

В. В. ВЫСОЦКАЯ, К. Э. УРОВ, Ю. И. ГОРЬКИЙ,
З. К. ЛУКЬЯНОВА

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СУБСТРАТА НА ВЫХОД И СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА ТУРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЕЛОРУССКОЙ ССР

В целях дальнейшего изучения влияния минеральной части горючих сланцев на выход и состав продуктов их термического разложения [1—7]* исследованы 5 пластово-дифференциальных проб, отобранных по керну скв. 317 в интервале 227,8—229,8 м (пласт «Туровский»), пробуренной в западной части Туровского месторождения Припятского бассейна. По разрезу пласта горючие сланцы существенно различаются по составу минеральной части, что позволяет проследить ее влияние на характер термических превращений органического вещества (ОВ).

Для определения состава минеральных компонентов использовали химический и рентгенофазовый анализ. Химический выполняли по ГОСТу 105 380-72, рентгенофазовый — на приборе ДРОН-2 при следующих условиях съемки: излучение CuK_{α} , ток трубки 33 мА, напряжение 30 кВ, графитовый монохроматор, постоянная времени 5 сек, диапазон съемки 3—130°, скорость сканирования 2°/мин, скорость ленты 1800 мм/ч. Идентификацию соединений осуществляли по таблицам ASTM.

Полукоксованию по ГОСТу 3168-66 подвергали дебитуминированные** хлороформом пробы при температуре его кипения. Полученные смолы обесфеноливали 10%-ным раствором гидроокиси калия и разделяли на концентраты групповых компонентов методом тонкослойной хроматографии на силикагеле L (ЧССР) по методике [8] с использованием *n*-гексана в качестве элюента. Состав газа полукоксования и тонкослойных фракций смолы исследовали газохроматографически.

В табл. 1 дана характеристика исследованных проб сланцев (выход битумоида А составил для проб соответственно 0,14, 0,07, 0,05, 0,04 и 0,03% на сухой сланец), а в табл. 2 и на рис. 1 приведены результаты рентгенофазового анализа. Видно, что содержание основных компонентов в золе сланцев колеблется в довольно значительных пределах. Это особенно характерно для CaO и SiO_2 , поэтому исследованные пробы можно разделить на три группы: пробы 1 и 2, отличающиеся максимальным содержанием SiO_2 и минимальным — CaO , пробы 3 и 5, в которых содержание этих оксидов имеет обратный характер, и проба 4, занимающая как бы промежуточное положение, но характеризующаяся максимальным значением SO_3 . Для первых также характерно более высокое содержание Al_2O_3 , для вторых — M_2O .

Отмеченные особенности химического состава золы горючих сланцев хорошо согласуются с различиями в минеральном составе их неорганической части, которые имеют не столько качественный,

* Более полный перечень публикаций по проблеме см. в [7].

** Экстракцию сланцев проводили Е. Б. Бондарь и М. Г. Куузик (Институт химии АН ЭССР).

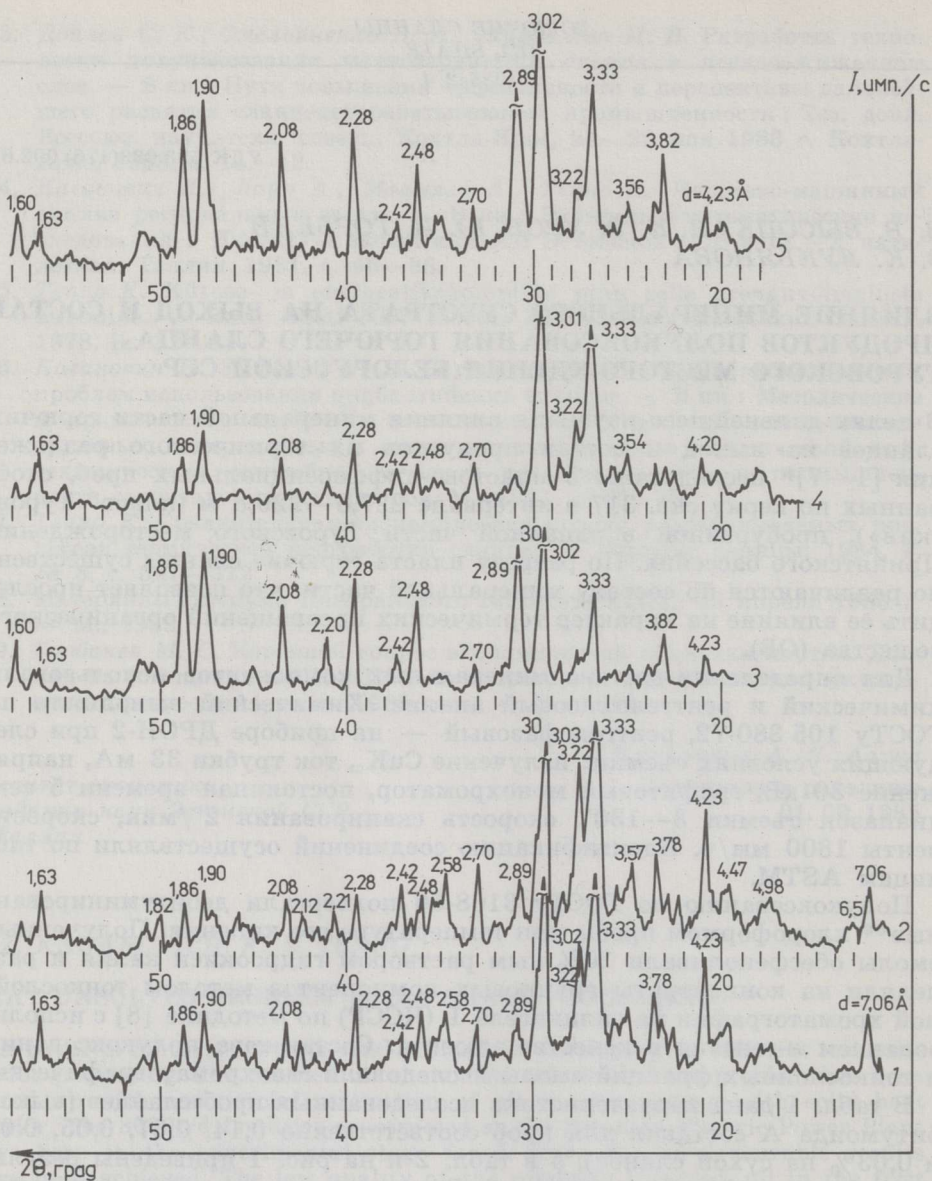


Рис. 1
Рентгенограммы исследованных проб горючих сланцев

сколько количественный характер и выражаются в присутствии сходных минеральных форм. Так, в пробах 1 и 2 преобладают глинистые минералы: микроклин, шилкинит, гисмандин, ставрелит и пр. (рис. 1, основные рефлексы при углах 2θ $26,74^\circ$, $27,67^\circ$, $29,50^\circ$, $21,0^\circ$, $23,54^\circ$, $33,1^\circ$). В более карбонатных сланцах они также обнаруживаются, но в небольшом количестве. Для их минеральных компонентов характерно преимущественное содержание кальцита (пробы 3 и 5 — рис. 1, рефлексы при углах 2θ $29,60^\circ$, $30,94^\circ$, $43,3^\circ$, $47,75^\circ$ и $48,72^\circ$). Кроме кальцита, в этих пробах отмечается присутствие других карбонатов: тиллеита, анкерита, доломита, бутшлита.

Повышенное содержание в золе пробы 4 SO_3 объясняется наличием в ее минеральной части гидратированного сульфата алюминия, который проявляется еще лишь в пробе 2, где содержание SO_3 также

более высокое, чем в других пробах. Аналогичное сочетание минералов отмечено ранее в других пробах горючих сланцев Туровского месторождения [9].

Таблица 1

Характеристика исходных сланцев, %

Номер пробы (сверху вниз по разрезу пласта)	W_a	На сухой сланец			Основные компоненты золы сланцев					
		A^d	$(CO_2)_M^d$	Условная органическая масса (ОМ)*	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3
1	1,8	78,0	4,2	17,8	49,7	5,0	6,8	15,3	3,0	6,3
2	1,7	70,5	3,4	26,1	46,5	7,6	8,1	12,6	2,0	9,0
3	0,6	62,9	23,1	14,0	15,2	6,5	3,3	57,4	6,0	6,3
4	1,4	66,2	10,5	23,3	29,9	6,5	4,8	32,5	2,2	19,9
5	1,2	66,0	20,1	13,9	21,3	9,1	4,2	39,8	5,7	6,3

* $ОМ = 100 - A^d - (CO_2)_M^d$.

Выход и состав продуктов полукоксования (таблицы 3—5) заметно колеблется в расчете не только на сланец, но и на его условную органическую массу (ОМ). Однако зависимость этих показателей от содержания ОВ, т. е. и от содержания минеральной составляющей, сложна и трудно интерпретируема (рис. 2, а). По-видимому, общий характер зависимости выхода и состава продуктов термоллиза от содержания керогена в сланце [1, 2, 5, 6] здесь не проявляется вследствие

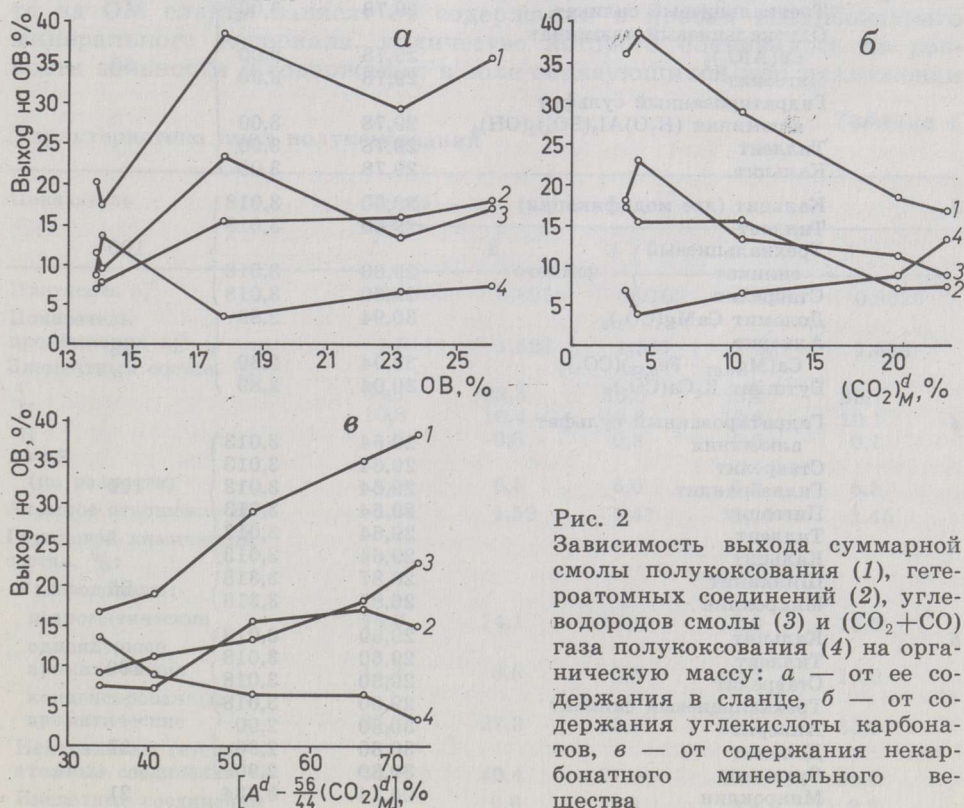


Рис. 2
Зависимость выхода суммарной смолы полукоксования (1), гетероатомных соединений (2), углеводородов смолы (3) и $(CO_2 + CO)$ газа полукоксования (4) на органическую массу: а — от ее содержания в сланце, б — от содержания углекислоты карбонатов, в — от содержания некарбонатного минерального вещества

вие слишком узкого интервала изменения концентрации ОВ в пробах. Лишь монотонное возрастание выхода гетероатомных соединений смолы на кероген по мере обогащения им сланца соответствует общей тенденции, наблюдающейся при колебаниях содержания ОВ в сланце в широком интервале, например для кашпирского сланца [2]. Можно

Таблица 2

Основные минералы неорганической части горючих сланцев

Проба	Минерал	Уголь 2θ, град	Межплос- костное расстоя- ние <i>d</i> , Å	Интен- сив- ность <i>I</i> _{min}		
1	Микроклин $KAlSi_3O_8$	26,74	3,334	100		
	Шилкинит $K(Al,Fe)_2(OH)_2(AlSi_3O_{10}) \cdot nH_2O$	26,74	3,334			
	Гисмандин $Ca(Al_2Si_2O_8) \cdot 4H_2O$	26,74	3,334			
	Гиллебрандит $Ca_2SiO_4 \cdot 0,30H_2O$	29,50	3,028			
	Ставрелит $H_2(Fe,Mg)_4Al_{18}Si_8O_{48}$	29,50	3,028	90		
	Трехкальциевый силикат $Ca_3Si_2O_7$	29,50	3,028			
	Пигеонит $(Ca_{0,07} \cdot Mg_{0,45} \cdot Fe_{0,48})SiO_3$	29,50	3,028			
	Тиллеит $Ca_5Si_2O_7(CO_3)_2$	29,50	3,028			
	Кальцит $CaCO_3$	29,50	3,028			
	2	Микроклин	26,74		3,334	100
Шилкинит		26,74	3,334			
Гисмандин		26,74	3,334			
Ставрелит		29,40	3,038			
			29,78	3,00	60	
Трехкальциевый силикат		29,78	3,00			
Однокальциевый алюминат $Ca(AlO_2)_2$		29,78	3,00			
Пигеонит		29,78	3,00			
Гидратированный сульфат алюминия $(H_3O)Al_3(SO_4)_2(OH)_5$		29,78	3,00			
Тиллеит		29,78	3,00			
Кальцит	29,78	3,00	100			
3	Кальцит (две модификации)	29,60		3,018		
	Тиллеит	29,60		3,018		
	Трехкальциевый силикат	немного		29,60	3,018	
	Ставрелит			29,60	3,018	
	Доломит $CaMg(CO_3)_2$	30,94		2,89	33	
	Анкерит $Ca(Mg_{0,67} \cdot Fe_{0,33})(CO_3)_2$	30,94	2,89			
4	Бутшлит $K_2Ca(CO_3)_2$	30,94	2,89	100		
	4	Гидратированный сульфат алюминия	29,64		3,013	
		Ставрелит	29,64		3,013	
		Гиллебрандит	29,64		3,013	
		Пигеонит	29,64		3,013	
		Тиллеит	29,64		3,013	
		Кальцит	29,64		3,013	
		Шилкинит	26,87		3,318	85
		Микроклин	26,87		3,318	
		5	Кальцит		29,60	3,018
Тиллеит			29,60	3,018		
Ставрелит	29,60		3,018			
Трехкальциевый силикат	29,60		3,018			
Анкерит	30,80		2,90	27		
Доломит	30,80		2,90			
Бутшлит	30,80		2,90			
Микроклин	26,74		3,334		21	

полагать, что в данном случае определяющим фактором является не количество минеральных веществ, а их состав.

Действительно, зависимость рассматриваемых показателей от содержания в сланце карбонатов, за меру количества которых можно принять содержание углекислоты карбонатов в пробах, более определенная (рис. 2, б): с обогащением сланца карбонатами выход смолы на ОВ снижается, а выход содержащихся в газе полукоксования окислов углерода, продуктов вторичного крекинга, наиболее прочно удерживаемых твердым остатком полярных кислородсодержащих компонентов смолы, возрастает. Полученные данные подтверждают сделанный в [3] вывод об отрицательном влиянии карбонатов на выход смолы при термической деструкции туровских сланцев, что было отмечено и для диктионемового сланца ЭССР [7].

Выход продуктов полукоксования, %

Таблица 3

Проба	На сухой сланец				На условную органическую массу сланца			
	Смола	Вода разложения	Полукок	Газ и потери (по разности)	Смола	Вода разложения	Полукок	Газ и потери (по разности)
1	6,9	2,2	89,2	1,7	38,8	12,4	39,3	9,5
2	9,3	1,5	83,7	5,5	35,6	5,7	37,5	21,2
3	2,4	0,1	94,2	3,3	17,1	0,7	58,6	23,6
4	6,8	1,8	86,2	5,2	29,2	7,7	40,8	22,3
5	2,6	0,1	94,5	2,8	18,7	0,7	60,4	20,2

Еще более четко выход и состав продуктов полукоксования в расчете на ОМ сланца зависят от содержания в пробах некарбонатного минерального материала, количество которого оценивалось по разности зольности и содержания в золе образующихся при разложении

Таблица 4

Характеристика смол полукоксования

Показатель	Проба				
	1	2	3	4	5
Плотность ρ_4^{20}	0,8300	0,8936	0,9162	0,8786	0,9026
Показатель преломления n_D^{20}	1,514	1,523	1,537	1,521	1,538
Элементный состав, %:					
С	84,1	82,3	83,0	83,4	83,7
Н	10,8	10,4	10,2	10,8	10,1
N	1,0	0,8	0,8	0,6	0,7
O+S (по разности)	4,1	6,5	6,0	5,2	5,5
Атомное отношение Н/С	1,54	1,52	1,47	1,55	1,45
Групповой химический состав, %:					
Углеводороды:					
неароматические	14,6	14,1	20,2	12,2	15,3
однойдерные ароматические	11,7	8,6	5,3	10,3	10,0
конденсированные ароматические	33,7	27,3	28,8	23,1	35,9
Нейтральные гетероатомные соединения	33,7	40,4	37,4	35,0	35,6
Кислотные соединения	6,3	9,6	8,3	19,4	3,2

карбонатов окислов, определенного по количеству углекислоты карбонатов в пересчете на окись кальция (рис. 2, в). С увеличением содержания некарбонатных веществ в сланце выход смолы почти линейно возрастает, вероятно, вследствие положительного каталитического влияния глинистых минералов [5], а выход окислов углерода падает. Все же экстраполировать кривую зависимости выхода смолы от содержания в сланце некарбонатных минеральных веществ в область очень высокой их концентрации неправомерно. Очевидно, начиная с определенного содержания этих веществ адсорбционный фактор начнет превалировать над каталитическим и выход смолы на ОМ будет снижаться, как это наблюдалось у диктионемового сланца [5]. И в рассматриваемом случае (рис. 2, в) выход сильно адсорбирующихся гетероатомных соединений смолы начинает уменьшаться при содержании в сланце около 70% некарбонатного материала, хотя выход малополярных углеводородов продолжает расти.

Таблица 5

Состав газообразных продуктов полукоксования*, объемная доля, %

Проба	H ₂ S	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈
1	8,4	33,8	26,8	5,0	4,5	6,4	2,9	1,3	6,4	2,5	2,0
2	9,8	21,4	20,1	4,9	18,4	7,6	3,2	1,8	7,6	2,8	2,4
3	4,6	12,4	47,3	1,7	6,0	7,5	3,9	1,9	7,5	3,1	4,1
4	20,9	21,6	10,8	7,5	29,8	2,6	1,3	0,7	2,6	1,2	1,0
5	1,2	37,2	32,6	2,3	7,3	4,2	2,2	1,3	4,2	2,1	2,4

* В пересчете на безвоздушный газ.

Что касается индивидуального химического состава полученных смол полукоксования, то качественно он в целом практически идентичен характерному для сланцев Припятского бассейна. Так, концентрация *n*-алканов и *n*-алканонов в смоле резко падает начиная с C₁₆ (*n*-алканы до C₁₅ составляют даже в тонкослойных фракциях, в которых наиболее низкокипящая часть утеряна, 88—93% суммарного содержания *n*-алканов), значительную часть фенолов составляют алкилпроизводные резорцина и т. д. Поэтому правомерно допустить, что различия в выходе и составе продуктов полукоксования исследованных проб сланцев вызваны преимущественно влиянием особенностей их минеральной части на процесс термодеструкции ОВ, а не различными химическим строением керогена.

В количественном отношении состав полученных смол несколько различается. Так, коэффициент нечетности *n*-алканов смол (для изученных проб соответственно 1,55, 1,41, 1,32, 1,43 и 1,36) приблизительно пропорционален выходу смолы, что соответствует представлению о более высокой степени деградированности смолы при ее пониженном выходе на ОВ. С уменьшением выхода смолы на кероген снижается также величина атомного отношения Н/С в смоле (табл. 4). В сочетании с повышенной концентрацией в смоле неароматических углеводородов это говорит в пользу возрастания содержания в ней непредельных и частично или полностью насыщенных циклических соединений. Действительно, концентрационное отношение *n*-алкены : *n*-алканы наиболее высокое для смолы из пробы 3. Заметим, что высоким относительным содержанием олефинов отличается также смола полукоксования кукурсита; по-видимому, карбонаты, в отличие от глини, способствуют формированию непредельных углеводородов. Возможно, что повышенная плотность смол (табл. 4) из богатых карбонатами проб также связана со специфическим действием этой минеральной составляющей.

Величина концентрационного отношения нафталин : метилнафталины в полученных смолах сравнительно постоянна (для изученных проб соответственно 0,54, 0,57, 0,50, 0,55 и 0,43). С увеличением глубины залегания сланца возрастает содержание производных резорцина в суммарных фенолах смол полукоксования, однако определенной зависимости выхода двухатомных фенолов на кероген от глубины залегания сланца, содержания в нем ОВ или выхода смолы не наблюдается. Не исключено, что в данном случае накладывают свой отпечаток те изменения в минеральном составе неорганической части сланцев, которые проявляются с глубиной (табл. 1).

При анализе состава газообразных продуктов полукоксования (табл. 5) обращает на себя внимание аномально высокое содержание для пробы 4 H_2S и CH_4 и резкое снижение (в 2—3 раза) количества других идентифицированных углеводородов. Здесь, возможно, сказывается влияние присутствующего в минеральной части гидратированного сульфата алюминия. Это косвенным образом подтверждается и повышенным выходом CH_4 при полукоксовании пробы 2, в неорганической части которой было также зафиксировано данное минеральное соединение (табл. 2).

Изложенное позволяет заключить, что минеральная часть горючих сланцев оказывает влияние на выход и состав продуктов термической деструкции ОВ. При этом влияние карбонатов и силикатов (алюмосиликатов) по своей направленности является противоположным. Диссоциация в эту направленность могут вносить минеральные соединения других классов, как, например, в рассматриваемом случае — сульфаты. Это приводит к увеличению выхода газообразных продуктов полукоксования, к резкому повышению содержания в них метана, сероводорода, уменьшению — двуокиси углерода, предельных и непредельных углеводородов, а в смоле — к возрастанию содержания кислотных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уров К. Э., Клесмент И. Р., Высоцкая В. В. О зависимости состава и свойств органического вещества горючих сланцев от его содержания в породе (на примере сланцев Кашпирского месторождения). — В кн.: Всесоюзное совещание «Геохимия горючих сланцев»: Тез. докл. Таллин, 1978, с. 94—96.
2. Urov K. Thermal decomposition of kerogens: Mechanism and analytical application. — J. Anal. Appl. Pyrol., 1980, 1, N 4, p. 323—338.
3. Лукьянова З. К., Мартинович К. Б., Волчек Т. М., Рудый Р. М. Термическое разложение горючих сланцев БССР. — Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1982, № 5, с. 106—109.
4. Горький Ю. И., Лукьянова З. К., Жуков В. К., Морзак Г. И. Влияние состава минеральной части горючих сланцев Туровского месторождения БССР на выход и состав продуктов их термического разложения. — В кн.: III Всесоюзное совещание «Геохимия горючих сланцев»: Тез. докл. Таллин, 1982, с. 61—62.
5. Высоцкая В., Уров К. Влияние минеральной части диктионемового сланца на выход и состав продуктов его термического разложения. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 4, с. 246—251.
6. Высоцкая В., Уров К., Светозарский Е. А. Полукоксование пластово-дифференцированных проб нижнеэоценового горючего сланца Узбекистана. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, 34, № 1, с. 33—39.
7. Уров К. Э., Высоцкая В. В. Влияние карбонатной породы на выход и состав продуктов полукоксования диктионемового сланца. — Горючие сланцы, 1985, 2, № 2, с. 170—180.

8. Klesment I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — *J. Chromatogr.*, 1974, **91**, N 2, p. 11—16.
9. Горький Ю. И., Лукьянова З. К., Жуков В. К. и др. Особенности состава минеральной части горючих сланцев Белоруссии. — *Горючие сланцы*, 1984, **1**, № 4, с. 355—361.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин*

Поступила в редакцию
16. 04. 1985

*Институт торфа
Академии наук Белорусской ССР
г. Минск*

V. V. VYSSOTSKAYA, K. E. UROV, Yu. I. GORKY,
Z. K. LUKYANOVA

MINERAL MATTER DEPENDENCE OF THE YIELD AND COMPOSITION OF SEMICOKING PRODUCTS OF TUROV OIL SHALE OF BYELORUSSIA

Semicoking of the stratal-differential samples of Upper Devonian Turov shale of Byelorussia showed the yield and composition of thermolysis products to considerably vary along the vertical section. Thus, the semicoking oil yield on kerogen varies in the range of 17—39%, that of hydrocarbons in the range of 9—23% and heteroatomic compounds 7—18%. The gaseous semicoking products yield is also varying, that of total gas in the range of 9—27%, hydrocarbons 2—9% and carbon oxides (CO₂+CO) 4—14%. It was established that in the ash content range of the samples under study (62.9—78.0%) the yield and composition of semicoking products depend on mineral matter composition rather than on its amount. The content of noncarbonate mineral substances increases with increasing oil yield on kerogen and decreasing yield of gaseous carbon oxides (Fig. 2, e) that gives evidence of a catalytic effect of clay minerals and suppression of secondary thermal destruction reactions of oil, particularly its polar heteroatomic components.

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

*Academy of Sciences of the Byelorussian SSR,
Institute of Peat
Minsk*