

В. ВЫСОЦКАЯ, К. УРОВ, Е. СВЕТОЗАРСКИЙ

ПОЛУКОКСОВАНИЕ ПЛАСТОВО-ДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫХ ПРОБ НИЖНЕОЦЕНОВОГО ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА УЗБЕКИСТАНА

(Представил О. Эйзен)

Выход и состав продуктов термического разложения сузакских горючих сланцев Узбекистана рассматривались в [1-8], однако при этом в качестве исходных образцов использовались или валовые пробы сланцев определенных месторождений, или отдельные пластовые пробы из различных, расположенных на обширной территории участков. Основной целью настоящей работы было исследование изменения свойств указанных сланцев по глубине залегания на примере месторождения Капали по образцам из буровых колонок.

Пробы сланца из скв. 6 были отобраны с глубины 442,4—449,0 м, образцы 1—6 характеризуют разрез снизу вверх. Сланец из скв. 7 с глубины 447—455 м был объединен в два рабочих образца 7 и 8, один из которых (обр. 7) относительно обогащен органическим веществом (ОВ) и глинистыми минералами.

Полукоксование дебитумондированных и обработанных 10%-ной соляной кислотой сланцев проводили по ГОСТу 3186-66 с отбором газа. Обесфеноленную 10%-ным раствором гидроокиси натрия смолу разделяли на групповые химические компоненты методом тонкослойной хроматографии на силикагеле по методике [9] с применением *n*-гексана в качестве элюента. Анализ полученных фракций смолы, а также газа полукоксования проводили газохроматографически на колонках различной полярности.

Характеристика исходных образцов и данные о выходе из них продуктов полукоксования приведены в табл. 1. Чтобы не загрязнять смолу введением посторонних растворителей, выход воды определяли не азеотропной перегонкой, а визуально после отстаивания, вследствие чего результаты ориентировочны.

Согласно полученным данным, выход смолы на кероген колеблется в широких пределах (17—35%), смолы полукоксования сланца отдельных слоев также заметно различаются по элементному и химическому групповому составу (табл. 2).

Из данных о выходе смолы и ее групповых компонентов в расчете на ОВ по глубине залегания сланца (скв. 6) следует, что их колебания практически обусловлены только изменением выхода ароматических углеводородов (УВ) и нейтральных гетероатомных соединений, тогда как выход неароматических УВ и, в первом приближении, фенолов на кероген остается почти постоянным (рис. 1).

Ранее на примере кашпирского сланца было показано, что выход и состав смолы полукоксования зависят от зольности исходного сланца: с возрастанием содержания ОВ в сланце выход смолы на кероген и содержание в ней полярных компонентов повышаются [10]. Наши опыты

Таблица 1

Характеристика исходных сланцев и выход из них продуктов полукоксования, вес. %

Показатель	Скважина 6						Скважина 7	
	Номера образцов							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Характеристика сланца:								
влага аналитическая W^a	3,3	6,4	1,7	6,0	8,2	2,9	6,9	13,4
зола A^c	68,7	57,9	33,2	54,6	42,0	47,0	30,7	61,1
условная органическая масса (100 — A^c)	31,3	42,1	66,8	45,4	58,0	53,0	69,3	38,9
Выход продуктов полукоксования на сухой сланец:								
смола	5,4	10,1	20,6	12,1	17,5	15,1	24,0	7,3
вода разложения	3,5	1,1	4,0	0,1	0,5	0,4	0,3	2,5
полукокс	81,3	79,7	63,8	78,0	68,7	71,5	63,8	80,5
газ + потери (по разности)	9,8	9,1	11,6	9,8	13,3	13,0	11,9	9,7
Выход продуктов полукоксования на условную органическую массу:								
смола	17,3	24,0	30,8	26,7	30,2	28,5	34,6	18,8
вода разложения	11,2	2,6	6,0	0,2	0,9	0,8	0,4	6,4
полукокс	40,2	51,8	45,8	51,5	46,0	46,2	47,8	49,9
газ + потери	31,3	21,6	17,4	21,6	22,9	24,5	17,2	24,9

Таблица 2

Характеристика смол полукоксования, вес. %

Показатель	Номер образца							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Элементный состав:								
углерод	80,0	79,0	80,8	75,9	77,6	78,7	79,1	77,0
водород	9,3	9,4	9,7	9,2	8,9	9,3	9,3	8,9
азот	1,4	1,4	1,5	1,1	1,4	1,4	1,4	1,0
кислород + сера (по разности)	9,3	10,2	8,0	13,8	12,1	10,6	10,2	13,1
Атомное отношение Н/С	1,40	1,43	1,44	1,45	1,38	1,42	1,41	1,39
Групповой химический состав:								
неароматические углеводороды	16,0	12,7	9,6	10,7	9,7	11,9	10,7	11,4
одноядерные ароматические углеводороды	1,3	0,1	4,0	2,0	3,6	4,5	4,6	3,6
конденсированные ароматические углеводороды	37,3	40,6	41,8	42,1	41,1	38,6	38,2	43,7
нейтральные гетероатомные соединения	39,1	38,0	40,4	38,0	41,1	37,6	36,9	36,6
фенолы	6,3	8,6	4,2	7,2	4,5	7,4	9,6	4,7

также подтверждают, что выход смолы и ее групповых компонентов связан с количеством минеральных веществ в сланце (рис. 2). При снижении содержания ОВ в сланце выход полярных ароматических УВ и нейтральных гетероатомных соединений, предпочтительно адсорбируемых минеральной частью сланца и подвергающихся вследствие этого более интенсивной вторичной деструкции, уменьшается, как и выход суммарной смолы, тогда как выход малополярных неароматических УВ меняется незначительно. Относительно же высокополярных фенолов, выход которых изменяется мало, можно предположить, что уменьшение их

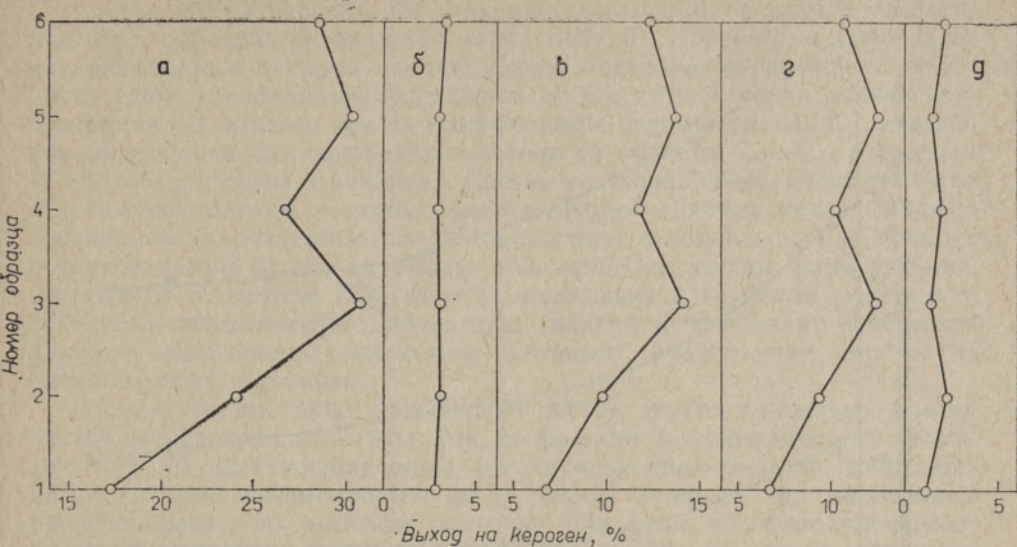


Рис. 1. Изменение выхода смолы и ее групповых компонентов на кероген по глубине залегания сланца (скв. 6), вес. %: а — суммарная смола, б — неароматические углеводороды, в — ароматические углеводороды, г — нейтральные гетероатомные соединения, д — фенолы.

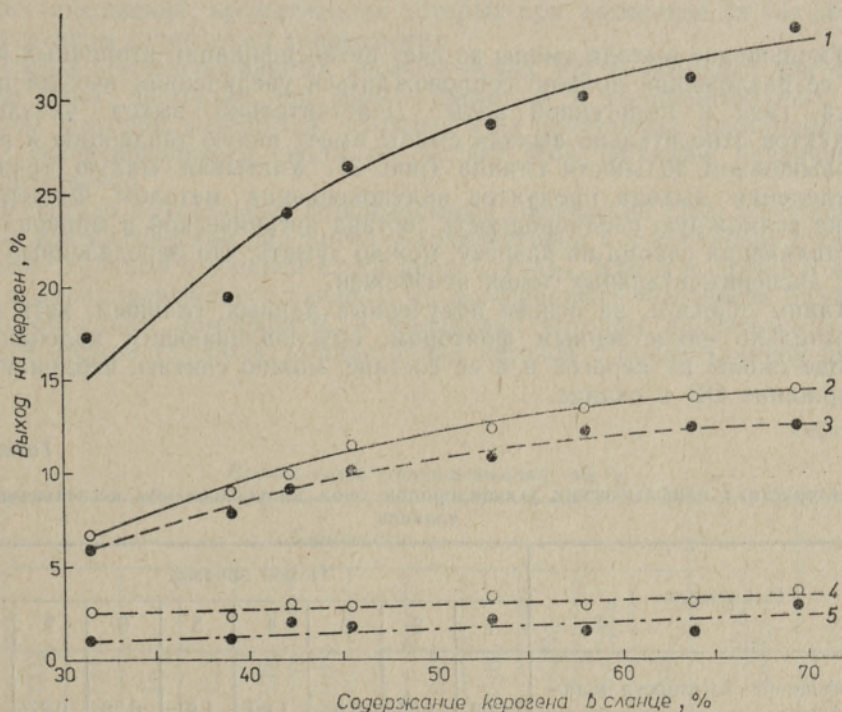


Рис. 2. Зависимость выхода смолы полукоксования и ее групповых компонентов на кероген от содержания органического вещества в сланце, вес. %: 1 — суммарная смола, 2 — ароматические углеводороды, 3 — нейтральные гетероатомные соединения, 4 — неароматические углеводороды, 5 — фенолы.

количества в результате вторичной деградации компенсируется образованием дополнительного количества фенолов при более глубокой деструкции нейтральных кислородсодержащих соединений.

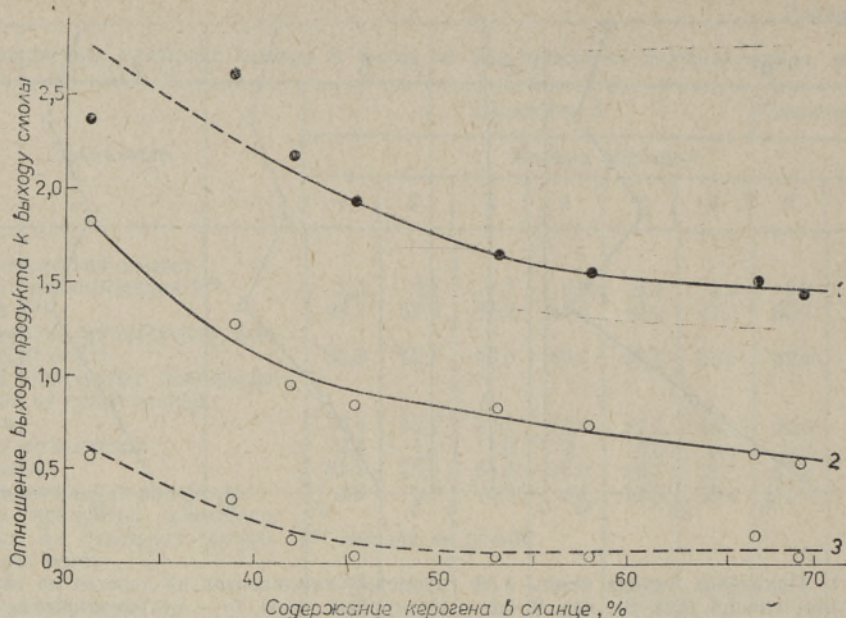


Рис. 3. Весовое отношение выхода полукоксов (1), газа (2) и пирогенной воды (3) к выходу смолы в зависимости от содержания керогена в сланце.

Уменьшение выхода смолы за счет интенсификации вторичных реакций ее разложения должно сопровождаться увеличением выхода полукоксов, газа и пирогенной воды. Действительно, выход указанных продуктов относительно выхода смолы имеет явную тенденцию к росту с повышением зольности сланца (рис. 3). Учитывая малую точность определения выхода продуктов полукоксования методом Фишера, а также возможную неоднородность состава органической и минеральной составляющих сланца по разрезу, можно думать, что определенный разброс экспериментальных точек неизбежен.

Таким образом, на основе полученных данных, главным, хотя и не обязательно единственным фактором, обуславливающим колебания в выходе смолы на кероген и в ее составе, можно считать неодинаковое содержание ОВ в сланце.

Таблица 3

Характеристика алифатических углеводородов смол полукоксования исследовавшихся сланцев

Показатель	Номер образца							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Коэффициент нечетности <i>n</i> -алканов	1,03	1,04	0,98	1,00	1,01	0,98	0,97	1,00
Концентрационное отношение « <i>n</i> -алканы C_7-C_{17} : <i>n</i> -алканы $C_{18}-C_{28}$ »	2,13	2,91	2,33	2,21	3,51	3,12	3,48	3,83
Концентрационное отношение « <i>n</i> -1-алкены $C_{10}-C_{16}$: <i>n</i> -алканы $C_{10}-C_{16}$ »	0,42	0,53	0,48	0,39	0,28	0,26	0,35	0,32
Концентрационное отношение «изопреноидные алканы $C_{11}-C_{18}$: <i>n</i> -алканы $C_{11}-C_{18}$ »	0,17	0,16	0,25	0,15	0,17	0,19	0,15	0,15

Состав алифатических УВ смол полукоксования в случае исследованных образцов различается мало (табл. 3). Характерно монотонное распределение *n*-алканов по длине цепи (средний коэффициент нечетности 1,00), преобладание парафинов до C₁₇, относительно низкая концентрация *n*-1-алкенов при их коэффициенте нечетности около 1, невысокое содержание изопrenoидных алканов (в области C₁₁—C₁₈ в среднем 17,4% от количества *n*-алканов). Состав *n*-алканов смол свидетельствует о преимущественном участии в формировании керогена низших водных организмов (характерные для их продукции *n*-алканы до C₁₇ [11] даже в тонкослойных фракциях смолы, где наиболее легкая часть утеряна, составляют в среднем 75% от всех *n*-алканов) и глубокой деградации исходного биологического материала (низкий коэффициент нечетности алканов, пониженное содержание олефинов, свойственное смолам из превращенных керогенов).

Весьма сходен также химический состав других групповых компонентов исследованных смол. Так, во фракции моноциклических ароматических УВ идентифицированы алкилпроизводные бензола, в боковых цепях которых насчитывается до 21 атома углерода при монотонном распределении по величине молекул; при этом преобладают компоненты, в молекулах которых содержится до 16—18 атомов углерода. Совпадение кривых распределения *n*-алканов и алкилпроизводных бензола свидетельствует в пользу наличия у них общих предшественников — биогенных жирных кислот. Полимеризация распространенных в природе ненасыщенных жирных кислот по реакции Дильса—Альдера может легко привести к образованию алкилзамещенных карбоциклических соединений, ароматизация которых при термоллизе (а также при естественном катагенезе) закономерна.

Состав конденсированных ароматических УВ — обычный для сланцевых смол: нафталин, его метил-, диметил- и этилпроизводные, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен и их простейшие алкилпроизводные. Исследовавшиеся смолы по составу этой фракции различаются несущественно.

В составе нейтральных гетероатомных соединений смол идентифицирован гомологический ряд метил-*n*-алкилкетонов и *n*-алканонов с карбонильной группой в средней части цепи C₁₀—C₂₆. Как и в случае *n*-алканов и алкилпроизводных бензола, их коэффициент нечетности близок к 1, преобладают компоненты, в молекулах которых насчитывается до 17—19 атомов углерода, концентрация кетонов с более длинной цепью

Таблица 4

Состав газов полукоксования, об. %

Номер образца сланца	Компонент												$\frac{C_n H_{2n+2}}{C_n H_{2n}}$	$\frac{C_1}{C_2+C_3+C_4}$
	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ S	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	изо-C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈		
1	18,7	18,6	24,1	18,4	13,2	3,5	0,9	0,9	1,0	0,4	—	0,3	8,18	1,89
2	19,3	9,8	13,4	35,4	13,8	3,9	1,0	1,1	1,1	0,6	0,1	0,5	7,50	1,66
3	17,3	7,4	12,5	36,0	17,8	4,3	1,1	1,3	1,1	0,6	0,1	0,5	8,93	1,98
4	20,4	15,8	9,7	33,9	11,8	4,1	1,0	1,1	1,1	0,5	0,1	0,5	6,77	1,40
5	14,3	18,5	34,0	2,4	21,2	5,5	1,5	1,2	0,9	0,2	0,1	0,2	10,85	2,21
6	12,6	22,0	31,2	9,4	17,1	4,2	1,1	0,9	0,8	0,3	—	0,4	9,78	2,22
7	16,1	6,9	6,4	38,3	20,0	5,8	1,5	1,3	1,5	0,7	0,1	0,8	7,50	1,63
8	1,6	38,4	41,5	0,3	8,9	3,2	0,7	3,3	1,7	0,2	—	0,2	6,00	0,96

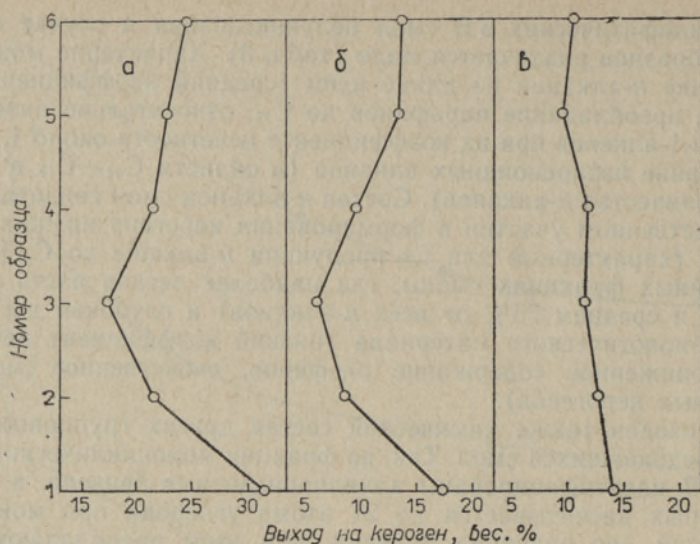


Рис. 4. Изменение весового выхода газа полукоксования и его компонентов на кероген по глубине залегания сланца (скв. 6): а — суммарный газ, б — CO+CO₂, в — углеводороды + H₂+H₂S.

быстро снижается. Все же алифатические кетоны имеют среди кислородсодержащих соединений подчиненное значение; основная масса этой фракции представлена более сложными, по-видимому, циклическими соединениями.

Как и в подавляющей части сланцевых смол, фенолы в смолах полукоксования исследовавшихся сланцев представлены в основном простейшими одноатомными фенолами (гидроксibenзолом, крезолами, ксиленами, нафтолами).

Итак, если состав битумоидов сланцев месторождения Капали явно испытал на себе изменение условий седиментогенеза в период формирования пачки сланцев, то состав нерастворимой части ОВ, судя по составу смол полукоксования, единообразен по всему разрезу и существенно отличается от состава битумоида.

Несколько разнообразнее состав газообразных продуктов полукоксования (табл. 4). Общим для них является повышенная предельность углеводородной части (объемное отношение предельных УВ к непредельным составляет в среднем 8,2). Пирогазовый показатель, предложенный в [12] в качестве диагностического признака генетического типа сланца, составляет в среднем 134, что соответствует сланцам смешанного происхождения.

Изменение общего весового выхода газа на ОВ сланца по глубине разреза близко к изменению суммарного выхода окиси и двуокиси углерода, тогда как выход остальных компонентов меняется относительно мало (рис. 4). Это свидетельствует в пользу образования дополнительного количества газа при перегонке бедных керогеном сланцев, в первую очередь за счет вторичной деструкции высокомолекулярных кислородсодержащих соединений, преимущественно адсорбирующихся на поверхности твердого остатка.

Следовательно, вариации в составе газа полукоксования также обусловлены главным образом неодинаковой степенью обогащенности сланца ОВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Усманов Х. У., Морген Л. М. К вопросу о суммарных фенолах из смол термоллиза горючих сланцев Южного Узбекистана. — Узб. хим. ж., 1965, № 3, 59—62.
2. Глушенкова Е. В., Михеенко Т. И., Семенов С. С. Состав и свойства смолы полукоксования байсунских горючих сланцев. — В кн.: Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. Л., 1968, 43—51.
3. Глушенкова Е. В., Семенов С. С., Туманова Е. С. Состав и свойства фенолов смолы полукоксования байсунских сланцев. — В кн.: Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. Л., 1968, 52—56.
4. Глушенкова Е. В., Докшина Н. Д., Семенов С. С. Азотистые основания смолы полукоксования байсунских сланцев. — В кн.: Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. Л., 1968, 56—59.
5. Уров К., Клесмент И., Эйзен О. Характеристика смолы полукоксования горючего сланца месторождения Сангрунтау Узбекской ССР. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1974, 23, № 4, 316—321.
6. Волков Т. М., Ефимов В. М., Петухов Е. Ф. Изучение и промышленное использование горючих сланцев. — Хим. тверд. топл., 1977, № 3, 157—163.
7. Ефимов В. М., Дойлов С. К., Кундель Х. А., Соо М. О., Пурре Н. А. Сравнительная характеристика и опытная переработка горючих сланцев различных месторождений. — В кн.: Проблемы полукоксования кускового горючего сланца. — Тр. НИИ сланцев, 1978, вып. 22, 27—51.
8. Уров К. Э., Авазматов Х. Б., Листрем А. И. Геохимические особенности нижнеэоценовых горючих сланцев Западного Узбекистана. — В кн.: Накопление и преобразование органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1978, 133—140.
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. Appl. Pyrol., 1980, 1, N 4, 323—338.
11. Mathews, R. T., Cook, A. C., Johns, R. B. Relation between *n*-alkane distribution and effective coalification temperatures in some Permian shales. — Geochim. et cosmochim. acta, 1975, 39, 1237—1243.
12. Уров К. Э. О возможности определения генетического типа каустобиолита по составу газа полукоксования. — В кн.: III Всесоюзное совещание «Геохимия горючих сланцев». Тезисы докладов. Таллин, 1982, 177—179.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
18/X 1983

Опытно-методическая экспедиция
Министерства геологии Узбекской ССР
(Ташкент)

V. VÖSSOTSKAJA, K. UROV, J. SVETOZARSKI

USBEDI NSV ALAMEOTSEENI PÖLEVKIVI DIFERENTSIAALPROOVIDE UTMINE

Kapali leiukoha põlevkivi utteproduktide saagis (arvutatuna orgaanilisele ainele) ja koostis muutuvad oluliselt lademe läbilõikes. See on tingitud eelkõige erinevast kerogeeni sisaldusest kivimis. Orgaanilise aine lahustumatu osa keemiline koostis on uuritud profiili ulatuses suhteliselt ühtlane, bioloogiline lähtematerjal on suures osas degradeerunud.

V. VYSSOTSKAYA, K. UROV, Y. SVETOZARSKY

SEMICOKING OF PROFILE CUT SAMPLES OF LOWER EOCENE OIL SHALE OF UZBEKISTAN

The yields of semicoking products of Kapali oil shale (from which bitumen has been removed) as calculated on the basis of their organic matter and composition considerably vary with the depth of the bedding of the shale, mainly due to an unequal kerogen content in the rock. The chemical composition of the insoluble part of the organic matter of the shale is relatively similar across the strike and is characterized by the high degree of transformation of the initial biological material.