

Я. И. СИДОРОВИЧ

К ВОПРОСУ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КЕРОГЕНА И МИНЕРАЛЬНОГО  
ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ\*

До сих пор некоторые исследователи рассматривают горючие сланцы как систему двух индифферентных компонентов — керогена и минерального вещества. В настоящее время, однако, накоплено достаточно экспериментальных данных, подтверждающих их взаимодействие [1—4]. Вопрос лишь в степени взаимодействия этих компонентов в отдельных видах сланцев. Оказалось, например, что выход смол, определяемый по стандартной методике, существенно зависит от свойств минерального вещества и является поэтому характеристической величиной для сланцев.

Рассмотрим главные факторы, непосредственно влияющие на выход смол при полукоксовании. Предполагается, что важную, едва ли не решающую роль играет структура (генетический тип) керогена. Вопрос этот, однако, в значительной степени дискуссионный, поскольку кероген при полукоксовании подвергается достаточно глубокой деструкции.

Как представляется нам, определяющую роль в образовании смол играет элементный состав керогена (содержание С, Н, О, S и N). Рассмотрим баланс элементов, идущих на образование тех или иных продуктов при полукоксовании в стандартных условиях. Углерод расходуется на образование смолы, газообразных углеводородов,  $\text{CO}_2$ , СО и кокса [5], водород — на образование смолы, газообразных углеводородов,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$ . Кислород образует  $\text{CO}_2$ , СО,  $\text{H}_2\text{O}$  и частично переходит в смолу. Сера образует газообразные продукты и частично тоже переходит в смолу. Большая часть азота включается в газообразные продукты.

Таким образом, при стандартных условиях полукоксования элементом, контролирующим образование смолы, является водород, входящий в состав всех без исключения продуктов полукоксования. При прочих равных условиях, с увеличением доли водорода выход смолы должен пропорционально увеличиваться. Сера, азот и кислород образуют в основном газообразные продукты, и лишь небольшая их доля переходит в смолу и полукоккс, поэтому эти элементы уменьшают выход смол в целом.

Содержание углерода в керогене обычно избыточно, поэтому излишки его переходят в кокс. Исходя из баланса продуктов полукоксования можно утверждать, что относительный выход смолы пропорционален соотношению

$$\frac{\text{H}}{\text{O} + \text{S} + \text{N}}$$

Графической обработкой экспериментальных и расчетных данных по основным месторождениям сланцев (таблица) удалось найти эмпирическую зависимость между выходом смол и упомянутым соотношением:

$$C_m = 100 \frac{\text{H}}{\text{O} + \text{S} + \text{N}} + 0,25K + 0,45S,$$

где  $K$  — суммарное содержание  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ , %,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{N}$  — содержание соответствующих элементов, %.

\* Статья публикуется в порядке обсуждения, так как представленные в ней определения массы керогена и содержания водорода в керогене являются дискуссионными. *Ред.*

Характеристика сланцев различных месторождений СССР, %

Сланец	Содержание керогена	Выход смолы на кероген	
		по Фишеру	расчетный
Карбонатные сланцы			
Эстонский (кукерсит)	37,0	67,0	72,9
Туровский	19,9	42,3	41,7
Кашпирский	34,5	37,0	34,4
Байсунский	31,0	36,0	35,7
Глинистые сланцы			
Болтышский	32,5	42,0	42,6
Эстонский (диктионемовый)	16,8	28,0	28,7
Карпатский (менилитовый)	14,0	24,1	26,8

Сланец	Элементный состав керогена					CaO+MgO
	С	Н	О	S	N	
Карбонатные сланцы						
Эстонский (кукерсит)	76,0	9,5	13,4	1,4	0,5	40,70
Туровский	60,5	10,4	26,9	1,4	0,7	20,10
Кашпирский	62,7	7,4	22,3	5,8	1,8	28,06
Байсунский	64,3	7,6	20,6	5,4	2,1	25,25
Глинистые сланцы						
Болтышский	68,0	9,3	19,9	1,5	1,3	3,77
Эстонский (диктионемовый)	64,2	7,4	21,9	4,4	2,1	2,50
Карпатский (менилитовый)	64,3	6,5	20,9	7,9	0,3	3,27

Константа  $K$ , следовательно, характеризует влияние на относительный выход смолы минерального вещества, а коэффициент 0,25 — влияние на выход смолы карбонатов. При  $K$ , равном нулю (глинистые сланцы), наблюдается минимальный выход смол, т. е. глинистые минералы, взаимодействуя с керогеном, снижают качественные характеристики сланцев в целом. Можно привести примеры, подтверждающие безусловную связь между технологическими характеристиками сланцев (выход смол, обогатимость и др.) и минералогическим составом их негорючей части.

При микроскопическом исследовании глинистых сланцев (диктионемовых, менилитовых) в значительных количествах обнаруживается органо-минеральная субстанция без видимой границы раздела. Как показали опыты, она не поддается разделению центробежным и гравитационным способами, не растворяется растворителями [6], и следовательно, имеет значительную энергию обмена.

Минеральное вещество горючих сланцев обычно представлено кальцитом, доломитом, кварцем, полевыми шпатами, опалом, каолинитом, гидрослюдами и монтмориллонитом. Другие минералы (гипс, пирит, ярозит) имеют подчиненное значение, и обычно их содержание в сумме не превышает 10%. Из перечисленных минералов особо следует выделить монтмориллонит и гидрослуду (иллит). Они характеризуются значительными обменными емкостями органических ионов [2] и теплотами смачивания, и поэтому можно ожидать высокой реакционной способности этих минералов. Имеются даже указания на возможность образования монтмориллонитовых эфиров [7].

Итак, при наличии в составе горючих сланцев значительных количеств высокоактивных глинистых минералов возможно образование

стойких органоминеральных комплексов, существенно меняющих термическую стойкость, выход смол при полукоксовании, обогатимость и другие технологические характеристики.

Реакционная способность керогена, в свою очередь, зависит от содержания в нем гетероатомов и функциональных групп [8]. Для выяснения механизма взаимодействия керогена с минеральным веществом необходимо рассмотреть, хотя бы вкратце, структуру наиболее реакционноспособных глинистых минералов — монтмориллонита, гидрослюды и каолинита. Как известно, в основе строения этих минералов лежат два структурных элемента: кремнекислородные тетраэдры состава  $\text{SiO}_4\text{O}_6(\text{OH})$  и алюминий в октаэдрической координации состава  $\text{Al}_2\text{O}_6$ . По существу эти минералы различаются лишь разной комбинацией элементов.

Для каолинита характерно регулярное чередование этих элементов в пакете в строго фиксированном положении. Среди рассматриваемых глинистых минералов каолинит имеет наиболее совершенную структуру. В структурном пакете монтмориллонита два кремнекислородных элемента чередуются с элементами октаэдрической координации алюминия, причем они не занимают строго фиксированного положения, могут раздвигаться, обладают развитым изоморфизмом и значительной дефектностью кристаллической решетки.

В структурном пакете гидрослюды наблюдаются сочетания двух тетраэдрических элементов, одного октаэдрического элемента и одного тетраэдрического, и по физико-химическим характеристикам она занимает промежуточное положение между каолинитом и монтмориллонитом.

Из рассмотренных минералов наиболее активен монтмориллонит, имеющий в наибольшей степени деформированную решетку, дополнительно обнаженные  $\text{OH}$  группы, в которых водород может замещаться, и высокую дисперсность.

Следовательно, технологические и физико-химические характеристики горючих сланцев будут в значительной степени зависеть как от минералогического состава негорючего вещества, так и от реального состояния их кристаллов (дефектности, изоморфизма). Количественно влияние дефектности на реакционную способность глинистых минералов можно оценивать по их обменной емкости. Например, для монтмориллонита эта величина равна 110 мг-экв/100 г вещества, для гидрослюды — около 25 и для каолинита — 16 мг-экв/100 г вещества.

Более полное представление о механизме взаимодействия керогена с глинистыми минералами может быть получено при исследовании модельных веществ, обладающих активными группами  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{C}=\text{O}$ . Взаимодействие спиртов, альдегидов и кетонов и других полярных веществ осуществляется через водородную связь ( $\text{ROH}\dots\text{O}$ ). Органические ионы, кроме того, способны проникать и внутрь межслоевого пространства [9, 10]. Единственное препятствие при этом — размеры органического иона, которые не должны превышать межплоскостные расстояния пакета.

Обсуждение механизма взаимодействия органических веществ с глинистыми минералами в целом неизбежно приводит к выводу, что имеется два типа взаимодействия: обмен водорода на металл и образование водородной связи. Второй значительно превалирует над первым, о чем свидетельствует преимущественная ориентировка кислородсодержащих поверхностей глинистых минералов.

В заключение следует подчеркнуть важность учета минералогического состава для определения качественных и технологических характеристик сланца.

1. Гринберг И. В. Исследование химической природы и генетического соотношения органического вещества карпатских сланцев и нефтей. Киев, 1957, с. 190.
2. Габинет М. П., Сидорович Я. И., Лубенцова В. Н. О связи органического и минерального вещества в битуминозных аргиллитах менилитовой свиты Украинских Карпат. — Минералогия осадочных образований, 1977, № 4, 101—104.
3. Порфирьев В. Б., Гринберг И. В., Ладженский М. Р. и др. — Менілітові сланці Карпат. Киев, 1963, с. 74.
4. Шевченко М. Л., Успенская И. Г. Взаимодействие глин с амино-формальдегидовой смолой. — В кн.: Химия и химическая технология, вып. 1. Львов, 1970, с. 112—115.
5. Добрянский А. Ф. Горючие сланцы СССР. Л., 1947, с. 222—226.
6. Ионас Р. Э., Фадеева Р. Е., Климентьева Г. И. Исследование обогатимости горючих сланцев некоторых месторождений. — Всесоюз. совещ. «Геология горючих сланцев». Тез. докл. Таллин, 1968, с. 46—49.
7. Августинник А. И. Керамика. М., 1957, с. 38—39.
8. Лицтвак М. М., Круглицкий Н. Н., Третинник В. Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. Минск, 1976, с. 85—110.
9. Овчаренко Ф. Д., Родус Н. М. Адсорбция паров триметилкарбонила монтмориллонита. Киев, 1975, с. 31—36.
10. Куковский Е. Г., Островная А. Б. Кристаллохимия катионзамещенных глинистых минералов. 1. Монтмориллонит, палыгорскит. — В кн.: Рентгенография минерального сырья. вып. 3, 1963, с. 124.

Представил А. Аарна

Поступила в редакцию  
6. 09. 1983

Институт геологии и геохимии  
горючих ископаемых  
Академии наук Украинской ССР  
г. Львов

Ya. SIDOROVITCH

#### ON THE KEROGEN—MINERAL MATTER INTERACTION IN OIL SHALES

The paper discusses the interaction of kerogen and mineral matter of different composition. Also, a relationship between kerogen and argillites is demonstrated. An empirical dependence of the kerogen elemental composition and the mineral composition of the incombustible part on shale oil yield has been established:

$$C_m = 100 \frac{H}{O + S + N} + 0.25K + 0.45S$$

where  $K$  — total  $CaO + MgO$  content in oil shales, %,  $H, O, S, N$  — content of these elements, %.

Academy of Sciences of the Ukrainian SSR,  
Institute of Geology and Geochemistry  
of Combustible Minerals  
Lvov