

Р. КОХ, К. КИИС

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОЦЕССА ТЕРМОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА АРГИЛЛИТА — ДИКТИОНЕМОВОВОГО СЛАНЦА МААРДУСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

3. СОСТАВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И ТЕРМОЛИЗ

(Представил О. Киррет)

Статья посвящена выявлению динамики изменения содержания химических элементов в органическом веществе (ОВ) диктионемового сланца и его ОВ-концентратов в ходе термоллиза последних в зависимости от температуры процесса и содержания ОВ в исходном материале, т. е. выявлению функции $C_i = f(T, C_{ОВ})$. В целях большего опосредствования изменений в содержании элементов в ходе термоллиза исследуемых материалов предлагается метод т. н. относительных разностей (ОР). В данном аспекте рассмотрим приведенные в табл. 1 элементы по порядку. Условия опытов по установлению состава и термоллизу вышеупомянутых исходных материалов и полученные при этом результаты приведены в [1].

Водород. Содержание этого элемента, почти равное во всех трех исходных пробах [1], в образующихся смолах резко возрастает (рис. 1)*. Это объясняется компенсационной трансформацией «молекулы» керогена, содержание элементов которой частично меняется при смолообразовании. С повышением температуры термоллиза в интервале 400—600 °C содержание водорода в смолах 0, 1 и 2 резко и согласно снижается на участке 400—500° (рис. 5 [1]), а с повышением ОВ в термоллизуемом материале изменяется мало (рис. 1). Соотношение изотерм таково: $[H]_{400^\circ} \gg [H]_{500^\circ} > [H]_{600^\circ}$.

Углерод. В ходе термоллиза сланца имеет место увеличение концентрации углерода в образующейся смоле против его содержания в исходном керогене (рис. 1) — происходит лабильный компенсационный процесс, в ходе которого наряду с периферической деструкцией «протомолекулы» керогена удаляется определенная доля азота, кислорода и серы из его состава при смолообразовании. Смолу следует рассматривать как продукт, состоящий главным образом из несколько видоизмененных бывших структурных составных частей исходного керогена, что в то же время не противоречит и достройке в иных случаях молекул конечных продуктов при участии свободных радикалов. Совершаются эти превращения в обычных условиях термоллиза под влиянием температуры в сочетании с каталитически воздействующим минеральным веществом исходного материала — чем выше температура

* Зависимости в отношении Н и С на рис. 1 повторяют уже изображенные на рис. 5 в [1]. Но поскольку здесь дается содержание водорода в ОВ исходных материалов, мы вынуждены пойти на такое повторение.

**Элементный состав смол, полученных при термоллизе
диктионемового сланца и его ОВ-концентратов**

Номер опытов	Темпера- тура тер- моллиза, °C	Содержание, %					Величина атомного отноше- ния Н/С
		Н	С	Н	(O+Cl)*≈O	S	

Проба 0 — необогащенный диктионемовый сланец ($\alpha=16,2\%$ ОВ)

4	410	9,90	83,65	0,65	3,02	2,78	1,41
	400**	10,06	83,59	0,64	2,90	2,81	1,42
6	490	8,63	84,14	0,72	3,94	2,57	1,22
	500**	8,62	84,14	0,73	3,95	2,56	1,22
11	600	8,47	84,21	0,86	4,04	2,42	1,20

Проба 1 — ОВ-концентрат 1 ($\beta_1=41,2\%$ ОВ)

1	350	10,14	83,23	1,41	2,72	2,50	1,45
3	400	10,10	83,40	1,31	3,16	2,03	1,44
5	450	9,10	83,54	1,23	4,16	1,97	1,30
8	500	8,63	84,12	0,96	4,43	1,86	1,22
9	550	8,52	84,22	0,78	4,66	1,82	1,21
	600***	8,50	84,25	0,70	4,77	1,78	1,20

Проба 2 — ОВ-концентрат 2 ($\beta_2=47,6\%$ ОВ)

2	400	10,08	83,30	1,38	2,92	2,32	1,44
7	500	8,64	84,11	1,16	4,28	1,81	1,22
10	600	8,51	84,24	0,85	4,65	1,75	1,20

Примечания. * Незначительное содержание Cl в составе (O+Cl) позволяет рассматривать эту сумму в первом приближении как только кислород.

** Данные получены экстраполированием.

*** Данные получены расчетным путем с привлечением результатов 7-го и 10-го опытов с пробой 2. При этом предполагалось, что, хотя разница в содержании ОВ в ОВ-конcentратах составляет 6,4%, «внутренние» закономерности, свойственные смолам, образующимся из одного исходного концентрата, но при разной температуре, для обеих проб аналогичны. Для смолы 2 было рассчитано отношение содержаний каждого элемента при 600 и 500°, полученный коэффициент был затем умножен на величину содержания конкретного элемента в смоле 1 при 500°. Предполагалось, что произведение и будет отвечать его содержанию в смоле 1 при 600°. Кроме того, было откорректировано содержание N, O и S в смоле 1 при 550° с учетом графических данных.

процесса, тем выше степень «карбонизации» смолы, особенно на участке 400—500° (рис. 5 [1]).

Интересно отметить, что при более низкой температуре термоллиза (400° и ниже) количество углерода в смоле тем больше, чем больше минерального вещества в исходном материале. Для изотерм углерода (рис. 1) характерна следующая концентрационная зависимость: $[C]_{400^\circ} \ll [C]_{500^\circ} \leq [C]_{600^\circ}$.

Азот входит в состав имеющихся в диктионемовом сланце и его ОВ-конcentратах аминокислот, глюкозидов и аммонийных солей [2], порфиринов [3]. В ходе флотации содержание азота в керогене ОВ-конcentратов становится несколько ниже (рис. 1), чем в исходном сланце [1]. Содержание этого элемента в смолах ниже, чем в исходном керогене проб. С ростом температуры термоллиза (400—600°) наблюдаются две тенденции (рис. 2): в случае сланца — постепенное повышение содержания N в смоле, а в случае ОВ-конcentратов — наоборот, его понижение. С повышением содержания ОВ в пробах содержание N в смоле при 400° сравнительно сильно возрастает, при 500° тоже возрастает, но меньше, а при 600° даже несколько убывает.

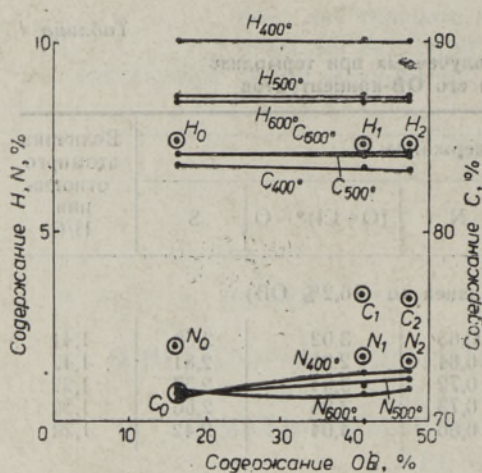


Рис. 1. Изменение содержания водорода, углерода и азота в смолах, полученных в изотермических условиях из диктионемового сланца и его ОБ-концентратов, в зависимости от концентрации ОБ в последних. Точка в кружках — содержание элемента в исходном материале (здесь и на рис. 3 и 4).

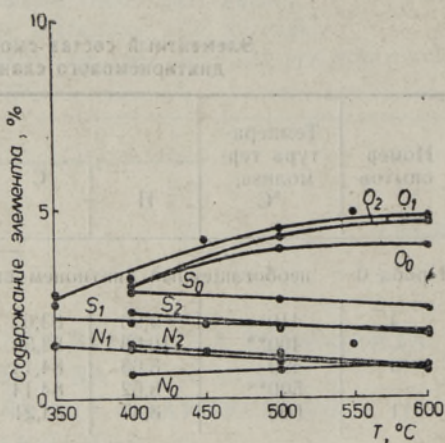


Рис. 2. Зависимость содержания азота, кислорода и серы в смолах от температуры термолитиза исходных проб.

При 20—22%-ной концентрации ОБ в исходном материале содержание N во всех трех смолах становится равным. Можно думать, что это явление закономерно. Для смол из ОБ-концентратов характерно $[N]_{400^\circ} > [N]_{500^\circ} > [N]_{600^\circ}$, тогда как для самого сланца эти соотношения имеют обратное направление.

Кислород. В ОБ продуктов флотации сланца — ОБ-конcentратах — содержание кислорода ниже, чем в ОБ самого сланца [1]. Его содержание в ОБ исходных проб немного (на ~8—13%) выше, чем в смолах (рис. 3). В ходе термолитиза он «расходуется» в основном на образование CO_2 , CO , H_2O и некоторых других количественно менее значимых соединений. С ростом температуры термолитиза и увеличением ОБ в исходном материале содержание кислорода в смолах возрастает (рис. 2 и 3). Положение изотерм таково: $[O]_{400^\circ} \ll [O]_{500^\circ} < [O]_{600^\circ}$.

Сера. В ОБ обоих концентратов содержание серы намного ниже, чем в ОБ исходного сланца [1]. При термолитизе всех трех рассматриваемых проб с ростом температуры в интервале 400—600° и с увеличением ОБ в исходном материале содержание серы в смоле уменьшается (рис. 2, 3), причем $[S]_0 \gg [S]_2 \geq [S]_1$ и $[S]_{400^\circ} > [S]_{500^\circ} > [S]_{600^\circ}$. Ее содержание в смоле ОБ-конcentрата 2 ($\beta_2 = 47,6\%$ ОБ) несколько выше, чем в смоле ОБ-конcentрата 1 ($\beta_1 = 41,2\%$ ОБ) (рис. 3). Уменьшение концентрации серы в сланцевой смоле с ростом температуры термолитиза отмечено также в [4].

Тенденция изменения содержания элементов в смолах из сланцевого материала и особенно величина относительной степени их изменения (по отношению к содержанию данного элемента в исходном материале) — это связующие звенья при характеристике процесса термолитиза, которые могут стать одной из критериальных функций при классификации горючих сланцев. С этой целью нами рассмотрены процессы термолитиза исходного материала при 400 и 600°. В положительной части системы координат (рис. 4) приведены те элементы, содержание которых в смоле ниже, чем в исходном материале (N, O,

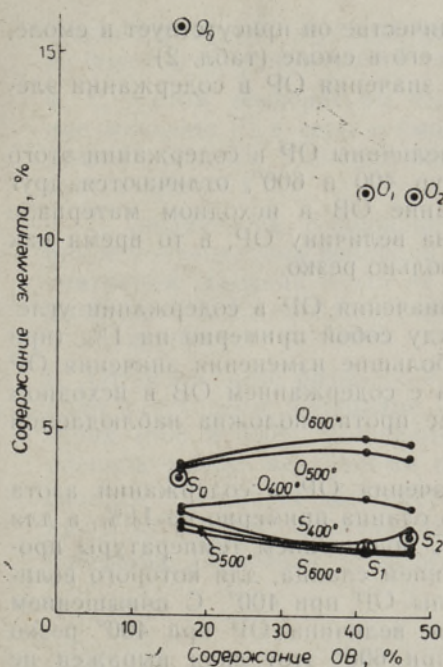


Рис. 3. Зависимость содержания кислорода и серы в смолах от количества ОВ в исходных пробах.

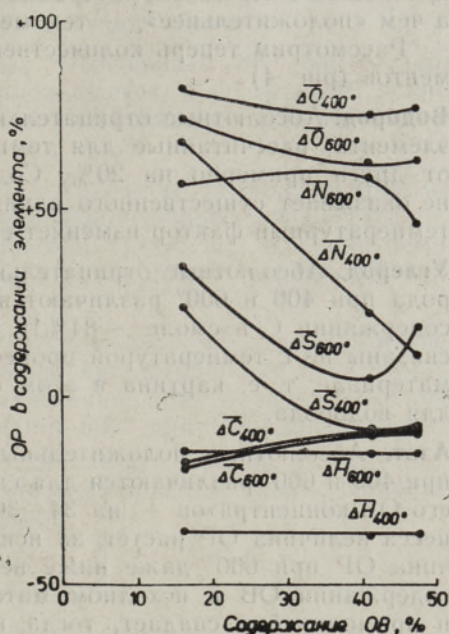


Рис. 4. Относительные разности (ΔC_i) в содержании элементов в ОВ исходных проб и полученных из них смолах в зависимости от содержания ОВ в исходных пробах при 400 и 600° термоллиза.

Таблица 2

Характеристика изменений в содержании химических элементов в процессе превращения ОВ диктyonемового сланца и его ОВ-концентратов в смолы при 400, 600° (пробы 0, 1, 2)

Элемент	Разность ΔC_i в содержании элементов, %						Относительная разность в содержании элемента C_i					
	$\Delta C_i = (C_i)_{\text{ОВ}_{\text{исх}}} - (C_i)_{400^\circ}$			$\Delta C_i = (C_i)_{\text{ОВ}_{\text{исх}}} - (C_i)_{600^\circ}$			$\overline{\Delta C_i} = \frac{\Delta C_i}{(C_i)_{\text{ОВ}_{\text{исх}}}} \cdot 100\%$					
	для смолы, образующейся при 400°			для смолы, образующейся при 600°			для смолы, образующейся при 400°			для смолы, образующейся при 600°		
	0	1	2	0	1	2	0	1	2	0	1	2
Водород	-2,65	-2,72	-2,69	-1,06	-1,12	-1,12	-35,8	-36,9	-36,4	-14,3	-15,2	-15,2
Углерод	-12,42	-6,71	-6,83	-13,04	-7,56	-7,77	-17,5	-8,7	-8,9	-18,3	-9,9	-10,2
Азот	1,34	0,37	0,18	1,12	0,98	0,71	67,7	22,0	11,5	56,6	58,3	45,5
Кислород	12,84	9,22	9,50	11,70	7,61	7,77	81,6	74,5	76,5	74,3	61,5	62,6
Сера	0,89	-0,16	-0,16	1,28	0,09	0,41	24,0	-8,6	-7,4	34,6	4,8	19,0

Примечание. Таблица составлена на основании данных табл. 1 из [1] и табл. 1. Обозначения: C_i — концентрация i -го элемента, %; $(C_i)_{\text{ОВ}_{\text{исх}}}$ — содержание i -го элемента в исходном материале термоллиза, %; $(C_i)_T$ — содержание i -го элемента в смоле при определенной температуре термоллиза, °C.

частично S), а в отрицательной, наоборот, те элементы, содержание которых в смоле выше, чем в исходном (H, C, частично S). Чем ОР в содержании данного элемента «отрицательнее», тем в большем по

сравнению с исходным материалом количестве он присутствует в смоле, а чем «положительнее», — тем меньше его в смоле (табл. 2).

Рассмотрим теперь количественные значения ОР в содержании элементов (рис. 4).

Водород. Абсолютные отрицательные величины ОР в содержании этого элемента, рассчитанные для температур 400 и 600°, отличаются друг от друга примерно на 20%. Содержание ОВ в исходном материале не оказывает существенного влияния на величину ОР, в то время как температурный фактор изменяет ее довольно резко.

Углерод. Абсолютные отрицательные значения ОР в содержании углерода при 400 и 600° различаются между собой примерно на 1% (при содержании С в смоле ~84%!). Наибольшие изменения значения ОР связаны не с температурой процесса, а с содержанием ОВ в исходном материале, т. е. картина в этом случае противоположна наблюдаемой для водорода.

Азот. Абсолютные положительные значения ОР в содержании азота при 400 и 600° различаются для самого сланца примерно на 11%, а для его ОВ-концентратов — на 34—36%. С повышением температуры процесса величина ОР растет, за исключением сланца, для которого величина ОР при 600° даже ниже величины ОР при 400°. С повышением содержания ОВ в исходном материале величина ОР при 400° резко и прямолинейно спадает, тогда как при 600° этот спад выражен не так четко (для пробы 1 $\overline{AN}_{600^\circ}$ выше, чем для пробы 2) и отличается от общего спада ОР при 400°.

Кислород. Абсолютные положительные значения ОР в содержании кислорода при 400 и 600° различаются между собой приблизительно на 7% для сланца и на 13—14% для ОВ-концентратов. С повышением температуры процесса, равно как и с увеличением содержания ОВ в исходном материале, величина \overline{AO} уменьшается, хотя для пробы 2 она несколько выше, чем для пробы 1 при обеих температурах.

Сера. При низкой (400°) температуре смолообразования ОР в содержании серы для ОВ-концентратов имеет отрицательное значение, а для самого сланца — положительное, которое растет с повышением температуры термоллиза. Увеличение содержания ОВ в исходном материале вызывает уменьшение величины ОР — изотерма при 400° уходит в область отрицательных значений (рис. 4).

Выводы

1. Сделана попытка оценить термоллиз по регистрации содержания химических элементов на пути превращения термолизируемого материала в смолу при различных температурах. В связи с этим предложен метод т. н. относительных разностей в содержании элементов, который в принципе может быть использован в качестве диагностического при классификации горючих сланцев различных месторождений.

2. Изучение концентраций элементов показало следующее: содержание водорода и углерода в ОВ исходного материала ниже, чем в образующейся смоле, а содержание азота, кислорода и серы, наоборот, выше. Содержание серы в ОВ-конcentратах и получаемых из них смолах примерно одинаково.

3. На пути от исходного ОВ к смоле имеют место более или менее уравновешенные дегидрогенизация и декарбонизация керогена (образование H_2O , H_2S , NH_3 , пиридиновых оснований, CO_2 , CO и др.)

с одновременным образованием соединений углеводородного характера из более стабильных частей «керогеновой» молекулы.

4. С ростом температуры термолитиза в интервале 400—600° содержание водорода [1] и серы в смолах уменьшается, а углерода [1] и кислорода возрастает. Концентрация азота увеличивается в смоле 0 и убывает в смолах 1 и 2.

5. С увеличением содержания ОВ в исходном термолитизуемом материале концентрация водорода в смоле незначительно возрастает, а концентрация углерода почти не изменяется, только при 400° она немного уменьшается. Содержание кислорода в смоле возрастает при 400 и 500° и слегка убывает при 600°.

6. Относительные разности в содержании водорода, углерода и кислорода в исходном материале и в смоле при выбранных двух температурах (400 и 600°) изменяются аналогично, хотя в случае кислорода разница между величинами при 400 и 600° для ОВ-концентратов несколько превышает вычисленную для самого сланца. Поведение $\overline{\Delta S}$ при 600° немного отклоняется от прослеживаемой закономерности, а поведение $\overline{\Delta N}$ вообще ей не подчиняется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кох Р., Кийс К. О некоторых особенностях процесса термолитиза органического вещества аргиллита — диктионемового сланца Маардуского месторождения. 1. Выход продуктов термолитиза. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 1, 8—18.
2. Фомина А. С., Нанпа Л. А. К вопросу о природе азота органического вещества диктионемового сланца. — Геохимия, 1964, № 2, 163—170.
3. Сагаченко Т. А., Бейко О. А. Азотистые структуры в органическом веществе горючих сланцев. — В кн.: III Всесоюзное совещание «Геохимия горючих сланцев». Тезисы докладов. Таллин, 1982, 144—145.
4. Сийрде А. К. Некоторые новые данные о диктионемовом сланце. Тр. Таллин. политех. ин-та, 1956, вып. III, сер. А, № 73, 3—22.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
6/VI 1983

R. KOCH, K. KIIS

MAARDU LEIUKOHA ARGILLIIDI — DIKTUONEEMAKILDA — ORGAANILISE AINE TERMOLÜÜSI MÕNINGATEST ISEÄRASUSTEST

3. Orgaanilise aine koostiselemendid ja termolüüs

Artiklis on vaadeldud diktüoneemakilda orgaanilise aine ja sellest saadud orgaanilise aine kontsentratsioonide koostisse kuuluvate keemiliste elementide sisaldust termolüüsitavates materjalides ja neist moodustuvates õlides ning leitud, et elementide sisaldus muutub sõltuvalt termolüüsi temperatuurist. Keemiliste elementide sisaldus õlides oleneb aga ka orgaanilise aine hulgast termolüüsitavas materjalis.

Artiklis on kasutusele võetud nn. suhteliste vahede meetod, mis kujutab endast konkreetse elemendi sisalduse vahet algaines ja sellest moodustuvavas õlis jagatuna sama elemendi sisaldusega algaines. Põhimõtteliselt võib suhtelist vahet kasutada diagnostiliseks otstarbeks põlevkivide klassifitseerimisel.

PECULIARITIES OF THERMOLYSIS OF ORGANIC MATTER IN MAARDU ARGILLITES (ALUM SHALE)

3. Compositional elements of organic matter and thermolysis

The authors consider the content of elements present in the organic matter of alum shale and in the concentrates of organic matter of the shale, in the thermolyzed materials and oils formed.

The variations in the content of these elements are highly temperature-dependent. The organic content in the thermolyzed material also affects the content of elements in the oils. The relative differences in the concentration of elements between the starting material and its oils may principally be used for diagnostic purposes in the classification of oil shales.

1. Koch, P., Kiis, K. O. *Organic matter in alum shale and its thermolysis*. In: *Organic matter in alum shale*. Tallinn, 1982. 22 p.
2. Koch, P., Kiis, K. *Organic matter in alum shale and its thermolysis*. In: *Organic matter in alum shale*. Tallinn, 1982. 22 p.
3. Koch, P., Kiis, K. *Organic matter in alum shale and its thermolysis*. In: *Organic matter in alum shale*. Tallinn, 1982. 22 p.
4. Koch, P., Kiis, K. *Organic matter in alum shale and its thermolysis*. In: *Organic matter in alum shale*. Tallinn, 1982. 22 p.

Institute of Chemistry, Estonian Academy of Sciences, Tallinn, U.S.S.R.

R. KOCH, K. KIIS

MAARDU LEIUKOH ARGILLIDID — DIKTOONEMAHKID
ORGANILISE AINE THERMOLYSE TULEMUSTEST

3. Organilise aine koostisained ja termolüüs

Autorkid on vaadeldud Maardu leiukohas orgaanilise aine ja selle termolüüsi tulemusi. Arvatakse, et orgaanilise aine koostisained ja nende kontsentratsioonid võivad olla kasulikud diagnostiliste eesmärkide saavutamiseks. Orgaanilise aine koostisained ja nende kontsentratsioonid võivad olla kasulikud diagnostiliste eesmärkide saavutamiseks. Orgaanilise aine koostisained ja nende kontsentratsioonid võivad olla kasulikud diagnostiliste eesmärkide saavutamiseks.