

К. Э. УРОВ, А. И. СУМБЕРГ, М. Б. ГРИНЧАК

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ
ДЖАМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ УЗБЕКСКОЙ ССР

3. ТЕРМОЛИЗ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Цель настоящей работы — установить состав продуктов термического разложения ранее не исследовавшегося горючего сланца и выяснить, как на выход и состав летучих продуктов влияют предварительная экстракция сланца органическими растворителями и конечный этап процесса полукоксования.

Образец сланца был отобран Зарафшанской геологопоисковой экспедицией («Самаркандуголь», УзССР) из сузакских слоев нижнего эоцена в центральной части Джамского участка с глубины 200 м (кern геологоразведочной скважины).

Термическое разложение проводили в лабораторной алюминиевой реторте в режиме полукоксования по ГОСТ 3168-66. Исключение составлял один опыт, в котором температуру поднимали не до 520 °С, как обычно, а лишь до 450 °С. Полученные смолы обесфеноливали 10 %-ным водным раствором гидроокиси натрия и разделяли на концентраты групповых компонентов методом препаративной тонкослойной хроматографии на силикагеле L (ЧССР); элюент — *n*-гексан. Состав фракций смолы и газообразных продуктов исследовали газохроматографически с использованием набивных и капиллярных колонок различной полярности в условиях программирования температуры. Инфракрасные спектры снимали на спектрофотометре UR-10 в кюветах из бромистого калия.

Характеристика исходного сланца (в скобках — экстрагированного хлороформом, обработанного 10 %-ной соляной кислотой и затем экстрагированного бензол-метанольной смесью сланца), %: W^a 4,6 (4,3), A^d 65,0 (63,4), $(CO_2)_M^d$ 4,3 (0,1), S_t^d 4,5 (3,9), S_s^d 1,1 (не опр.); условная органическая масса $[100 - A^d - (CO_2)_M^d]$ 30,7 (36,5); C_o^o 60,6 (57,6), H_o^o 8,1 (7,1), N_o^o 1,8 (1,9), S_o^o 5,7 (3,7). Минеральная часть исходного сланца преимущественно алюмосиликатная, % (на сланец): SiO_2 33,7, Al_2O_3 11,2, CaO 7,9, MgO 1,9. Содержание некоторых элементов в сланце составляет, г/т: Ti 5000, P 3170, V 2314, Mo 529, Ni 396, Mn 350, Sr 268, Ba 200, Cu 143, Cr 117, Zr 115, Zn 90, Rb 76, Cd 68, B 60, Y 60, Co 40, Ce 40, Pb 39, La 30, Ga 12, Li 10, Sc 10, Tl 6, Yb 5, Be 3, Sn 2. Минералогический состав неорганической части сланца по данным рентгенодифрактометрического анализа*, %: монтмориллонит 51, монтмориллонит-гидролюда 17, кварц 12, каолинит 6, полевой шпат 3, кальцит 4, пирит 4, гипс 1, сидерит (апатит?) 1.

* Анализ проведен К. Р. Утсалом.

Таблица 1

Выход продуктов термоллиза, %

Продукт	Сланец		
	исходный		дебитумоидированный
	Конечная температура нагрева, °С		
	450	520	520
На сухой сланец			
Смола	8,1	8,6	9,2
Вода разложения	2,7	4,3	4,6
Твердый остаток разложения	83,9	81,9	78,5
Газ+потери (по разности)	5,3	5,2	7,7
На основную органическую массу			
Смола	27,5	28,0	25,1
Вода разложения	8,9	14,6	12,6
Твердый остаток разложения	49,9	40,4	41,2
Газ+потери (по разности)	13,7	17,0	21,1

Таблица 2

Характеристика смол термоллиза

Показатель	Сланец		
	исходный		дебитумоидированный
	Конечная температура нагрева, °С		
	450	520	520
Плотность ρ_4^{20}	0,909	—	0,920
Показатель преломления n_D^{20}	1,534	—	1,535
Элементный состав, %:			
С	—	80,3	79,9
H	—	10,3	9,8
N	—	0,8	0,8
S	—	—	7,8
Групповой химический состав, %:			
Углеводороды:			
неароматические	19,0	17,9	18,4
одноядерные ароматические	3,5	4,1	4,6
конденсированные ароматические	46,0	47,6	45,7
Гетероатомные соединения:			
нейтральные и основные	28,0	25,0	25,9
кислотные	3,5	5,4	5,3
Коэффициент нечетности <i>n</i> -алканов	1,02	1,02	1,03
Содержание, % от количества			
<i>n</i> -алканов $C_{10}-C_{27}$:			
<i>n</i> -1-алкенов $C_{10}-C_{27}$	30	30	32
изопренов $C_{12}-C_{20}$	24	21	21
Концентрационные отношения:			
<i>n</i> -Алканы ($C_{10}-C_{17}$):($C_{18}-C_{27}$)	1,0	1,0	1,0
Изопрены ($iC_{12}-iC_{18}$):($iC_{19}-iC_{20}$)	1,3	1,6	1,5
Пристиан/фитан ($iC_{19}:iC_{20}$)	0,8	1,0	0,9
$iC_{19}:n-C_{17}$	0,5	0,5	0,4
$iC_{20}:n-C_{18}$	0,7	0,6	0,6
<i>n</i> -Алкилпроизводные бензола			
$C_{12}:C_{18}$	0,4	1,0	1,1
2-Метилнафталин/фенантрен	2,7	1,1	—
(Оксибензол+метилфенолы):(1- и 2-нафтолы+метилнафтолы)	5,5	4,1	—

Характеристика газообразных продуктов термоллиза

Показатель	Сланец		
	исходный	дебитумоидированный	
	Конечная температура нагрева, °С		
	450	520	520
Состав в пересчете на безвоздушный газ, % (по объему):			
CO ₂	20,3	15,3	12,5
CO	4,0	3,2	4,7
H ₂	10,4	23,0	15,1
H ₂ S	48,8	39,8	41,7
CH ₄	7,9	12,7	18,4
C ₂ H ₆	3,4	3,2	3,7
C ₃ H ₈	1,5	0,9	1,0
C ₄ H ₁₀	0,6	0,1	0,4
C ₂ H ₄	1,0	0,8	1,0
C ₃ H ₆	1,4	0,9	1,1
C ₄ H ₈	0,7	0,1	0,4
Объемные концентрационные отношения:			
Алканы/алкены	4,3	9,4	9,4
Углеводороды C ₁ : (C ₂ +C ₃ +C ₄)	0,92	2,12	2,42

Из данных о выходе продуктов разложения (табл. 1) и их составе (таблицы 2 и 3) вытекает, что предварительное извлечение из сланца битумоидов А и С, составляющих в сумме 4,1% от органического вещества (ОВ), мало влияет на выход и состав продуктов полукоксования: несколько снижается выход смолы на ОВ (что закономерно, поскольку битумоид содержит водорода больше, чем нерастворимая часть ОВ, и имеет меньшую среднюю молекулярную массу) и пирогазетической воды, возрастает выход газообразных продуктов полукоксования. Незначительны (часто на пределе погрешности опыта) и различия в химическом составе смол; практически идентичны и их инфракрасные спектры (рис. 1). В спектрах обеих смол хорошо выражены полосы поглощения, характерные для гидроксильных (3200—3600 см⁻¹), карбонильных (1700—1720 см⁻¹) и метильных (1370—1390 см⁻¹) групп, а также для ароматических структур (3080, 1600, 815, 770 и 745 см⁻¹).

Определение содержания ванадия, кадмия, кобальта, меди, молибдена, никеля и свинца в твердых остатках разложения* показало, что все они, за исключением кадмия, остаются в полукоксе; 30—40% кадмия переходит при полукоксовании в летучие продукты. Интересно, что если в исходном сланце содержание колчеданной серы составляло 1,1%, то в полукоксе — всего 0,03% (содержание общей серы снизилось с 4,5 до 1,1%), то есть при полукоксовании имеет место почти полная трансформация пирита.

Сложнее обстоит дело с ролью конечного этапа полукоксования (интервал температур 450—520 °С) в формировании продуктов деструкции. Хотя выход смолы в расчете на ОВ при этом почти не возрастает (табл. 1), было бы неверно заключить, что смола в этом интервале больше не образуется, поскольку по химическому составу смола и газ, получаемые при значениях конечной температуры 450 и 520 °С, заметно различаются (таблицы 2 и 3). Эти различия становятся более рельефными, если выразить имеющие место изменения через выход

* Анализ проведен Е. Г. Клаос.

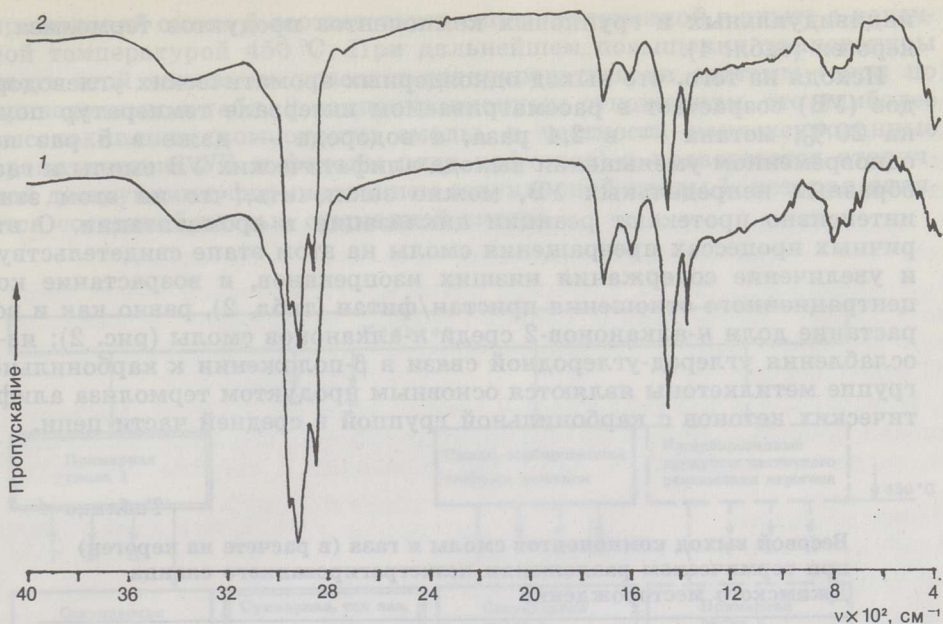


Рис. 1
Инфракрасные спектры смол полукоксования исходного (1) и дебитумоидированного (2) сланца Джамского месторождения

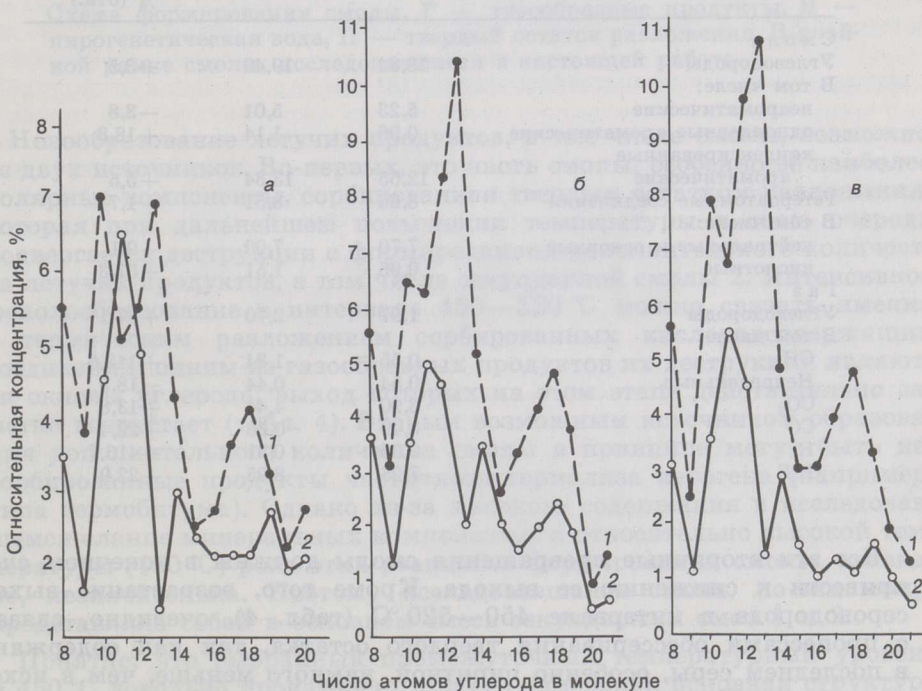


Рис. 2
Распределение насыщенных алифатических кетонов нормального строения по длине цепи в смолах термического разложения джамского сланца: а, б — исходный сланец (а — конечная температура нагрева 450 °С, б — 520 °С), в — дебитумоидированный сланец (конечная температура 520 °С); 1 — метил-*n*-алкилкетоны, 2 — 1-симметричные и близкие к ним *n*-алканы

индивидуальных и групповых компонентов продуктов термоллиза на кероген (табл. 4).

Исходя из того, что выход одноядерных ароматических углеводородов (УВ) возрастает в рассматриваемом интервале температур почти на 20 %, метана — в 2,4 раза, а водорода — даже в 5 раз при одновременном уменьшении выхода алифатических УВ смолы и газообразных непредельных УВ, можно заключить, что на этом этапе интенсивно протекают реакции циклизации и ароматизации. О вторичных процессах превращения смолы на этом этапе свидетельствует и увеличение содержания низших изопренанов, и возрастание концентрационного отношения пристан/фитан (табл. 2), равно как и возрастание доли *n*-алканонов-2 среди *n*-алканонов смолы (рис. 2); из-за ослабления углерод-углеродной связи в β -положении к карбонильной группе метилкетоны являются основным продуктом термоллиза алифатических кетонов с карбонильной группой в средней части цепи.

Таблица 4

Весовой выход компонентов смолы и газа (в расчете на кероген) при термическом разложении неэкстрагированного сланца Джамского месторождения

Компонент	Выход на кероген, %, при конечной температуре нагрева, °C		Изменение выхода при 520 °C по сравнению с 450 °C, % (отн.)
	450	520	
Смола			
Углеводороды	18,84	19,49	+3,5
В том числе:			
неароматические	5,23	5,01	-3,8
одноядерные ароматические	0,96	1,14	+18,8
конденсированные			
ароматические	12,65	13,34	+5,5
Гетероатомные соединения	8,66	8,51	-1,7
В том числе:			
нейтральные и основные	7,70	7,00	-9,1
кислотные	0,96	1,51	+57,3
Газ			
Углеводороды	1,97	2,70	+37,1
В том числе:			
CH ₄	0,55	1,34	+143,6
Непредельные	0,54	0,44	-18,5
CO ₂	3,90	4,44	+13,8
CO	0,49	0,60	+22,4
H ₂	0,06	0,31	+416,7
H ₂ S	7,28	8,95	+22,9

Все эти вторичные превращения смолы должны в конечном счете привести к снижению ее выхода. Кроме того, возрастание выхода сероводорода в интервале 450—520 °C (табл. 4), очевидно, связано с процессом обессеривания твердого остатка, так как содержание в последнем серы, особенно пиритной, намного меньше, чем в исходном сланце. На это расходуется водород, необходимый для формирования смолы, что, в свою очередь, вызывает снижение ее выхода.

По перечисленным выше причинам, поскольку суммарный выход смолы при конечной температуре 520 °C все-таки не ниже полученного при нагреве сланца только до 450 °C, в этом интервале температур должно иметь место и новообразование смолы.

На предложенной схеме формирования сланцевой смолы (рис. 3)

примарная* смола 1 соответствует смоле, полученной в опыте с конечной температурой 450 °С. При дальнейшем повышении температуры часть этой смолы не успевает эвакуироваться из системы (судя по приведенным в табл. 2 концентрационным соотношениям, это наиболее высококипящие компоненты смолы, в частности конденсированные ароматические УВ и фенолы ряда нафтолов) и подвергается вторичной деструкции с формированием секундарной смолы 1, которая является составной частью суммарной смолы.



Рис. 3

Схема формирования смолы. Г — газообразные продукты, В — пирогенетическая вода, П — твердый остаток разложения. В двойной рамке смолы, исследовавшиеся в настоящей работе

Новообразование летучих продуктов, в том числе смолы, возможно из двух источников. Во-первых, это часть смолы, особенно ее наиболее полярные компоненты, сорбированная твердым остатком разложения, которая при дальнейшем повышении температуры в свою очередь подвергается деструкции с формированием дополнительного количества летучих продуктов, в том числе секундарной смолы 2. Интенсивное фенолообразование в интервале 450—520 °С можно связать именно с термическим разложением сорбированных кислородсодержащих соединений; одним из газообразных продуктов их деструкции являются окислы углерода, выход которых на этом этапе действительно заметно возрастает (табл. 4). Вторым возможным источником образования дополнительного количества смолы в принципе могут быть несорбированные продукты частичного термоллиза керогена (например, типа термобитума). Однако из-за высокого содержания в исследовавшемся сланце минеральных компонентов и относительно высокой температуры (450 °С) роль этих реакций в формировании смолы, очевидно, незначительна. Поэтому исследовавшаяся смола, по-видимому, представляла собой в основном смесь секундарных смол 1 и 2.

Понятно, что выбранный промежуточный температурный уровень в 450 °С довольно произволен; при его изменении основная структура схемы сохранится, но изменится соотношение количеств промежуточных продуктов и их состав.

* Обозначение «примарная» (и соответственно «секундарная») смола использовано с целью подчеркнуть ее отличие от так наз. «первичной смолы», под которой обычно понимают суммарную смолу полукоксования.

Выводы

1. В ходе исследования состава продуктов полукоксования нижнеэоценового горючего сланца Джамского месторождения Узбекской ССР показано, что влияние предварительного извлечения битумоидов из сланца на выход и состав продуктов его термического разложения несущественно.
2. Предложена схема формирования суммарной сланцевой смолы путем преобразования промежуточных продуктов деструкции.
3. Установлено, что на конечном этапе полукоксования имеет место интенсивное обессеривание твердого остатка разложения, особенно за счет пиритной серы, сопровождающееся дополнительным образованием сероводорода.
4. Показано, что содержащиеся в сланце ванадий, кобальт, медь, молибден, никель и свинец практически полностью остаются в полукоксе, тогда как кадмий на 30—40 % переходит в летучие продукты.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллинн*

Поступила в редакцию
7.04.1988

K. E. UROV, A. I. SUMBERG, M. B. GRINCHAK

INVESTIGATION OF DZHAM OIL SHALES OF UZBEKISTAN

3. THERMOLYSIS AT ATMOSPHERIC PRESSURE

The paper aims at establishing the chemical composition of semicoking oil of the Lower Eocene Dzham oil shale of Uzbekistan, as well as at elucidating the influence of preliminary extraction of shale with organic solvents and the final stage of semicoking on the decomposition products yield and composition.

The initial and debitumenized shale samples were subjected to thermal decomposition in a laboratory aluminium retort at final temperatures up to 450 and 520 °C. It has been shown that preliminary extraction of the soluble part of organic matter has no remarkable influence upon the yield and composition of semicoking products. It has been established that over the temperature range 450—520 °C intensive desulphurization of the solid decomposition residue takes place mainly on account of pyritic sulphur, accompanied by an additional formation of hydrogen sulphide. Analysis of semicoke revealed that V, Co, Cu, Mo, Ni and Zn contained in the initial shale practically completely remain in the composition of the former, while 30—40 % of Cd changes into volatile products.

A scheme of shale oil formation via transformation of the intermediate decomposition products of kerogen has been proposed (Fig. 3).

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry
Tallinn*