разложения керогена, отражающих особенности химического строения ОВ, проводили полукоксование сланца в алюминиевой реторте по ГОСТ 3168-66. Полученные смолы обесфеноливали 10%-ным раствором гидроксида натрия, обесфеноленные смолы разделяли на групповые компоненты методом тонкослойной хроматографии по методике [11] на силикагеле. Газохроматографический анализ битумоидов и смол проводили на аппарате Хром-4 с применением набивных и капиллярных колонок различной полярности в условиях программирования температуры. Состав газов термической деструкции определяли также газохроматографически [12]. Инфракрасные спектры снимали на приборе UR-10 в таблетках из бромистого калия.

Выход продукта кислотной обработки составил 98,6% (по ОВ), от исходного концентрата он отличался более темной окраской. Характе-



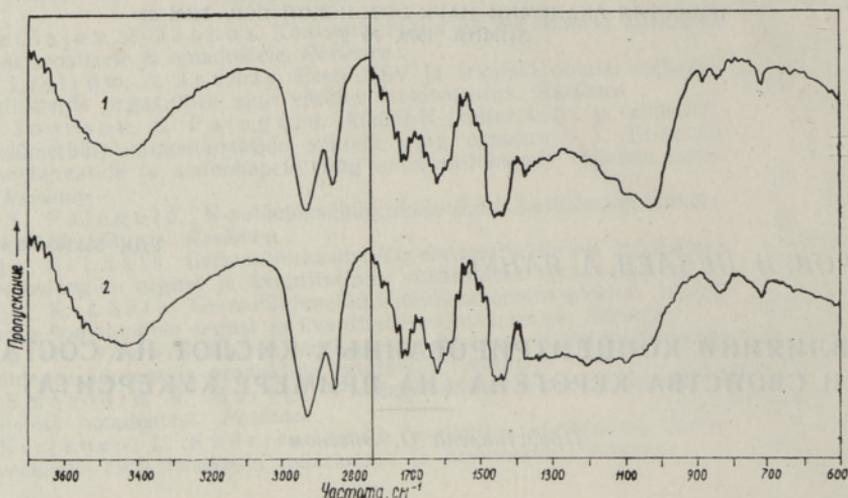


Рис. 1. Инфракрасные спектры исходного (1) и обработанного (2) концентрата кукуерсита.

Таблица 1

Характеристика концентратов кукуерсита
до и после обработки концентрированными кислотами

Показатели	До обработки	После обработки
W ^a , вес. %	1,2	2,0
На сухое вещество, вес. %:		
A ^c	10,1	2,5
Углекислота карбонатов (CO ₂) ^c	0,9	0
Условная органическая масса [100—A ^c —(CO ₂) ^c]	89,0	97,5
На органическое вещество:		
Элементный состав, вес. %:		
Углерод	77,7	76,7
Водород	9,4	9,1
Хлор + фтор (в пересчете на хлор)	0,6	1,5
Кислород + сера + азот (по разности)	12,2	12,7
Отношение Н/С (атом.)	1,45	1,42
Выход хлороформенного экстракта, вес. %	0,90	1,22
Теплота сгорания по бомбе, ккал/кг	8830	8520
Выход продуктов полукоксования, вес. %:		
Смола	65,8	64,6
Вода разложения	5,5	5,5
Полукоке	14,0	16,4
Газ + потери	14,7	13,5

ристика кукуерсита до и после обработки кислотами приведена в табл. 1, инфракрасные спектры — на рис. 1.

ИК-спектры исходного и обработанного концентрата в основных чертах подобны. Наиболее заметные изменения в них — уменьшение интенсивности полос поглощения 1000—1070 (силикаты) и 880 см⁻¹ (карбонаты) — закономерны. Наряду с этим, в спектре обработанного кислотами кукуерсита несколько усиливается поглощение в области 1200—1370 см⁻¹, обусловленное, возможно, фторсодержащими соединениями, и изменяется относительная интенсивность полос 1430—1470 и 1590—1640 см⁻¹, хотя их форма и тонкая структура сохраняются.

Из данных табл. 1 явствует, что обогащению кислотами сопутствуют

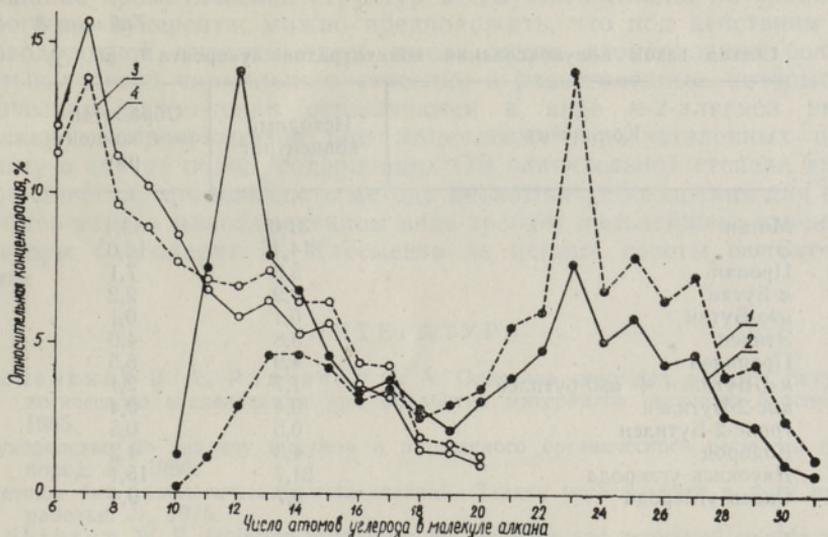


Рис. 2. Распределение по длине цепи *n*-алканов в битумоиде (1, 2) и смоле полукоксования (3, 4) исходного (1, 3) и обработанного кислотами (2, 4) концентрата кукурсита.

Таблица 2

Характеристика смол полукоксования концентрата кукурсита

Показатели	Исходный концентрат	Обработанный концентрат
ρ_4^{20}	0,9493	0,9565
n_D^{20}	1,531	1,531
Элементный состав, вес. %:		
Углерод	84,4	83,4
Водород	10,6	10,7
Гетероатомы	5,0	5,9
Групповой химический состав, вес. %:		
Неароматические углеводороды	14	16
Одноядерные ароматические углеводороды	6	5
Конденсированные ароматические углеводороды	21	21
Гетероатомные соединения	59	58
из них фенолы	25	28

относительно небольшие изменения в содержании углерода и водорода в ОВ и его теплотворности (1,3—3,5 % отн.), мало меняется и такой чувствительный показатель, как выход смолы полукоксования. Содержание галогенов в керогене несколько возрастает. Выход хлороформенного битумоида под действием кислот увеличивается с 0,9 до 1,2% на ОВ. Газохроматографический анализ показал, что максимум на кривой распределения *n*-алканов битумоида по длине цепи при этом смещается: от C₂₃ до C₁₂ (рис. 2). Следовательно, в результате воздействия кислот образуется дополнительное количество алканов с более короткой цепью, хотя, учитывая низкий абсолютный прирост количества битумоида, масштаб новообразования углеводородов незначителен.

Таблица 3

Состав газов полукоксования концентратов кукурсита *, об. %

Компонент	Исходный концентрат	Обработанный концентрат
Метан	31,0	33,4
Этан	14,4	16,0
Пропан	5,6	7,1
<i>n</i> -Бутан	1,9	2,2
<i>изо</i> -Бутан	0,1	0,1
Этилен	3,8	4,0
Пропилен	4,9	5,5
<i>n</i> - <i>l</i> -Бутилен + <i>изо</i> -бутилен	1,7	2,1
<i>цис</i> -2-Бутилен	0,4	0,4
<i>транс</i> -2-Бутилен	0,5	0,5
Водород	4,3	4,2
Двуокись углерода	21,7	15,1
Окись углерода	9,7	9,4

* Кроме сероводорода (не определяли).

В табл. 2 приведена характеристика смол полукоксования исходного и обработанного кислотами концентрата кукурсита. В отличие от битумоидов, состав смолы отражает химическое строение подавляющей части ОВ сланца, но и здесь аналитические показатели меняются незначительно.

Судя по хроматограммам как суммарных смол, так и их тонкослойных фракций, качественный состав смол полукоксования, вплоть до содержащихся в следовых количествах и устанавливаемых капиллярной хроматографией компонентов, в результате воздействия кислот на кероген не изменяется. Имеются лишь количественные различия: после обработки кукурсита кислотами состав *n*-алканов смолы немного облегчается (рис. 2), содержание в ней тетралина повышается, изменяется соотношение метил- и диметилпроизводных нафталина, по сравнению с метил-*n*-алкилкетонами, в области C₁₀—C₁₅ возрастает концентрация алифатических кетонов с расположенной ближе к средней части цепи карбонильной группой, несколько изменяется относительное содержание отдельных фенолов. Однако количественно указанные изменения в составе смолы весьма невелики.

Состав газообразных продуктов, образующихся при термической деструкции кукурсита, приведен в табл. 3. Основным результатом воздействия концентрированных кислот на кероген является определенное уменьшение образования двуокиси углерода.

В целом полученные данные свидетельствуют о том, что в случае богатого водородом, преимущественно неароматического кукурсита обогащение концентрированными соляной и плавиковой кислотами не приводит к глубоким изменениям в составе и свойствах керогена. При обогащении по этой же методике диктионемового сланца ЭССР*, вследствие высокой зольности которого достаточно точное сравнение состава ОВ исходного и обработанного сланца оказалось невозможным, в составе алифатических углеводородов смолы полукоксования продукта кислотной обработки было обнаружено значительно больше *n*-2-алкенов, чем в смоле из исходного сланца. Учитывая более высокое

* Обогащение диктионемового сланца проводила Ю. Риккен.

содержание ароматических структур в ОБ этого сланца по сравнению с керогеном кукурсита, можно предположить, что под действием фтороводородной кислоты здесь имела место изомеризация боковых алкильных цепей нормального строения в разветвленные, которые при термическом разложении отщепляются в виде *n*-2-алкенов вместо *n*-1-алкенов, образующихся при отщеплении неразветвленных цепей. Поэтому в случае пород, содержащих ОБ значительной степени ароматизированности, применимость метода кислотного обогащения для выделения керогена в малоизмененном виде требует дальнейшего уточнения.

Авторы благодарят И. Клесмента за ценные советы и помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Успенский В. А., Радченко О. А. Описание основных методов битуминологического исследования при обработке материалов опорного бурения. Л., 1955.
2. Руководство по анализу битумов и рассеянного органического вещества горных пород. Л., 1966.
3. Методы битуминологических исследований. Задачи исследований и пути их разработки. Л., 1975.
4. Robinson, W. E. Isolation procedures for kerogens and associated soluble organic materials. — In: Organic geochemistry. Methods and results. Berlin, Heidelberg, New York, 1969, p. 181—195.
5. Hentze, E. Über die Möglichkeit aus bituminösen Gesteinen das Bitumen in seiner ursprünglichen Form zu isolieren. — Z. angew. Chem., 1922, Bd. 35, N 6, S. 330—331.
6. Gaertner, H. R., Kroepelin, H. Petrographische und chemische Untersuchungen von Posidonienschiefer Nordwestdeutschlands. — Erdöl und Kohle, 1956, Bd. 9, N 10, S. 680—682.
7. Kuczynski, W., Andrzejak, A. A note on organic matter extracted from brown coals after treatment with acids. — Fuel, 1961, v. 40, N 3, p. 203—206.
8. Burns, M. S., Durie, R. A., Swaine, D. J. Significance of chemical evidence for the presence of carbonate minerals in brown coals and lignites. — Fuel, 1962, v. 41, N. 4, p. 373—383.
9. Зашкильняк М. М. О деминерализации карпатских менилитовых сланцев. — Вестн. Львов. ун-та. Сер. хим., 1965, вып. 8, с. 88—91.
10. Терехина А. В. Результаты воздействия на уголь некоторых кислот и едкого натра. — Химия тв. топлива, 1971, № 2, с. 11—16.
11. Klement, I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, v. 91, N 2, p. 705—713.
12. Конышина Р. А., Кричко А. А., Никифорова Т. С., Пахомов В. П. Определение состава водородсодержащего газа методом газовой хроматографии. — Химия тв. топлива, 1970, № 4, с. 135—138.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
8/VI 1978

K. UROV, I. NETSAJEV, A. JAANUS

KONTSENTREERITUD HAPETE TOIMEST KUKERSIIDI KEROGEENI KOOSTISELE JA OMADUSTELE

Artiklis on esitatud järeldus, et vesinikurikka, põhiliselt mittearomaatse kukersiidi puhul orgaanilise aine eraldamiseks rakendatav kontsentreeritud mineraalhapestega töötlemise meetod ei muuda oluliselt kerogeeni koostist. Rohkem aromatiseerunud diktüoneemakilda puhul võib seejuures täheldada mõningat kõrvalahelate isomeriseerumist.

K. UROV, I. NECHAYEV, A. JAANUS

ON THE EFFECT OF CONCENTRATED ACIDS ON THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF KEROGEN (ON THE BASIS OF KUKERSITE-SHALE)

In the case of the hydrogen-rich, mainly non-aromatic kerogen of kukersite-shale, the treatment with concentrated mineral acids (a method for the isolation of organic matter) does not call forth any substantial changes in the composition of the kerogen. Some data obtained indicate that aliphatic chains in the more aromatized kerogen of dictyonema shale undergo some isomerization during treatment.