

УДК 552.578.3:544.463: 542.92

## ОБРАЗОВАНИЕ И СОСТАВ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПОСЛЕ МЕХАНОДЕСТРУКЦИИ И ТЕРМОЛИЗА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

<sup>1,3</sup>Савельев В.В., <sup>1</sup>Сурков В.Г., <sup>1,2</sup>Головко А.К.

<sup>1</sup>ФБУН «Институт химии нефти СО РАН», Томск, e-mail: savel@ipc.tsc.ru;

<sup>2</sup>Томский филиал ФГБУН Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск;

<sup>3</sup>ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск

В работе представлены результаты исследования состава и строения горючих сланцев месторождений Поволжья (Россия) и Монголии. Установлено, что термолит сланцев в среде бензола при  $t = 370^\circ\text{C}$  позволяет получать выход жидких продуктов в 10–15 раз больше, чем при механообработке. Вещественный состав пиролизатов сланцев представлен преимущественно углеводородными структурами, в то время в жидких продуктах полученных после механоактивации преобладают асфальтены.

**Ключевые слова:** кероген, горючий сланец, термолит, механообработка, жидкие продукты

## THE YIELD AND COMPOSITION OF THE LIQUID PRODUCT AFTER MECHANICAL DESTRUCTION AND THERMOLYSIS OIL SHALES

<sup>1,3</sup>Savelyev V.V., <sup>1</sup>Surkov V.G., <sup>1,2</sup>Golovko A.K.

<sup>1</sup>Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, e-mail: savel@ipc.tsc.ru;

<sup>2</sup>Tomsk Division of Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of the SB RAS, Tomsk;

<sup>3</sup>Tomsk State University, Tomsk

It was found that the thermolysis of shale in benzene at  $t = 370^\circ\text{C}$  produces liquid yield is 10–15 times more than the mechanical activation. Composition pyrolysate shale represented mainly hydrocarbon structures, while in liquid products obtained after mechanical activation of the asphaltenes predominate.

**Keywords:** kerogen, oil shale, thermolysis, mechanoactivation, liquid products

Среди альтернативных нефти источников промышленной энергетики в настоящее время особый интерес представляют горючие сланцы [4]. Очевидно, что сланцы, в составе которых высокое содержание органических веществ, характеризующихся относительно высоким содержанием высокомолекулярных углеводородных соединений и смолисто-асфальтеновых соединений, следует рассматривать как нефтехимическое сырье для получения достаточно широкого спектра продуктов [3, 6]. Однако высокая зольность, низкая реакционная способность керогена горючих сланцев требует применения новых высокоэффективных методов активации и воздействия на ископаемое органическое вещество. К таким

методам можно отнести механоактивацию, термолит сланцев с использованием сверхкритических флюидов и др.

Цель данной работы – установление закономерностей превращения органического вещества горючих сланцев в термических и механохимических процессах.

### Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовались образцы горючих сланцев, отобранных на месторождениях Волжского сланцевого бассейна (Россия) и Монголии. Технический анализ образцов горючих сланцев проводили по стандартной методике, который включал в себя определение влажности, зольности, выхода летучих веществ и содержание карбонатов и силикатов (табл. 1).

**Таблица 1**

Технический анализ горючих сланцев

Образец сланца	Влажность, % мас.	Зольность (A <sup>d</sup> ), % мас.			Выход летучих продуктов (V <sup>d</sup> ), % мас.
		Общая	в том числе:		
			карбонатов	силикатов	
Кашпирский	3,5	65,1	12,7	52,3	34,9
Коцебинский	7,4	64,6	7,8	56,9	30,4
Хуут Булаг	3,2	72,6	21,2	51,4	24,2
Шинэхудаг	5,2	75,0	26,3	48,7	34,8

Элементный состав ОБ горючих сланцев представлен в табл. 2. Углерода в ОБ содержится от 65 до 77%, содержание водорода составляет около 8-9% мас. Количество серы колеблется в широком интервале от 0,6 до 6%. Отличительным признаком горючих сланцев Волжского бассейна является высокое содержание серы (более 4,5% мас.) [7].

Битумоиды горючих сланцев экстрагировали сначала хлороформом (хлороформный битумоид А), затем спиртобензольной смесью (битумоид Б). Кероген выделяли из дебитуминизированных образцов горючих сланцев путем обработки смесью кислот HCl и HF, затем отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции с последующим высушиванием.

Механоактивацию образцов горючих сланцев проводили в атмосфере воздуха на установке АГО-2. Частота вращения реакторов в переносном движении составляла 1820 мин<sup>-1</sup>. Механообработку образцов проводили в течение 10 мин. Из механообработанных образцов горючих сланцев образовавшиеся жидкие продукты экстрагировали хлороформом. По выходу хлороформного битумоида определяли степень деструкции ОБ горючего сланца.

Термическое растворение сланцев осуществляли в герметичной бомбе из нержавеющей стали в среде бензола. Бомбу помещали в печь – термостат и выдерживали 4 часа при 370 °С.

Жидкие продукты (пиролизаты) отделяли от твердого остатка фильтрацией и промывкой горячим

бензолом. В битумоидах и пиролизатах определяли вещественный состав (содержание смол, асфальтенов и масел). Для определения содержания асфальтенов хлороформные битумоиды обрабатывали 40-кратным избытком гексана. Полученные после деасфальтенизации мальтены наносили на силикагель АСК, смесь загружали в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали углеводородные компоненты (масла) n-гексаном, смолы-смесью этанол-бензол (в соотношении 1:1 по объему).

Анализ состава углеводов проводили с помощью хромато-масс-спектрометрической квадрупольной системы GCMS-QP5050 «Shimadzu». На основе полученных масс-хроматограмм углеводов по полному ионному току проводили реконструкцию хроматограмм отдельных классов соединений по характеристичным ионам со следующими значениями m/z: 57 – n-алканы; 177, 191 – гопаны; 91, 105, 119 – алкилбензолы; 128, 142, 156, 170, 184 – биарены.

### Результаты исследования и их обсуждение

Суммарное содержание битумоидов в горючих сланцах незначительно и составляет не более 7,0% мас. (табл. 2). Наиболее обеднены битумоидами образцы сланцев монгольских месторождений Хуут Булаг и Шинэхудаг.

Таблица 2

Химический состав органического вещества горючих сланцев

Образец сланца	Количество, % мас. на ОБ					Содержание, % мас.	
	С	Н	N	S	O	Битумоид А	Битумоид Б
Кашпирский	65,7	8,1	2,4	5,7	18,1	1,4	5,6
Коцебинский	69,6	8,2	1,8	4,8	15,6	0,8	7,7
Хуут Булаг	76,3	9,5	2,8	0,6	10,8	0,2	0,4
Шинэхудаг	72,7	8,9	1,7	1,8	14,9	0,5	3,4

Вещественный состав хлороформных битумоидов сланцев представлен в табл. 3. Преобладающими компонентами в битумоидах являются смолистые вещества, содержание которых колеблется от 42,6 до 62,8% мас. Лишь в образце Шинэху-

даг количество масел (концентрата углеводов) преобладает над содержанием смол. В битумоидах, выделенных из волжских образцов асфальтенов на порядок больше, чем в битумоидах монгольских сланцев.

Таблица 3

Вещественный состав хлороформных битумоидов сланцев

Образец сланца	Содержание в битумоиде, % мас.		
	масел	смол	асфальтенов
Кашпирский	12,8	62,8	24,4
Коцебинский	43,9	43,0	13,1
Хуут Булаг	45,7	52,1	2,3
Шинэхудаг	48,7	42,6	8,7

Дериватографический анализ горючих сланцев проводили на дериватографе «Paulik-Paulik-Erdey» Q-1000 в среде воздуха в интервале температур 20–900 °С

со скоростью нагрева 10 °С в минуту. При нагреве до температуры 200–250 °С термическое разложение сланцев незначительно, в основном, потеря массы образцов

происходит за счет выделения гигроскопической воды. В этом интервале температур потеря массы для исследованных образцов составляет 4,5–4,8% мас. С повышением температуры до 650 °С с высокими скоростями проходят термоокислительные превращения ОВ. Потеря массы у Кашпирского горючего сланца достигает 60%, а у сланца месторождения Хуут Булаг около 11% мас. Высокая степень разложения ОВ волжских сланцев, очевидно, связана с повышенным содержанием серы в этих образцах, за счет деструкции относительно термически нестабильных химических связей С-S. Температуры максимального

разложения сланцев составляют: для Коцебинского – 450 °С, для Кашпирского – 510 °С, для Хуут Булаг – 610 °С, для Шинэхудаг – 470 °С.

Следующая стадия разложения сланцев, протекающая при температуре выше 650 °С, связана, в основном, с изменениями состава минеральной части сланцев.

Содержание в горючих сланцах и данные элементного состава керогена приведены в табл. 4. Высокое содержание серы в керогене волжских сланцев позволяет предположить, что сера преимущественно сосредоточена в структурах, входящих в состав нерастворимого ОВ.

Таблица 4

Характеристика керогена горючих сланцев

Образец сланца	Выход керогена, % мас	Элементный состав керогена, % мас.					Н/С	О/С	$A_{2920}/A_{1640}$	$A_{2920}/A_{1710}$
		С	Н	N	S	О				
Кашпирский	16,5	65,8	8,1	1,2	8,0	16,9	1,48	0,19	0,9	1,1
Коцебинский	18,4	67,5	8,1	0,9	5,7	17,8	1,44	0,20	1,1	0,9
Хуут Булаг	11,1	73,5	13,4	1,8	1,3	10,0	2,19	0,10	1,8	1,5
Шинэхудаг	15,4	72,8	8,6	1,6	1,5	15,5	1,42	0,16	1,2	0,8

$A_{2920}/A_{1640}$  – соотношение оптических плотностей полос 2920 и 1640 см<sup>-1</sup>  
 $A_{2920}/A_{1710}$  – соотношение оптических плотностей полос 2920 и 1710 см<sup>-1</sup>

По значениям атомных отношений Н/С и О/С горючие сланцы месторождений: Кашпирское, Коцебинское, Шинэхудаг относятся к керогенам II типа, а кероген сланца Хуут Булаг – к I типу. Согласно Б. Тиссо основные структурные фрагменты керогена II типа представлены полиароматическими ядрами, карбонильными группами кетонов и карбоксильными группами кислот [2]. Насыщенные соединения представлены многочисленными алифатическими звеньями и нафтеновыми кольцами. Сера также присутствует в заметных концентрациях, локализуясь в гетероциклах и, вероятно, участвует в образовании сульфидных мостиковых межфрагментарных связей. Кероген I типа содержит большое количество алифатических цепочек, количество полиароматических ядер и гетероатомных связей относительно невелико.

В ИК-спектрах керогенов сланцев присутствуют характерные полосы поглощения, которые указывают на наличие в керогенах ароматических структур (1600–1630, 900–740 см<sup>-1</sup>) с длинными алкильными цепями (2920, 2855, 1455, 1375 см<sup>-1</sup>) [1]. О присутствии в структуре керогена ОН-групп

(фенольной, спиртовой и карбоксильной) свидетельствует широкая полоса с максимумом 3390–3430 см<sup>-1</sup>, а полоса с максимумом около 1710 см<sup>-1</sup> обусловлена различными С = О- группами (кетоны, кислоты, сложные эфиры). Значения соотношений оптических плотностей полос  $A_{2920}/A_{1640}$  свидетельствует о доминировании алифатических фрагментов над ароматическими структурами керогенов. Вероятно, в продуктах пиролиза таких горючих сланцев будут преобладать низкомолекулярные углеводородные компоненты и следует ожидать незначительный выход сланцевой смолы.

Содержание газообразных продуктов механообработки и термолиза сланцев приведено в табл. 5. Следует отметить, что содержание газообразных продуктов, образующихся в процессе термолиза в среде бензола при t = 370 °С, в десять раз выше, чем в продуктах механообработки.

Выход жидких продуктов является определяющим параметром эффективности процессов деструкции ОВ сланцев. Содержание жидких продуктов термолиза сланцев колеблется от 42 до 58% мас., тогда как при механообработке их выход не превышает 8% мас.

**Таблица 5**

Состав продуктов горючих сланцев после механообработки и термоллиза

Образец сланца	Состав продуктов, % мас. на ОБ		
	Газовые	Жидкие	Твердые
После механообработки			
Коцебинский	1,0	7,7	91,3
Кашпирский	0,4	4,1	95,5
Хуут Булаг	0,9	5,3	93,8
Шинэхудаг	1,0	6,9	92,1
После термоллиза			
Коцебинский	15,5	46,5	38,0
Кашпирский	10,0	58,0	32,0
Хуут Булаг	11,5	42,0	46,5
Шинэхудаг	12,5	54,0	33,5

Твердые продукты, которые состоят из непрореагировавшего горючего сланца и продуктов термического преобразования (кокса), содержатся в количестве от 32 до 96 % мас.

В составе газообразных продуктов, образующихся при механообработке и термоллизе горючих сланцев, присутствуют водород, метан, углекислый газ, этан, пропан и бутан. Содержание сероводорода и меркаптанов количественно не определялось, но их присутствие установлено органолептическим методом. Суммарное содержание неуглеводородных газов – водорода и углекислого газа – превышает 70% об. Доля углеводородных газов после механообработки не превышает 6%, а после термоллиза достигает 27% об. Показано, что при деструкции изученных сланцев, содержащих кероген II типа, образуется значительное

количество углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> в отличие газообразных продуктов полученных в экспериментах с керогеном I типа.

В табл. 6 представлены данные вещественного состава жидких продуктов, полученных в результате механообработки и термоллиза горючих сланцев при 370 °С. Вещественный состав жидких продуктов термоллиза сланцев отличается от вещественного состава продуктов, полученных при механообработке. В жидких продуктах механообработки сланцев основную часть от 37 до 47% мас. составляют асфальтены, особенно это характерно для сланцев, содержащих кероген II типа. В продуктах, полученных при механодеструкции сланца Хуут Булаг, содержащий кероген I типа, преобладают углеводородные соединения – до 38%, асфальтенов образуется наименьшее количество – около 29% мас.

**Таблица 6**

Вещественный состав жидких продуктов, полученных при механообработке и термоллизе горючего сланца

Образец сланца	Состав жидких продуктов, % мас.		
	Асфальтены	Смолы	Масла
После механообработки			
Коцебинский	40,0	33,8	26,3
Кашпирский	47,0	23,0	30,0
Хуут Булаг	28,9	32,7	38,4
Шинэхудаг	37,1	32,1	30,7
После термоллиза			
Коцебинский	18,5	32,2	49,3
Кашпирский	15,7	32,0	52,3
Хуут Булаг	11,6	45,3	43,1
Шинэхудаг	13,7	42,1	44,2

При термоллизе горючих сланцев в первую очередь протекают реакции крекинга высокомолекулярных структур с образо-

ванием относительно низкомолекулярных соединений, поэтому в продуктах термической деструкции ОБ сланцев преобладают

масла, содержание которых составляет от 43 до 52,3% мас.

Из данных табл. 7 видно, что углеводородные компоненты хлороформных битумоидов и жидких продуктов, полученных при механообработке и термолизе, представлены преимущественно нор-

мальными алканами, содержание которых составляет 51–94% отн. на сумму идентифицируемых соединений. Содержание н-алканов снижается в продуктах механообработки и термолиза сланцев, имеющих ОБ II типа, что также было отмечено ранее [5].

Таблица 7

Групповой углеводородный состав масел (на сумму идентифицируемых соединений)

Образец сланца	Содержание, % отн.			
	НУВ		Ароматические УВ	
	н-алканы	цикланы	моно-	би-
Хлороформные битумоиды исходных сланцев				
Коцебинский	60,8	24,5	8,9	5,8
Кашпирский	81,2	11,0	4,1	3,7
Хуут Булаг	90,1	9,9	следы	следы
Шинэхудаг	63,8	19,7	9,3	7,2
После механообработки				
Коцебинский	59,7	26,8	8,5	5,0
Кашпирский	74,2	16,9	5,4	3,5
Хуут Булаг	93,1	6,2	0,8	следы
Шинэхудаг	59,8	24,7	8,7	6,8
После термолиза				
Коцебинский	53,1	29,1	9,9	7,9
Кашпирский	72,5	18,7	4,7	4,1
Хуут Булаг	88,3	2,2	5,2	4,4
Шинэхудаг	50,8	26,4	12,7	10,1

Содержание моноароматических и биароматических углеводородов в хлороформном битумоиде не превышает 9 и 7% отн. соответственно. Исключение составляет сланец Хуут Булаг, в битумоиде которого концентрация этих углеводородов незначительна. После механообработки и термодеструкции сланцев доля моно- и биароматических углеводородов возрастает на 15–30% по сравнению с содержанием в хлороформном битумоиде.

### Выводы

В результате проведенных исследований горючих сланцев Поволжья (Россия) и Монголии определены выходы и состав битумоидов, особенности структуры нерастворимого органического вещества (керогенов) I и II типов, выявлены особенности термического разложения органического вещества сланцев разного типа.

Установлена зависимость протекания деструкции нерастворимого органического

вещества горючих сланцев в процессах механообработки и термолиза от его структурных характеристик.

### Список литературы

1. Глебовская Е.А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геологии. М.: Недра, 1971. – 136 с.
2. Тиссо Б. Образование и распространение нефти. – М.: Мир, 1981. – 501 с.
3. Кашпирский В.Г., Коваль А.А. Перспективы энерготехнологического использования горючих сланцев Поволжья // Горючие сланцы. – 1984. – Т.1, № 1. – С. 29–34.
4. Кузнецов Д.Т. Горючие сланцы мира. – М.: Недра, 1975. – 128 с.
5. Савельев В.В., Головкин А.К., Камьянов В.Ф. Влияние условий предварительной механоактивации горючих сланцев на выход и состав продуктов при акватермолизе // Известия ТПУ. – 2013. – № 3. – С. 52–59.
6. Химическая технология твердых горючих ископаемых / Под ред. Г.Н. Макарова, Т.Д. Харлампович. – М.: Химия, 1986. – 496 с.
7. Хрусталева Г.К. Характеристика горючих сланцев основных рабочих пластов перспективных месторождений Поволжья // Горючие сланцы. – 1986. – Т.3, № 1. – С. 29–40.