

В. ВЫСОЦКАЯ, К. УРОВ

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ДИКТИОНЕМОВОГО СЛАНЦА НА ВЫХОД И СОСТАВ ПРОДУКТОВ ЕГО ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

(Представил О. Эйзен)

Минеральная часть твердых горючих ископаемых оказывает определенное влияние на формирование продуктов их термической деструкции [1-4]. Можно полагать, что в случае многозольных горючих сланцев роль минерального вещества особенно заметна и проявляется как при перегонке сланцев в лабораторных и промышленных условиях, так и при медленной термической трансформации их органического вещества (ОВ) в земной коре. Однако степень воздействия минеральной части, по всей видимости, зависит от ее характера, а также условий термической деструкции; показано, что обогащенность кукурсита керогеном в известных пределах влияет на выход и состав продуктов полукоксования сланца несущественно [5, 6]. Ранее для кашпирского сланца, минеральная составляющая которого содержит значительное количество карбонатов, нами было показано, что с уменьшением содержания ОВ в породе выход смолы на кероген снижается и она обогащается малополярными компонентами [7, 8]. В настоящей работе исследовали влияние преимущественно алюмосиликатного минерального вещества диктионемового сланца ЭССР на термическое разложение керогена.

Экспериментальная часть

В опытах исходили из искусственных смесей флотационного концентрата диктионемового сланца месторождения Тоолсе с минеральной частью этого же сланца, содержание условной органической массы в которых колебалось от 56,1 (имевшийся концентрат ОВ) до 13,0%.

Полукоксование проводили по ГОСТу 3168-66. Полученные смолы после обесфеноливания 10%-ным водным раствором гидроокиси натрия разделяли на групповые компоненты методом тонкослойной хроматографии по методике [9] на силикагеле с использованием *n*-гексана в качестве элюента с последующим газохроматографическим анализом полученных фракций на приборе «Хром-4» с применением колонок различной полярности. Газ полукоксования анализировали на хроматографе ЛХМ-72 с использованием колонок с сепароном и молекулярными ситами СаА. Из смолы, полученной в опыте с содержащей наименьшее количество ОВ смесью, фенолы не были выделены вследствие малого количества смолы.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Характеристика исходных модельных смесей и данные о выходе из них продуктов полукоксования приведены в табл. 1. Из рис. 1, на

Характеристика исходных смесей концентратов органического вещества и минеральной части диктионемового сланца и выход из них продуктов полукоксования, вес. %

Показатели	* Номер образца					
	1	2	3	4	5	6
Влага аналитическая W^a	4,3	3,9	3,3	2,8	2,0	1,1
Зольность A^c	39,6	46,8	56,9	66,9	76,5	85,9
Условная органическая масса (100 — A^c)*	56,1	49,3	39,8	30,3	21,5	13,0
Выход продуктов полукоксования на сухой сланец:						
смола	7,3	9,5	7,1	2,6	1,7	0,2
вода разложения	4,8	4,1	1,1	2,6	2,8	2,6
полукокс	76,1	79,3	83,5	88,0	91,8	93,4
газ + потери (по разности)	11,8	7,1	8,3	6,8	3,7	3,8

* Углекислота карбонатов во всех образцах отсутствовала.

котором показана зависимость выхода смолы в пересчете на ОВ сланца от содержания ОВ в исходной смеси, явствует, что минеральная часть диктионемового сланца влияет на смолообразование весьма существенно. Как было установлено и для кашпирского сланца [8], при полукоксовании диктионемового сланца выход смолы на кероген также возрастает с увеличением содержания ОВ в сланце, однако, начиная с концентрации ОВ $\sim 50\%$, вновь снижается (средние данные двух параллельных опытов). При этом минимум на кривой выхода пирогенной воды приурочен к области максимального выхода смолы. Установлено также, что точке наибольшего смолообразования соответствует минимальный весовой выход газа полукоксования на кероген.

В табл. 2 приведена характеристика полученных смол. Если плотность смолы уменьшается с возрастанием содержания минерального вещества в исходной смеси сравнительно монотонно, то характер изменения значений других показателей более сложный. Как и в случае кашпирского сланца, смола, полученная из диктионемового сланца при наименьшем содержании ОВ, характеризуется самой высокой концентрацией неароматических углеводородов (УВ), а максимальному выходу смолы соответствует наивысшее содержание в ней нейтральных гетероатомных соеди-

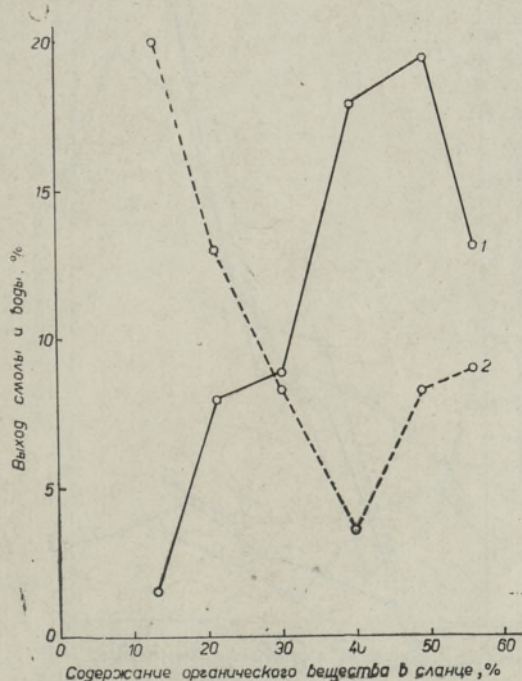


Рис. 1. Зависимость выхода смолы полукоксования (1) и пирогенной воды (2) на органическое вещество от его содержания в диктионемовом сланце (вес. %).

Характеристика смол полукоксования модельных смесей

Показатели	Номер образца по табл. 1					
	1	2	3	4	5	6
Плотность ρ_4^{20}	0,9992	0,9961	0,9866	0,9785	0,9611	0,8378
Показатель преломления n_D^{20}	1,641	1,642	1,588	1,576	1,682	1,554
Групповой химический состав, вес. %:						
неароматические углеводороды	9,5	7,2	9,9	10,6	10,8	26,0
одноядерные ароматические углеводороды	3,3	3,9	3,4	3,5	1,6	6,1
конденсированные ароматические углеводороды	41,5	36,8	37,0	36,8	36,9	34,9
нейтральные гетероатомные соединения	36,3	40,2	29,6	27,8	26,7	33,0
кислотные соединения	9,4	11,9	20,1	21,3	24,0	не опред.

нений. На рис. 2 показана зависимость выхода основных групповых компонентов смолы на кероген от содержания ОВ в сланце. Если выход алифатических УВ зависит от содержания минеральных компонентов в сланце относительно мало, то кривые, характеризующие выход ароматических УВ и гетероатомных соединений, по форме практически совпадают с кривой выхода суммарной смолы (рис. 1). Таким образом, минеральная часть сланца влияет в основном на формирование этих групп соединений, которые и определяют общий выход смолы.

На основе данных о составе газов термического разложения (табл. 3) и приведенных в табл. 1 балансов полукоксования определен весовой выход компонентов газа на ОВ сланца. На рис. 3 показано изменение выхода двуокиси углерода, окиси углерода и УВ, в виде которых углерод керогена переходит в газообразные продукты деструкции, с возрастанием содержания ОВ в сланце. Минимум на кривой выхода двуокиси углерода находится в области наибольшего выхода смолы, тогда как формирование окиси углерода, в целом играющей подчи-

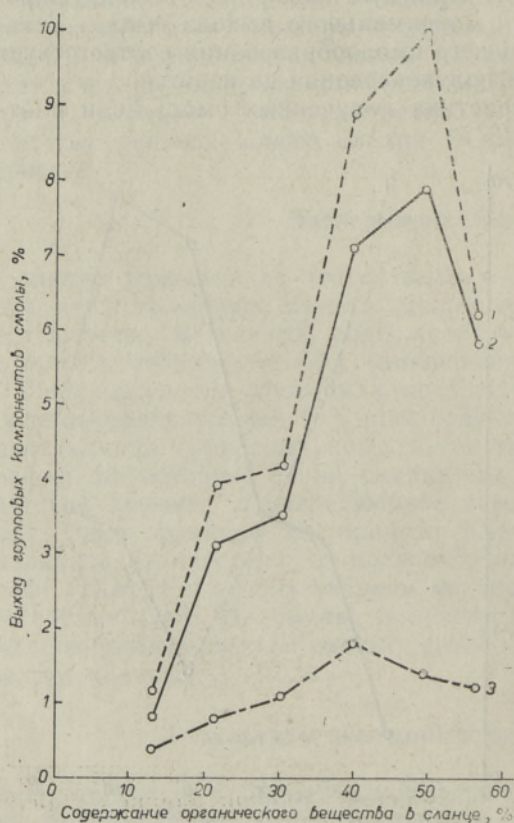


Рис. 2. Зависимость выхода групповых компонентов смолы полукоксования на органическое вещество от его содержания в диктонеомовом сланце (вес. %). 1 — гетероатомные соединения, 2 — ароматические углеводороды, 3 — неароматические углеводороды.

Состав газов полукоксования модельных смесей, об. %

Номер образца по табл. 1	Компонент газа													
	CO ₂	CO	H ₂ S	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₀	прочие
1	33,0	11,5	12,3	10,1	20,6	5,1	1,9	1,3	1,4	0,5	0,7	0,2	0,2	1,2
2	12,9	24,6	3,6	16,3	37,3	2,1	0,6	0,3	0,5	0,3	0,3	0,1	0,1	1,0
3	27,3	2,1	9,1	17,9	24,9	4,4	1,2	1,1	1,4	3,8	3,2	1,3	0,8	1,5
4	23,7	3,1	18,5	9,2	26,8	6,4	3,5	1,7	2,2	1,0	0,9	0,7	0,8	1,5
5	53,3	13,3	—	4,5	19,1	2,8	1,2	1,7	2,2	0,7	1,0	0,1	0,1	—
6	58,2	12,4	0,4	3,5	15,4	3,3	1,4	1,6	2,0	0,6	0,8	0,2	0,2	—

ненную роль, здесь, наоборот, наиболее интенсивное. К наивысшей точке на кривой выхода смолы приурочено также максимальное образование метана, хотя самый высокий суммарный выход газообразных УВ (как и сероводорода) наблюдается в области более низких концентраций ОВ.

В связи с вышеприведенным уместно обратить внимание на то, что выходы пирогенной воды и двуокиси углерода, достигающие 20% и более на ОВ, соизмеримы с выходом суммарной смолы и в ряде случаев его превышают. Очевидно, распределение кислорода керогена между смолой, водой и газом имеет решающее значение в определении выхода смоляных продуктов; закономерно, что при максимальном выходе смолы содержание в ней кислородных соединений наивысшее (табл. 2) и по выходу на кероген они занимают среди других групповых компонентов смолы ведущее место (рис. 2).

Газохроматографический анализ тонкослойных фракций смолы позволил несколько подробнее охарактеризовать связь ее состава с содержанием ОВ в сланце.

Типичные для алифатических УВ смолы полукоксования диктионемового сланца черты (присутствие *n*-алканов до C₃₀ при преобладании относительно низкокипящих, до C₁₇, парафинов и их монотонном распределении по длине цепи, пониженная, до сравнения со смолой полукоксования кукурсита, концентрация олефиновых УВ и более высокое содержание изопреноидов) сохраняются во

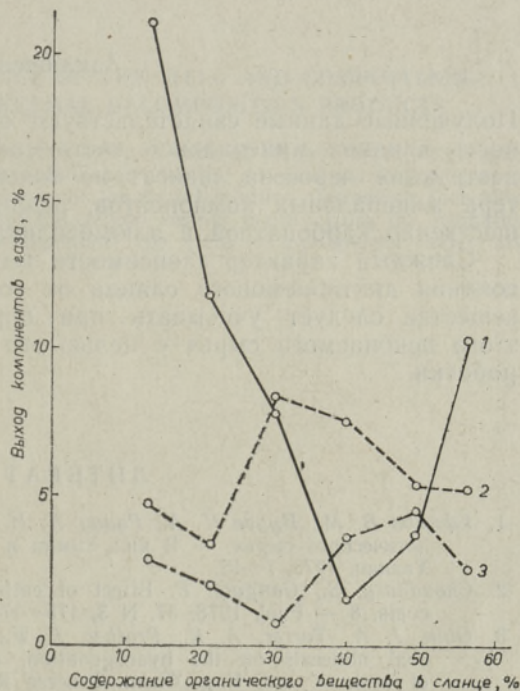


Рис. 3. Зависимость выхода двуокиси углерода (1), газообразных углеводородов (2) и окиси углерода (3) на органическое вещество от его содержания в диктионемовом сланце (вес. %).

всех исследованных смолах. Однако с уменьшением содержания ОВ в сланце состав алканов заметно облегчается, что указывает на более глубокую дегградацию первичных продуктов расщепления ОВ. Роль низших гомологов возрастает также среди алкилароматических УВ, во фракции конденсированных ароматических УВ повышается концентрация нафталина и его простейших алкилпроизводных. Состав алифатических кетонов нормального строения (*n*-алканоны-2 и симметричные или близкие к ним *n*-алканоны) существенно не меняется, однако основная часть нейтральных кислородных соединений имеет более сложное строение и в выбранных условиях анализа не разделяется. То же относится к извлекаемым из смолы щелочью компонентам, концентрация которых значительна (табл. 2); при этом состав содержащихся в них и поддающихся газохроматографическому анализу фенолов (идентифицированы собственно фенол, крезолы, ксиленолы, нафтолы) меняется в пределах проведенной серии опытов несущественно.

Изменение состава УВ смолы с уменьшением содержания ОВ в сланце все же указывает на более интенсивное протекание при этом вторичных деструктивных процессов. В совокупности с данными об одновременном уменьшении выхода смолы и возрастании выхода газобразных продуктов и пирогенной воды на ОВ это согласуется с предложенным ранее [10] в качестве одного из возможных механизмов воздействия минеральной части сланцев на выход и состав продуктов их термической деструкции: минеральное вещество сланца адсорбирует часть первичной смолы, которая в последующем деградирует с образованием дополнительного количества несмоляных продуктов. Однако снижение выхода смолы при превышении определенной концентрации ОВ указывает на более сложный характер воздействия минеральной части диктионемового сланца на процесс деструкции керогена. Вероятно, что в данном случае адсорбционный эффект сочетается с каталитическим, который наиболее выражен в определенных концентрационных пределах, — при более высоком содержании ОВ его положительное влияние ослабевает, при более низкой же концентрации ОВ маскируется доминирующими адсорбционными процессами.

Заклучение

Полученные данные свидетельствуют о том, что степень и направленность влияния минеральной части сланцев на процесс термической деструкции керогена зависят не только от количества, но и характера минеральных компонентов, различаясь для сланцев с преимущественно карбонатной и алюмосиликатной минеральной основой.

Сложный характер зависимости выхода и состава смолы полукоксования диктионемового сланца от содержания в нем органического вещества следует учитывать при определении степени обогащения этого ископаемого сырья с целью его дальнейшей термической переработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ефимов В. М., Пурре Н. А., Рання Л. И. К характеристике сланцев как технологического сырья. — В кн.: Химия и технология горючих сланцев, вып. 19. Таллин, 1973, 7—15.
2. Choudhury, S., Ganguly, P. Effect of carbonate minerals on volatile matters of coals. 8 — Fuel, 1978, 57, N 3, 175—178.
3. Guln, J. A., Tarrer, A. R., Prather, J. W., Jonson, D. J., Lee, J. M. Effects of coal minerals on the hydrogenation, desulfurization, and solvent extraction of coal. — Ind. Eng. Chem. Process Res. Develop., 1978, 17, N 2, 118—126.

4. Ефимов В. М., Дойлов С. К., Кундель Х. А., Пурре Н. А. Исследование физико-химических свойств продуктов полукоксования кукуерита в лабораторной реторте. — Хим. тверд. топл., 1979, № 2, 150—160.
5. Аарна А. Я., Петухов Е. Ф. О влиянии полукокса, глины и сланцевой золы на процесс термического разложения эстонского горючего сланца. — Тр. Таллин. политех. ин-та, 1956, вып. 3, 41—54.
6. Озеров Г. В. О влиянии содержания органической массы при термическом разложении горючего сланца в промышленных агрегатах. — В кн.: Сборник статей по химии и технологии горючего сланца, вып. 3. Таллин, 1956, 55—63.
7. Уров К., Высоцкая В., Клеммент И. Характеристика органического вещества нерабочих пластов Кашпирского сланцевого месторождения. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 1, 1—6.
8. Уров К. Э., Клеммент И. Р. Характеристика состава и свойств горючих сланцев как сырья для получения искусственного жидкого топлива. — Хим. тверд. топл., 1981, № 3, 16—21.
9. Klesment, I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — J. Chromatogr., 1974, 91, N 2, 705—713.
10. Urov, K. Thermal decomposition of kerogens. Mechanism and analytical application. — J. Anal. Pyrolysis, 1980, 1, N 4, 323—338.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
3/XI 1982

V. VÖSSOTSKAJA, K. UROV

MINERAALAINE MÕJU DIKTÜONEEMAKILDA TERMILISE LAGUNEMISE SAAGISELE JA KOOSTISELE

Toolse leiukoha diktüoneemakilda orgaanilise aine kontsentraadi ja tema mineraalaine kunstlike segude utmisel on tuvastatud, et utteõli saagis kerogeeni suhtes kasvab, kuni kerogeenisisaldus lähtesegus ulatub ligikaudu 50%-ni, seejärel langeb. Olisaaigise seisukohast optimaalses piirkonnas tekib juurde esmajoones aromaatsid süsi-vesinikke ja heteroühendeid, pürogeense vee ja süsinikdioksiidi saagis on minimaalne.

V. VYSOTSKAYA, K. UROV

MINERAL MATTER DEPENDENCE OF THE YIELD AND COMPOSITION OF DICTYONEMA SHALE THERMAL DECOMPOSITION PRODUCTS

By semi-coking of artificial mixtures of the kerogen concentrate of Toolse dictyonema shale and its mineral matter it has been established that the oil yield per kerogen increases up to 50% of the content of the latter in the initial mixture, decreasing thereafter. The increase of the oil yield in the optimal region results mainly from the formation of aromatic hydrocarbons and heterocompounds, the yield of pyrogenetic water and carbon dioxide being minimum.