

*Р. ВЕСКИ, Хилья ТААЛ, Лилья ЛАХЕ,  
Евгения БОНДАРЬ, А. ФОМИНА*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СТУПЕНЧАТОГО АЗОТНОКИСЛОТНОГО ОКИСЛЕНИЯ КЕРОГЕНА КУКЕРСИТА

### 1. Нерастворимые в азотной кислоте продукты

*Представлена О. Эйзенем*

При изучении структуры керогена горючих сланцев широко применяется метод ступенчатого окисления. При этом менее изученными до сих пор остаются нерастворимые продукты окисления, как справедливо отмечается в одной из работ, посвященной ступенчатому окислению каолинитов, в том числе керогена кукерсита, перманганатом калия в щелочной среде [1]. Последнее относится и к аналогичным продуктам азотнокислотного окисления, причем работы, касающиеся ступенчатого окисления горючих сланцев азотной кислотой, практически отсутствуют, что и обусловило целесообразность проведения данного исследования.

#### Экспериментальная часть

**Сырье.** Сланец керновой пробы 21. 06. 72. П. Д. П. уч. № 2 сб. лав. 19—20, пласт В шахты Сомпа Эстонской ССР.

**Обогащение.** Флотационным способом был получен концентрат с извлечением керогена 87%.\* Флотореагенты вместе с битумондом А извлекались в аппарате Сокслета смесью этилового спирта и бензола (1:1). Концентрат сушился в вакууме при 50—60 °С. Характеристика концентрата приведена в табл. 1.

**Условия окисления.** Окисление 900 г концентрата осуществлялось в 7 ступеней (см. рис. 1). Азотная кислота («специальная», о. ч. 11—3) разбавлялась дистиллированной водой. Отношение жидкой и твердой фаз 2,66 : 1 л/кг.

**Разделение продуктов.** Реакционная смесь после каждой ступени разделялась фильтрованием на нерастворимые и растворимые в азотной кислоте продукты. Промытые дистиллированной водой и высушенные нерастворимые продукты до направления на следующую ступень предварительно экстрагировались этиловым эфиром с целью извлечения кислот для хроматографического анализа. Часть продуктов каждой ступени дополнительно экстрагировалась ацетоном и 0,5—1%-ным водным раствором едкого натра. Кислоты из щелочного раствора выделялись его подкислением до pH 1—2 и фильтрацией. Остаток экстракции — нерастворимый в щелочи продукт превращения керогена.

**Сушка продуктов** осуществлялась при 50—60° в вакуумном сушильном шкафу.

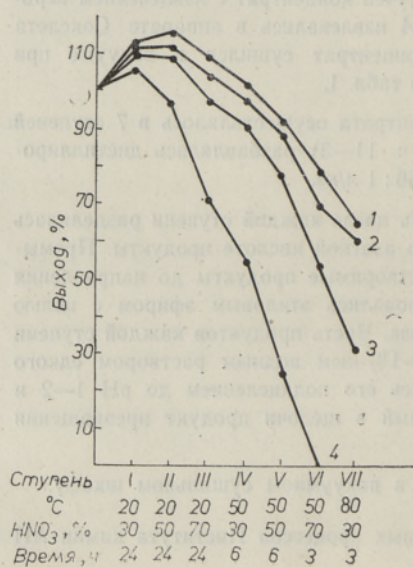
\* Обогащение проводилось в секторе обогатительных процессов Института химии АН Эстонской ССР В. Ахелик.



Таблица 1

## Характеристика продуктов окисления

Ступень	Экстракция			Выход зола, %	Элементный состав ОВ, %				Н/С атом.
	эфиром	ацетоном	щелочью		С	Н	N	О (по разности)	
I	—	—	—	13,8*	79,9	9,7	0,3	11,0	1,5
	+	—	—	6,7	67,2	7,8	3,5	21,5	1,4
	+	—	—	6,6	67,6	7,9	3,6	20,9	1,4
	+	+	—	6,6	67,0	8,2	3,3	21,5	1,5
II	+	+	+	5,8	68,1	7,9	3,1	20,9	1,4
	—	—	—	5,9	62,3	7,0	4,6	26,1	1,3
	+	—	—	6,2	61,9	7,1	4,3	26,7	1,4
	+	+	—	6,6	64,0	7,5	4,1	24,4	1,4
III	+	+	+	9,1	62,8	7,4	3,3	26,5	1,4
	—	—	—	5,6	59,1	6,6	4,9	29,4	1,3
	+	—	—	5,8	60,1	6,8	4,8	29,3	1,4
	+	+	—	6,2	61,0	7,2	4,5	27,3	1,4
IV	+	+	+	7,3	65,7	7,7	3,5	23,1	1,4
	—	—	—	5,9	56,8	6,5	3,0	33,7	1,4
	+	—	—	6,0	56,8	6,7	4,4	32,1	1,4
	+	+	—	6,7	60,9	7,4	4,5	27,2	1,5
V	+	+	+	5,5	64,9	7,8	3,3	24,0	1,4
	—	—	—	6,1	55,6	6,4	4,3	33,7	1,4
	+	—	—	6,5	56,0	6,8	4,3	32,9	1,4
	+	+	—	6,7	60,5	7,3	4,4	27,8	1,4
VI	+	+	+	12,0	63,8	7,7	3,3	25,2	1,4
	—	—	—	7,0	54,2	6,5	4,3	35,0	1,4
	+	—	—	7,9	55,6	6,6	4,2	33,6	1,4
	+	+	—	9,9	59,1	7,4	4,3	29,2	1,5
VII	—	—	—	8,1	55,6	6,7	4,2	33,5	1,5
	+	—	—	8,6	55,6	6,6	4,3	33,5	1,4
	+	+	—	15,1	60,2	7,4	4,1	28,3	1,5
	+	+	—						

\*  $(\text{CO}_2)_{\text{минер.}}$  2,4%

Элементный анализ был проведен на автоматическом анализаторе 185 CNH фирмы Hewlett—Packard (США) в секторе инструментального анализа Института химии АН Эстонской ССР.

ИК-спектры в виде таблеток с КВг были сняты на спектрофотометре UR-10 фирмы Zeiss (ГДР) в диапазоне  $3200-450 \text{ см}^{-1}$ . Навеска пробы была эквивалентна 5 мг органического вещества (ОВ).

Дериватограммы снимались на дериватографе ОД-102 (Венгрия). Навески до

Рис. 1. Условия окисления и выходы ОВ в неразстворимые продукты окисления (1), их остатки после экстрагирования эфиром (2), ацетоном (3) и после обработки щелочью (4) от керогена.



450 мг распределялись равномерно на 5 платиновых тарелках, слабый ток воздуха создавал окислительные условия. Скорость нагревания  $10^\circ/\text{мин}$ . Эталонем служила окись алюминия о. ч., предварительно прокаленная при  $1200^\circ$ .

### Обсуждение результатов

В холе мягкой ступенчатой окислительной деструкции концентрат керогена кукурсита сохраняет свой порошкообразный вид, становясь все более светло-желтым. Незначительное комкование отмечалось на двух последних ступенях.

Увеличение количества ОВ наблюдалось для первых четырех ступеней (рис. 1, 1), что объясняется доминирующим присоединением кислорода и азота (табл. 1).

По мере углубления окисления нерастворимые в азотной кислоте продукты в большей степени получают способность растворяться в эфире, ацетоне и щелочи (рис. 1, 2—4).

Начиная с IV ступени элементные составы всех упомянутых продуктов в значительной мере стабилизируются (табл. 1). Можно отметить также, что при экстракции эфиром и ацетоном удаляются преимущественно кислородсодержащие компоненты, а щелочью — также и азотсодержащие. Щелоченерастворимые вещества, хотя и содержат меньше гетероатомов, однако имеют достаточно много азота по сравнению с керогеном. Отношение Н/С практически не меняется.

Выход нерастворимых в слабой азотной кислоте, но растворимых полностью в органических растворителях и щелочи органических продуктов на VI ступени составлял 79,3% от керогена, или 54,8% углерода от исходного в керогене, что больше полученного ранее [2, 3].

Близкие отношения Н/С керогена кукурсита и нерастворимых в щелочи остатков, полученных при перманганатном окислении [1, 2], свидетельствуют о том, что при окислении обоими окислителями не происходит предпочтительного удаления структур, значительно отличающихся от структур керогена.

Так как элементный состав нерастворимых продуктов окисления не отличается от состава исходного керогена [2], можно представить окисление перманганатом калия в щелочной среде как непрерывное «коркоудаление» с поверхности зерен керогена.

Иное представление об этом процессе получается из данных [1], когда перманганат калия, аналогично азотной кислоте, внедряет в кероген кислород в пределах 23,7—26,4%. Однако не исключено, что это вызвано выветренностью исходной пробы (кислорода, вместо 11—12, 15,0%). При окислении перманганатом калия в остатке увеличивалось содержание веществ, не окисляющихся при мокром способе определения углерода. Накопление этих более стабильных структур не отражается на элементном составе, ИК-спектрах и дериватограммах, приводимых в [1].

Для более детального выяснения влияния азотной кислоты на кероген кукурсита нерастворимые продукты, освобожденные от щелочерастворимых веществ, анализировались с помощью ИК-спектроскопии и дериватографии.

ИК-спектры проб (рис. 2), обработанных азотной кислотой, имеют поглощение нитрогруппы: валентное асимметрическое колебание связи  $\text{C}-\text{NO}_2$  при 1545 и симметрическое колебание при  $1365 \text{ см}^{-1}$  [4]. Увеличивается также содержание в пробах карбоксильной группы, что доказывает повышение интенсивности поглощения группы  $\text{C}=\text{O}$  при  $1712 \text{ см}^{-1}$ . Влияние карбоксилатов отпадает, так как пробы после щелочной обра-



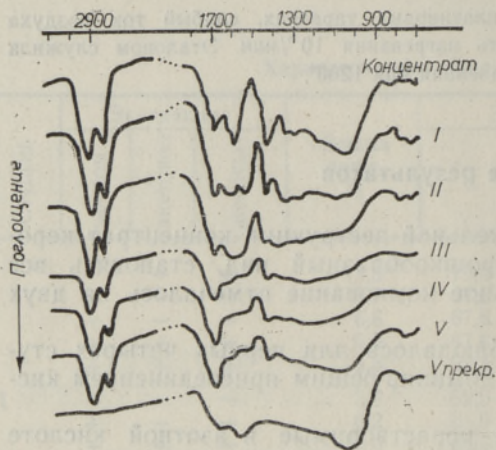


Рис. 2. ИК-спектры концентрата керогена кукуерсита, нерастворимых в щелочи продуктов I—V ступеней и прекращенного опыта V ступени.

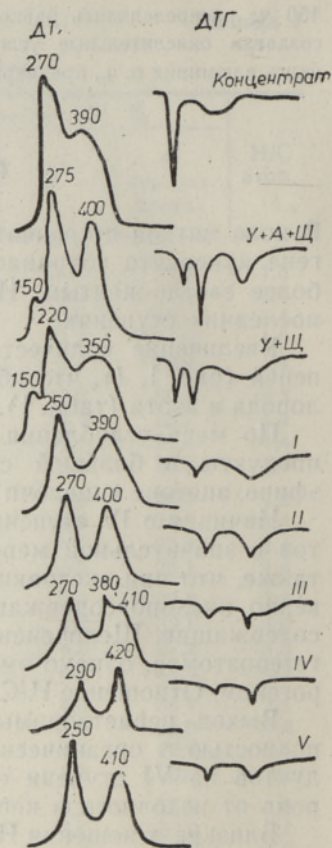


Рис. 3. Дериватограммы (А — ацетон-, Щ — щелочерастворимые вещества; I—V — ступени для щелоченерастворимых веществ).

ботки промыты соляной кислотой. Поглощения вышеприведенных азотсодержащих групп покрывают частично полосы метильной группы и двойной связи, затрудняя определение последних.

Кривые ДТА нерастворимых в щелочи продуктов окисления одинаковы (рис. 3). Экзотермические максимумы находятся в диапазоне 250—290° (I максимум) и 380—420° (II максимум). Максимумы для концентрата керогена лежат в этих же пределах — при 270° и 370° соответственно.

По данным элементного анализа прекращенного при 310° дериватографического опыта, для щелоченерастворимых веществ V ступени окисления был составлен примерный баланс по углероду, водороду, азоту и кислороду (табл. 2).

Данные табл. 2 ( $H/C=2,0$ ) и рис. 3 позволяют сделать заключение, что первый экзотермический пик кривой ДТА отвечает термоокислительной деструкции алифатических структур. Исчезновение алифатических структур в ИК-спектрах было отмечено также в прекращенном опыте с керогеном кукуерсита [5]. Основное количество кислорода и азотсодержащих функциональных групп удаляется на первом этапе. Второй пик отвечает деструкции высококонденсированных структур ( $H/C=0,5$ ), которая имеет, например, некоторое сходство с деструкцией трудноразлагающегося сапропелевого рассеянного ОВ антрацитової стадии [6] или углерода низкой летучести («фиксированного» углерода) углей [7].

Таким образом, удаление и перестройка структур при термоокислительной деструкции в дериватографическом опыте протекает более четко



Таблица 2

Данные по прекращенному дериватографическому опыту для щелоченерастворимых веществ V ступени окисления

Продукт	Всего, %	В том числе, %				Н/С атом.
		С	Н	N	O	
Баланс элементов						
Исходный	100,0	63,8	7,7	3,3	25,2	1,4
Легучие до 310°*	69,7	38,9	6,6	2,1	22,1	2,0
Остаток	30,3	24,9	1,1	1,2	3,1	0,5
Элементный состав						
Исходный	100,0	63,8	7,7	3,3	25,2	1,4
Легучий*	100,0	55,8	9,5	3,0	31,7	2,0
Остаток	100,0	82,2	3,5	3,9	10,4	0,5

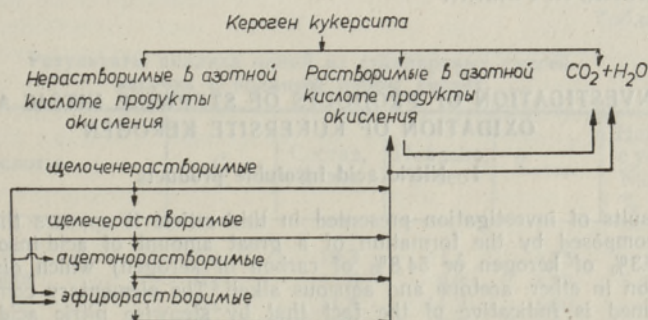
\* Расчетные данные.

в случае щелоченерастворимых веществ ступенчатого окисления, чем в случае исходного керогена.

Отмеченный процесс для продуктов окисления, из которых не были удалены ацетоно- и щелочерастворимые вещества, занимает промежуточное положение. Для них в качестве примера приводятся кривые ДТА и ДТГ V ступени. Наличие более низкомолекулярных веществ (указанных экстрактов) приводит к появлению предварительного небольшого пика.

Судя по кривым ДТА, можно говорить о том, что при ступенчатой окислительной деструкции остаточное ОВ кукурсита претерпело определенные изменения, свидетельством чего служит удвоение второго экзотермического пика III ступени окисления. Одновременно в ИК-спектре исчезает полоса поглощения около  $1620 \text{ см}^{-1}$ , что может быть связано с окислительной деструкцией ненасыщенных структур.

Полученные данные позволяют представить в виде схемы последовательность протекания окислительной деструкции керогена азотной кислотой и конкретизировать роль щелочерастворимых веществ:



#### ЛИТЕРАТУРА

- Grasselly, Gy., Hetényi, M., Agócs, M. Contribution to the alkaline permanganate oxidation of the kerogen, lignite and peat. — Acta Mineralogica—Petrographica (Szeged), 1973, Tom. 21, Fasc. 1, p. 55—71.
- Фомина А. С., Побуль Л. Я., Дегтерева З. А. Природа керогена прибал-



- тийского горючего сланца-кукерсита и его химические сырьевые качества. Таллин, 1965.
3. Fomina, A. S., Pobul, L. Y., Degtereva, Z. A., Veski, R. E., Kirget, O. G., Nicopensius, I. A., Myannik, A. O., Pyarn, A. V., Room, A. I., Murumets, K. V., Ulanen, Y. S., Tyana, I. V., Kotov, A. M. Method for processing caustobiolites of sapropelite type with oxidizer, Australian Pat. N 476436, 1977.
  4. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство. М., 1965.
  5. Таал Х., Сюгис-Рулли А., Палмре Х. О дериватограммах горючего сланца-кукерсита. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1978, т. 27, № 3, с. 197—199.
  6. Козлова Л. Е. Использование термовесового и термического анализов при изучении рассеянного органического вещества горных пород. — Тр. Ин-та геол. и геофиз. СО АН СССР, 1977, вып. 334, с. 126—134.
  7. Grasselly, Gy., Agócs, M. Remarks on the thermal investigation of sedimentary rocks containing organic material. — Acta Mineralogica—Petrographica (Szeged), 1971, Tom. 20, Fasc. 1, p. 71—84.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
8/XII 1978

R. VESKI, Hilja TAAL, Lilja LAHE,  
Eugenia BONDAR, A. FOMINA

## KUKERSIIDI KEROGEENI ASTMELISE LÄMMASTIKHAPPELISE OKSÜDEERIVA LÖHUSTAMISE PRODUKTID

### 1. Lämmastikhappes lahustumatud produktid

Artiklis esitatud uurimistulemustest selgub, et kukersiidi kerogeeni lõhustamisel lämmastikhappes tekib rohkesti happes lahustumatuid oksüdatsiooniprodukte (79,3% kerogeenist, süsiniku järgi 54,8% kerogeeni süsinikust), mis lahustuvad järk-järgulisel ekstraherimisel eetris, atsetoonis ja leelise vesilahuses. Nende produktide elementkoostis viitab sellele, et astmelisel oksüdeerimisel ei toimu lähtekerogeeni struktuuri-elementidest tunduvalt erinevate elementide eelistatud lõhustumist. Küll võis märgata erinevusi mittelahustuvate produktide DTA-kõverates. Oksüdatsiooniproduktide ja lähtekerogeeni termooksüdeeriva lõhustamise DTA-kõverate esimene piik vastab alifaatsete struktuuri-elementide eemaldumisele, teine piik tekkinud kondenseeritud aine lõhustumisele; oksüdatsiooniproduktide puhul on nimetatud protsessid üksteisest paremini lahutatud.

R. VESKI, Hilja TAAL, Lilja LAHE,  
Eugenia BONDAR, A. FOMINA

## INVESTIGATION OF PRODUCTS OF STEPWISE NITRIC ACID OXIDATION OF KUKERSITE KEROGEN

### 1. Nitric acid insoluble products

From the results of investigation presented in this article it appears that kukersite-kero-gen is decomposed by the formation of a great amount of acid-insoluble oxidation products (79.3% of kero-gen or 54.8% of carbon of kero-gen) which dissolve by step-wise extraction in ether, acetone and aqueous alkali. The elementary composition of the products formed is indicative of the fact that by stepwise nitric acid oxidation, no preferred decomposition of different structural elements is observed as compared to the H/C ratio of kero-gen. In case of relatively similar elementary composition, the DTA curves for alkali-insoluble products considerably differed. The first peak of the DTA curves for thermo-oxidative decomposition of initial kero-gen and its degradation products corresponded to the removal of the aliphatic structural elements, the second one corresponded to the cleavage of the condensed substances formed. This process is much more clear-cut in case of oxidation products than in case of initial kero-gen.