

*Р. ВЕСКИ, А. ФОМИНА, Рудольф КОХ, Хилья ТААЛ,
Рейн КОХ, Валентине ЭЛЬБРЕХТ, Э. РЕАЛО*

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СЫРЬЕВЫХ КАЧЕСТВ БОЛГАРСКОГО ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА МЕСТОРОЖДЕНИЯ КРАСАВА

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СЛАНЦА И БИТУМОИДОВ

(Представил О. Эйзен)

Сравнительно небольшие месторождения верхнеэоценовых горючих сланцев в Болгарии стали предметом детального исследования лишь в самое последнее время, хотя сланец месторождения Красава подвергался опытной переработке еще в 1914—1927 гг. [1]. По условиям добычи это месторождение предпочтительнее других и к тому же оно расположено вблизи промышленного района.

Красаваский сланец многозолен [2], выход смолы при его полукоксовании составляет 50—52% на органическое вещество (ОВ) [3], а выход битумоида А на породу — 0,7% [4]. Битумоиды изучены методами ИК-спектроскопии [4, 5] и ГЖХ [5]. При лабораторном окислении ОВ красаваского сланца был получен достаточно высокий выход алифатических дикарбоновых кислот [6, 7], хотя и ниже, чем при окислении ОВ мандраского сланца [8]. Все это предопределило проведение специальных опытов по окислению именно красаваского сланца как в лабораторной, так и в опытной установках методом, разработанным в Институте химии АН ЭССР [9]. Этот метод предусматривает использование в качестве исходного сырья ОВ-концентратов сланца. Обогащение же красаваского сланца до сих пор было малоуспешным [10], что побудило нас исследовать его детальнее с целью получения концентратов, более богатых ОВ.

В рамках данной статьи приводятся общая характеристика пробы исследованного горючего сланца, его органической и неорганической частей, а также данные по обработке исходного материала хлористоводородной и азотной кислотами.

Экспериментальная часть

Проба горючего сланца была отобрана работниками научно-производственного объединения «Сланцевая промышленность» Министерства минеральных ресурсов Болгарии взрывным методом в восточной части месторождения Красава Перникского округа из карьера № 2 по сечению № 2. При этом верхний 8-метровый слой выветрелого сланца был отброшен. Характеристика 5-тонной пробы сланца по паспорту, %: $W^a=0,4$; $A^c=63,5$; $(CO_2)_{\text{минер}}=7,8$ и $УГМ^*=100-A^c-(CO_2)_{\text{минер}}=28,7$. Для дальнейшего анализа проба измельчалась на комбинированной установке из щековой и валковой дробилок СМ-165А на Опытно-

* Условная горючая масса.

Химический состав сланца месторождения Красава

Компонент	Содержание, %		Компонент	Содержание, %	
	в сланце	в минеральной части сланца		в сланце	в минеральной части сланца
SiO ₂	28,73	39,87	K ₂ O	0,94	1,30
Al ₂ O ₃	9,46	13,13	Na ₂ O	5,06	7,02
TiO ₂	0,41	0,57	FeS ₂	5,30	7,36
V ₂ O ₅	0,019	0,026	MnO	0,12	0,17
CO ₂	8,89	12,34	MoO ₃	0,0024	0,0033
SO ₃	0,17	0,23	CuO	0,0188	0,0260
P ₂ O ₅	0,25	0,35	NiO	0,0053	0,0074
Fe ₂ O ₃	0,68	0,94	ZnO	0,0120	0,0166
FeO	0,71	0,99	PbO	0,0043	0,0059
CaO	10,01	13,89	Σ	~ 72,06	~ 100,02
MgO	1,27	1,76	органическое вещество	~ 27,94	

Примечания: 1. По данным мёсбауэровской спектрометрии, соотношение ковалентно и ионно связанных форм железа(II) составляет 84,6:18,4. Общее же количество железа в пробе определено методами химического анализа.

2. Содержание магния и микроэлементов в сланце определено с помощью атомно-абсорбционной спектрофотометрии П. Кохом.

технической базе АН ЭССР (ныне Опытный завод Института химии АН ЭССР) до крупности —3,0 мм. Тонкое измельчение материала производилось в роторной мельнице МАП-2.

Технический анализ пробы показал, что выход золы A^c горючего сланца при температуре $825 \pm 25^\circ\text{C}$ составляет 63,1% и содержание $(\text{CO}_2)_{\text{минер}}$ — 8,8% (ГОСТ 13455-68). В целях определения содержания ОВ в исходном и декарбонатизированном 10%-ной HCl сланцах соответствующие пробы подвергали химическому анализу по Стадникову [1] и термогравиметрическому анализу (ТГА) в окислительных условиях [12]. Данные 1-го метода: A^c — 36,7%; растворимая в HCl часть — 31,8%, что в сумме составляет 68,5%; остальное количество — 31,5% — падает на ОВ. Данные ТГА-анализа натурального сланца: A^c — 61,8%, $(\text{CO}_2)_{\text{минер}}$ — 7,5%, что в сумме составляет 69,3%; остаток — 30,7% — ОВ. Данные ТГА-анализа декарбонатизированного 10%-ной HCl сланца: A^c — 38,4%, растворимая в кислоте часть — 31,8%, что в сумме составляет 70,2%; остаток — 29,8% — приходится на ОВ. Как видно, оба метода дают приблизительно одинаковые содержания ОВ. Элементный состав ОВ (ГОСТ 6381-71) декарбонатизированного сланца, %: С — 67,1; Н — 9,2 и (N+O+S) — 23,7; атомное отношение Н/С — 1,65.

Полный химический анализ минеральной части сланца проводили классическими методами количественного анализа**, с помощью атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе фирмы «Руе Уписат» и мёсбауэровской спектрометрии.

Аналитические данные показывают, что минеральная часть сланцев имеет карбонатно-алюмосиликатный состав (табл. 1), что согласуется с результатами исследований [2]. Однако не все данные по содержанию неорганических компонентов в исследованной пробе совпадают с

** Анализы выполнены П. Кохом и В. Эльбрехт.

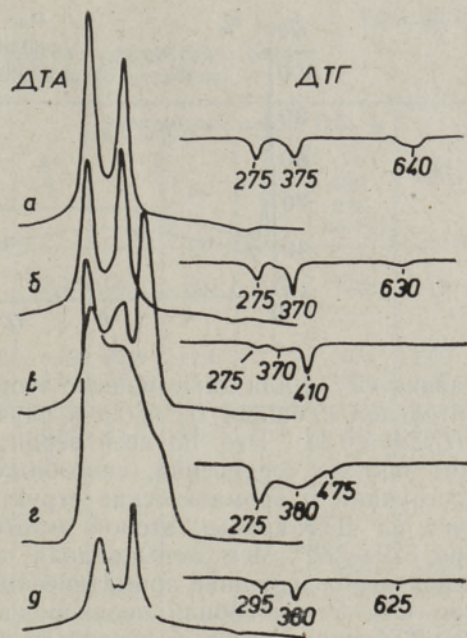


Рис. 1. Дериватограммы исходной (средней) пробы красаваского сланца (а) и выделенных из нее неоднородностей (прослоек, включений и т. д.): светлой I (б), углеподобной (в), темной (г) и светлой II (д). См. табл. 2.

данными [2], что свидетельствует о неоднородности состава сланца данного месторождения. Действительно, уже в небольшом куске сланца можно визуальнo выделить несколько различающихся между собой прослоек и включений. Их дериватографический анализ показал, что менее богатые ОВ составные сланца (рис. 1, б и д) существенно не отличаются от его средней (исходной) пробы (рис. 1, а). Судя по потере веса при 625—640 °С на дифференциально-термогравиметрических кривых (ДТГ-кривых), отвечающих эндотермическому минимуму на ДТА-кривых, исходная проба содержит больше карбонатов. В них несколько больше лабильных структур ОВ, которые обуславливают при термоокислительной деструкции в токе воздуха первый экзотермический эффект на ДТА-кривых с максимумом в интервале 275—295° (рис. 1; температура указана только на ДТГ-кривых). Площадь этого пика H_1 занимает больше $1/2$ суммарной площади экзотермических пиков ΣH , тогда как у неоднородностей б—д $H_1/\Sigma H$ или

Таблица 2

Данные дериватографического анализа красаваского сланца

Проба	Навеска в расчете на ОВ, мг	Содержание, %			$H_1/\Sigma H$
		Ас	$(CO_2)_{\text{минер}}$	ОВ	
Исходный сланец	112	61,8	7,5	30,7	0,58
Неоднородности:					
светлая I	110	68,9	4,8	26,3	0,50
углеподобная	103	19,8	нет	80,2	0,34
темная	315	6,5	„	93,5	~0,5
светлая II	81	77,6	2,8	19,6	0,45
Исходный сланец					
декарбонатизированный 10%-ной HCl	160	57,5	нет	42,5	0,73
обработанный 20%-ной HNO ₃	158	60,5	„	39,5	0,68

Примечание: Дериватограммы неоднородностей см. на рис. 1.

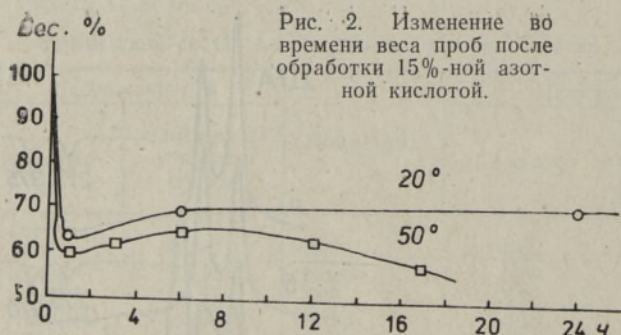


Рис. 2. Изменение во времени веса проб после обработки 15%-ной азотной кислотой.

равняется $1/2$, или даже меньше этого значения (табл. 2). Самой незначительной площадью H_1 была в случае углеподобной неоднородности α ($H_1/\Sigma H = 0,34$). Это, по всей вероятности, означает, что ее ОВ содержит больше соединений, способных превращаться при термической деструкции в ароматические структуры. При окислении им соответствует на ДТА-кривых второй экзотермический эффект с максимумом при $370-380^\circ$. Чем меньше доля первого экзотермического пика, тем вероятнее содержание ароматических структурных единиц уже в исходном ОВ. Углеподобная неоднородность α красаваского сланца имеет на ДТА-кривой еще и третий экзотермический пик (410°), площадь которого составляет 37% от общей площади всех экзотермических пиков. Данный пик может быть обусловлен присутствием изначальных ароматических структур в ОВ этой неоднородности. Наличие аналогичных структур отражается и на ДТА-кривой темной неоднородности. Однако из-за слишком большой навески, взятой для анализа пробы сланца, этот пик оказался смятым предыдущим. Третий экзотермический эффект можно было бы связать с окислением пирита, но не в случае данной неоднородности, в ИК-спектре которой отсутствует узкая полоса, характерная для пирита (400 см^{-1}).

Элементный состав ОВ углеподобной неоднородности сланца, %: С — 83,3; Н — 7,7; N — 4,0 и О — 5,0; атомное отношение Н/С — 1,11 (анализ проведен на автоматическом анализаторе CNH фирмы «Hewlett Packard», США). При сравнении этого состава с составом ОВ исходной пробы сланца видно, что они сильно различаются.

Обработка красаваского сланца 10%-ной HCl по Стадникову [11] увеличивает содержание ОВ в остатке с 30,7 до 42,5% за счет разложения карбонатов и, до некоторой степени, других компонентов сланца. Обработка же пробы сланца 20%-ной HNO_3 приводит к увеличению содержания ОВ до 39,5%. ДТА-кривые обработанных и необработанных кислотами разновидностей сланца при своей аналогии различаются лишь интенсивностью первого экзотермического пика (см. отношение $H_1/\Sigma H$ в табл. 2), что свидетельствует о влиянии минеральных составляющих на ход термоокислительной деструкции ОВ сланца. При обработке HCl ОВ сланца изменяется мало. При обработке HNO_3 в течение первых двух часов снижается количество минеральных составляющих сланца, а затем происходит присоединение окислителя к ОВ, что изменяет его растворимость, увеличивает выход экстрактов и содержание в них азота и кислорода (табл. 3) и при повышенных температурах обработки приводит к деструкции ОВ (рис. 2). Немаловажную роль при этом играет и концентрация кислоты. Так, при обработке сланца 20%-ной HNO_3 в течение суток были получены экстракты, содержавшие значительно больше гетероатомов, чем при обработке 15%-ной HNO_3 в течение 7 месяцев.

Согласно ^1H -ЯМР-спектрам, экстракты (битумонды) как обработанного, так и необработанного кислотами красаваского сланца имеют

Таблица 3

Химическая характеристика экстрактов красаваского сланца,
необработанного и обработанного кислотами

Объект анализа	Выход, %		Ас, %	Элементный состав ОБ, %				Н/С
	об- щий	ОБ		С	Н	Н	О (по раз- ности)	
Исходный сланец	100,0	100,0	63,1	69,2	9,0	2,4	19,4	1,56
Экстракты битумоида А из ис- ходного сланца:								
эфирный	1,25	3,97	0,09	85,9	12,1	1,1	0,9	1,69
ацетоновый	0,29	0,89	3,08	77,2	8,8	4,0	10,0	1,37
Средневзвешенное	—	—	0,65	84,3	11,5	1,6	2,6	1,64
Суммарное	1,54	4,86	—	—	—	—	—	—
Экстракты битумоида С из декарбонизированного 10%-ной HCl сланца:								
эфирный	0,25	0,70	11,13	57,7	7,9	1,9	32,5	1,64
ацетоновый	0,66	1,78	15,20	58,2	6,7	3,3	31,8	1,38
Средневзвешенное	—	—	14,07	58,1	7,0	2,9	32,0	1,44
Суммарное	0,91	2,48	—	—	—	—	—	—
Средневзвешенное битумои- дов А и С	—	—	5,64	75,4	10,0	2,0	12,6	1,59
Суммарное битумоидов А и С	2,45	7,34	—	—	—	—	—	—
Экстракты из сланца, обрабо- танного 20%-ной HNO ₃ в течение суток:								
эфирный	2,17	6,89	1,03	67,9	8,5	4,3	19,3	1,50
ацетоновый	1,05	3,33	4,50	63,9	6,6	7,4	22,1	1,24
Средневзвешенное	—	—	2,16	66,7	7,9	5,3	20,1	1,42
Суммарное	3,22	10,22	—	—	—	—	—	—
Экстракты из сланца, обрабо- танного 15%-ной HNO ₃ в течение 7 месяцев:								
эфирный	2,35	7,44	1,22	76,1	10,2	2,8	10,9	1,61
ацетоновый	1,50	4,35	8,58	62,1	6,9	7,4	23,6	1,33
Средневзвешенное	—	—	4,09	70,9	9,0	4,5	15,6	1,52
Суммарное	3,85	11,79	—	—	—	—	—	—

преимущественно алифатический характер. Максимальное количество ароматических протонов (5—6% от общего их числа) установлено в ацетоновом битумоиде А сланца, не подвергавшегося кислотной обработке (рис. 3, б; интервал 6,5—9,0 м. д.).

Битумоид С содержит больше кислорода (табл. 3), что находит отражение и в ¹H-ЯМР-спектрах (рис. 3, в): доля прямоцепочечных структурных единиц (—(CH₂)_n—, где $n \geq 4$, интервал 1,05—1,48 м. д.) значительно уступает таковой, например, в эфирном битумоиде А (рис. 3, а). В спектре ацетонового битумоида С, метилированного диазометаном, прослеживается сигнал от алифатических карбметоксильных групп (3,65 м. д.), свидетельствующий о том, что кислород связан в карбоксильных группах алифатических структур. Имеются, по-видимому, и ароматические карбметоксильные группы (~3,9 м. д.).

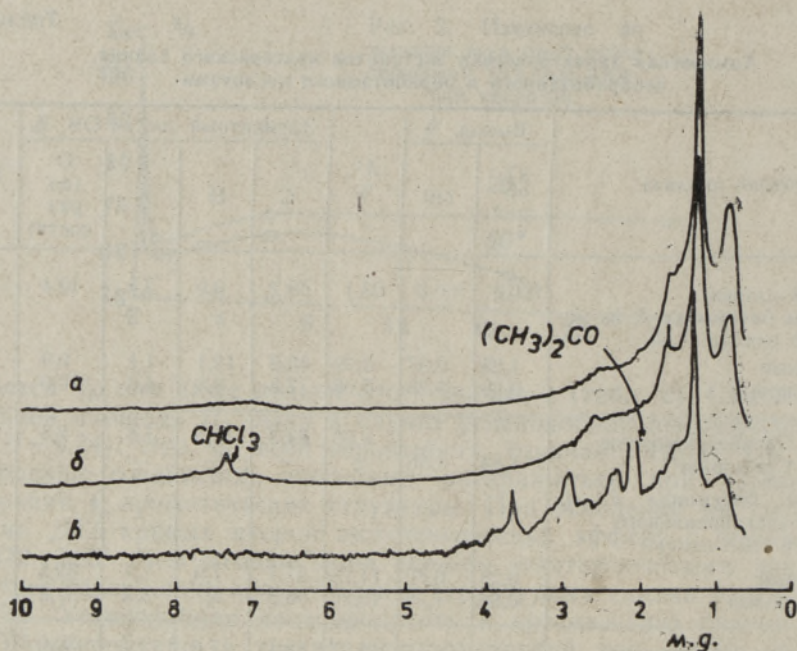


Рис. 3. ^1H -ЯМР-спектры эфирного (а) и ацетонового битумоида А (б) и метилированного диазометаном эфирного битумоида С (в).

Итак, при исследовании крупной представительной пробы красаваского сланца получены новые данные. Выяснено, например, что она по многим показателям отличается от других ранее изученных проб сланца месторождения Красава. Кроме того, выявлена неоднородность сланца этого месторождения. Например, уже в небольших кусках сланца выделяются включения, очень богатые ОВ (80—93%). На основании данных дериватографического* и элементного анализов установлено, что эти включения отличаются от основной массы химическим составом — они более ароматичны. Небольшое содержание ароматических структур отмечено и в экстрактах (битумоидах) обработанного и необработанного минеральными кислотами красаваского сланца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каменов Б. Г. Нефтошисти и тяхно разпространение в България. — Природа (НРБ), 1977, 26, № 4, 39—42.
2. Каменов Б., Панов Г., Григоров Г. Геоложка характеристика на битуминозните скали от находищата Красава, Гурково и Боров дол. — Нефтена и въглищна геология, 1977, 7, 5—15.
3. Ангелова Г., Тоцев Д., Минкова В. Природа и състав на органичната маса на битуминозни скали от някои находища в България. — Нефтена и въглищна геология, 1977, 7, 53—60.
4. Янков Л., Кырджиева Л. Изследование состава палеогеновых битумолитов месторождения Красава, Перникского района. — Нефтена и въглищна геология, 1977, 7, 46—52.
5. Вычев В., Керакова Е., Ковачев Г., Цаков К. Геохимическая характеристика болгарских битумолитов. 1. Некоторые предварительные результаты. — Нефтена и въглищна геология, 1975, 1, 14—25.
6. Вески Р. Э., Палу В. А., Бондарь Е. Б., Фомина А. С. Об органическом веществе палеогеновых болгарских сланцев. — В кн.: Органическое вещество в современных и ископаемых осадках (Седикахиты). Тезисы докладов. М., 1979, 119—120.

7. Ангелова Г. К., Будинова Т. К., Развигорова М. С. Исследование продуктов окисления болгарских горючих сланцев месторождений Красава и Боров Дол щелочным раствором перманганата калия и молекулярным кислородом под давлением. — В кн.: Геохимия горючих сланцев. Тезисы докладов. Таллин, 1982, 13—14.
8. Фомина А., Вески Р., Палу В. Получение карбоновых кислот окислительной деструкцией керогенов болгарских горючих сланцев. — В кн.: Механизм действия и реакционная способность гидроперекисных разложителей и дезактиваторов перекисных радикалов. Рефераты. София, 1977, 60—61.
9. Фомина А. С., Вески Р. Э., Мянник А. О. Химическая переработка керогена сланца-кукерсита на диметилловые эфиры дикарбоновых кислот и сланцевое ростовое вещество. Таллин, 1984 (в печати).
10. Ионас Р. Э., Фадеева Р. Е., Клементьева Г. И. Исследование обогатимости горючих сланцев некоторых месторождений. — В кн.: Геохимия горючих сланцев. Таллин, 1978, 46—48.
11. Стадников Т. Л. Анализ горючих сланцев. Л., 1933, 72.
12. Таал Х., Сюгис-Рулли А., Палме Х. О дериватограммах горючего сланца-кукерсита. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1978, 27, № 3, 197—199.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
29/IV 1983

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

R. VESKI, A. FOMINA, Rudolf KOCH, Hilja TAAL, Rein KOCH,
Valentine ELBRECHT, E. REALO

BULGAARIA KRASAVA LEIUKOHA PÕLEVKIVI TOORAINELISTE OMADUSTE UURIMINE

1. Põlevkivi ja bitumoidi üldiseloostus

Artiklis on esitatud Krasava leiukoha põlevkivi derivatograafilise ja mineraalosa ning lahjendatud hapete (HCl, HNO₃) vesilahustega töödeldud põlevkivi ekstraktide keemilise analüüsi tulemused.

R. VESKI, A. FOMINA, Rudolf KOCH, Hilja TAAL,
Rein KOCH, Valentine ELBRECHT, E. REALO

INVESTIGATION OF CHEMICAL RAW MATERIAL PROPERTIES OF BULGARIAN KRASAVA OIL SHALE

1. Characterization of oil shale and oil shale extracts

In the article data about the chemical composition of Krasava oil shale are given. By using thermogravimetric and elemental analyses, the heterogeneity of the investigated oil shale was established. Some microlayers have about 80—93% of organic content and a somewhat lower H/C atomic ratio (1.11) as compared with the average organic content of oil shale (1.65).

The ¹H-NMR investigations of the extracts of HCl or HNO₃-treated oil shale give evidence of the presence of protons of aromatic structure (5—6%).