EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. KEEMIA
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ХИМИЯ
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE ESTONIAN SSR. CHEMISTRY

1986, 35, 1

https://doi.org/10.3176/chem.1986.1.03

УДК 665.7.032

М. ГУБЕРГРИЦ, А. ЭЛЕНУРМ, К. КУЙВ, Ильме РОХТЛА

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ТЕХНОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ ЮРСКОГО ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА УХТИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КОМИ АССР

Горючие сланцы из значительных по размерам и прогнозным запасам месторождений на северо-востоке европейской части СССР, расположенных в большей своей части на территории Коми АССР, изучены в основном лишь в геологическом аспекте [1—4]. К настоящему времени единственная обстоятельная работа по изучению их состава [5] посвящена исследованию органического вещества образцов юрского и девонского сланцев из различных участков крупного Ухтинского месторождения, существенно отличных друг от друга как по возрасту, так и по характеристике керогена.

В настоящей работе приводятся результаты технохимического изучения трех образцов юрского горючего сланца второго нижневолжского яруса, отобранных в юго-западной части Ухтинского месторождения Коми АССР в районе с. Айкино, т. е. в бассейне р. Айювы, примерно в 150—200 км юго-западнее г. Ухты, в обнажении № 3001 на глубине до 4 м в трех слоях сравнительно монолитного пласта. Образцы были предоставлены нам отрядом № 2 аэрогеологической партии № 14 Всесоюзного аэрологического треста Министерства геологии СССР с запросом о предварительной оценке принципиальной пригодности таких сланцев к промышленному использованию.

Судя по схематическому разрезу, суммарная мощность пласта сланца в районе его выклинивания составляет около 3 м, в том числе около 0,75 м пропластов (не считая перекрывающей породы). Указанные слои залегают в среднем на глубине 2,0 (I проба), 2,5 (II проба) и 3,6 м (III проба).

Методика подготовки проб и их исследование

Полученные пробы кускового сланца подвергли стандартной обработке в лабораторной дробилке и измельчению в шаровой мельнице. При этом выявилось, что материал обладает несколько повышенной механической прочностью в сравнении со сланцами прибалтийских месторождений (кукерситом и диктионемовым). По этой причине процесс подготовки проб оказался несколько растянутым во времени, что могло, естественно, отразиться на показателях его влагосодержания. Последние (8—14%), очевидно, не вполне отражают данные для натурального топлива. Они учтены при пересчетах результатов аналитических определений на сухую массу топлива, но не приводятся нами в качестве достоверных технологических показателей.

Общая технохимическая характеристика всех трех проб сланца составлена на основании следующих исследований: технического анализа проб по ГОСТу 8606-72; полукоксования сланца в алюминиевой

лабораторной реторте по ГОСТу 3168-66; элементного состава материала и его органической массы путем пересчета по ГОСТу 2408.1-75.

На основании полученных данных рассчитывали материальные балансы распределения органической массы сланца и общей серы в процессе полукоксования. Кроме того, исследовали групповой химический состав газа, который выделялся из алюминиевой реторты в процессе перегонки сланцев и улавливался в газометре.

Полученные данные представилось целесообразным сопоставить с аналогичными показателями, установленными нами ранее для юрского нижневолжского сланца Савельевского месторождения, объекта сравнительно пристального изучения в последние годы [6], и диктионемового сланца Маардуского месторождения Прибалтийского сланцевого бассейна [7, 8], а также с некоторыми данными из [5] для юрского сланца Ухтинского месторождения (нижневолжский ярус) в районе р. Айювы в той мере, в какой это позволяет тождественность методики исследования.

Результаты исследования

Результаты технического анализа указанных объектов (табл. 1) показали, что по всем показателям, в том числе и по завышенному, в сравнении с прибалтийскими сланцами, содержанию общей серы образец I идентичен юрскому сланцу из [5] и несколько отличается от образцов II и III — как по содержанию групповых компонентов, так и по условной органической массе. Он во многом сходен и с савельевским сланцем, проба которого весьма типична для материала из одноименного месторождения.

Поскольку содержание серы имеет особенно важное значение для характеристики сланцев как объекта возможного промышленного использования, постараемся проследить за этим показателем с особенным вниманием.

Содержание общей серы во всех рассматриваемых образцах юрских сланцев имеет тенденцию к повышению с увеличением содержания в материале условной органической массы (табл. 1), однако без четкой количественной корреляции. Это обстоятельство позволяет полагать, что основная, или во всяком случае значительная, часть общей серы в изучаемом каустобиолите приурочена к его органической массе.

Таблица 1

Результаты технического анализа проб сланцев

Содержание на сухую массу, % мас.	Образцы сланцев					
	юрский Ухтинского месторождения Коми АССР			диктионемовый	савельевский	юрский из [5]
	I	II	III			
Двуокись углерода карбонатная $(CO_2^c)_{карб}$	14,14	5,04	4,02	0,52	10,80	11,90
Зольность A^c	51,60	44,56	31,59	81,42	61,41	48,10
Условная органическая масса O^c (по разности)	34,26	50,40	64,39	18,06	27,99	40,00
Сера общая $S^c_{общ}$	4,13	4,38	5,22	2,94	3,86	5,10

Материальный баланс процесса полукоксования в лабораторной реторте (табл. 2) также свидетельствует о сходстве этой важной харак-

Таблица 2

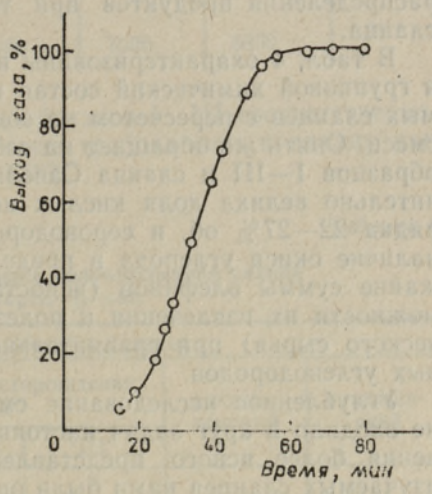
Результаты стандартного полукоксования проб сланцев в алюминиевой реторте

Выход от сухого сланца, % мас.	Образцы сланцев				
	юрский Ухтинского месторождения Коми АССР			диктионемовый	савельевский
	I	II	III		
Смола	11,8	15,7	22,8	3,6	10,5
Вода пирогенетическая	4,3	6,1	7,4	3,3	2,7
Полукокс (твердый остаток)	76,4	65,2	55,4	90,1	80,5
Газ + потери	7,5	13,0	14,4	3,0	6,3

теристики для образцов I—III и савельевского сланца. Особенно важны показатели по выходу суммарной смолы; напомним, что для образца из [5] он составляет 14,7% на сухую массу.

Заранее оговоримся, что в связи с основной задачей настоящего исследования перед постановкой опытов по термическому разложению образцы I—III не подвергались дебитуминизации, как в [5]. Судя по цитированной статье, выход битумоида из юрского сланца весьма невелик, он не должен заметно отражаться на показателе по выходу суммарной смолы полукоксования, тем более что указанный битумоид должен почти полностью подвергаться перегонке в этих условиях.

Динамика выделения газа в процессе термического разложения одного из образцов охарактеризована кривой на рисунке.



Динамика выделения газа полукоксования, % от суммарного объема.

Баланс органического вещества и его распределение в этом процессе для всех сопоставляемых сланцев (табл. 3) показывает, что выход суммарной смолы от условной органической массы для образцов I—III (31—35,5% мас.) отвечает показателям для юрских сланцев

Таблица 3

Распределение органического вещества сланца в процессе полукоксования

Проба сланцев	Выход продуктов от керогена сланца, % мас.				
	смола	вода пирогенетическая	газ	твердый остаток	сумма полезных продуктов
I	34,5	12,5	22,0	31,0	56,5
II	31,2	12,1	25,7	31,0	56,9
III	35,5	11,5	22,4	30,6	57,9
Диктионемовый	19,8	18,3	16,5	45,4	36,3
Савельевский	37,8	9,7	22,7	29,8	60,5

Таблица 4

Характеристика газа полукоксования

Проба сланцев	Выход газа от керогена, нмл/г	Состав безвоздушного газа, % об.					
		двуокись углерода	сероводород	непредельные углеводороды	окись углерода	водород	предельные углеводороды
I	176	25,2	15,6	7,0	4,2	24,6	23,4
II	157	27,1	15,1	6,3	3,4	25,7	22,4
III	139	22,8	23,6	6,6	4,2	19,0	23,8
Диктионемовый	120	20,3	13,6	7,5	5,7	27,1	25,8
Савельевский	150	23,1	26,9	4,5	6,7	16,1	22,7

из [5] (около 36%) и для савельевского (37,8%), но существенно выше известного для диктионемового сланца. Выход суммы полезных продуктов — смолы и газа полукоксования — для образцов I—III находится на уровне 56—58% мас., что также отвечает показателю для распределения продуктов при термическом разложении савельевского сланца.

В табл. 4 охарактеризованы выход от условной органической массы и групповой химический состав газа полукоксования образцов изучаемых сланцев с пересчетом на содержание компонентов в безвоздушной смеси. Опять же обращает на себя внимание сходство показателей для образцов I—III и сланца Савельевского месторождения. В газе сравнительно велика доля кислых компонентов — двуокиси углерода порядка 22—27% об. и сероводорода порядка 14—26% об.; отмечается наличие окиси углерода в пределах 3—6% об., незначительное содержание суммы олефинов (недостаточное для изучения вопроса о возможности их извлечения и полезного использования в качестве химического сырья) при сравнительно большой доле водорода и предельных углеводородов.

Углубленное исследование смолы полукоксования или ее фракций не входило в круг задач настоящей работы. Тем не менее для составления более ясного представления о возможностях использования изучаемых сланцев нами были определены для суммарной смолы полукоксования, в частности образца I, некоторые наиболее важные показатели. Так, содержание в ней кислых компонентов оказалось сравнительно невелико — 2,4, серы общей — 7,92% мас., плотность при 20 °С — 0,990.

В табл. 5 представлен приблизительный элементный состав органической массы изученных сланцев из Ухтинского месторождения Коми АССР, причем в качестве более или менее условного показателя по содержанию в ней органической серы использованы данные для суммарного содержания последней в смоле и газе, а сумма азота, кислорода и хлора определена по разности.

На основании этих данных трудно сформулировать категорические выводы, но в качестве предварительного суждения можно выдвинуть следующее: сравнительно высокое содержание кислорода в изучаемых сланцах, по-видимому, не является следствием их выветривания, так как оно возрастает по мере перехода от вышележащих слоев к нижележащим, а не наоборот. Приведенные данные по элементному составу позволяют, с погрешностью около 5—10%, оценить ориентировочную величину теплотворности органического вещества образцов I—III. Ориентировочная же величина высшей теплотворности сухого сланца, с учетом содержания в нем органической массы, должна составить

Таблица 5

Элементный состав и теплота сгорания сланцев

Показатель	Образцы сланцев					
	юрский Ухтинского месторождения Коми АССР			диктионемовый	савельевский	юрский из [5]
	I	II	III			
Элементный состав органической массы, % мас.:						
углерод	75,8	68,2	65,7	69,3	62,2	70,1
водород	9,1	8,5	7,8	6,6	7,0	7,6
сумма гетероатомов O+S+N+Cl (по разности)	15,1	23,3	26,5	24,1	30,8	22,3
в том числе условной органической серы	7,9	6,1	5,6	2,5	5,7	9,7
Соотношение C/H	8,45	8,04	8,45	10,50	8,89	9,22
Теплота сгорания керогена Q_b^c, ккал/кг	8620	7660	7080	7000	6850	

около 2960, 3850 и до 4560 ккал/кг для образцов I—III соответственно. Эти величины удовлетворительно отвечают требованиям к сланцу как энергетическому топливу для крупных ГРЭС.

Таблица 6

Распределение общей серы в процессе полукоксования сланца в алюминиевой реторте, % мас.

Показатель	Образцы сланцев				
	юрский Ухтинского месторождения Коми АССР			диктионемовый	савельевский
	I	II	III		
Сера в сумме летучих	63,3	73,6	73,0	34,9	56,2
в том числе в газе	32,5	39,1	58,1	29,3	41,5
в жидких продуктах	30,8	34,5	14,9	5,6	14,7
Сера в твердом остатке (полукоксе)	36,7	26,4	27,0	65,1	43,8

Из баланса распределения общей серы исходных сланцев в процессе их термического разложения при режиме полукоксования в лабораторной реторте (табл. 6) видно, что общий характер распределения, свойственный также савельевскому сланцу, сохраняется для всех трех образцов. Все же известные различия в составе керогена накладывают заметный отпечаток на показатели по переходу серы в газ (повышенная доля для образца III) и в жидкие продукты (соответственно, пониженная доля для этого образца). Около одной трети общей серы исходного сланца остается в твердом остатке полукоксования, что требует вдумчивого изучения вопроса в случае практического использования подобного каустобиолита, особенно в аспекте требований к защите окружающей среды от сернистых загрязнений.

Выводы

В результате изучения предварительной технохимической характеристики трех образцов юрского горючего сланца из обнажения № 3001 юго-западного участка Ухтинского месторождения Коми АССР обнаруживается значительное сходство ее с показателями, установленными для сланца из другого участка того же месторождения и юрского сланца второго нижневолжского яруса — из Савельевского месторождения Поволжья. Это обстоятельство позволяет предложить в качестве предварительного общий вывод о принципиальной возможности народнохозяйственного использования подобного рода каустобиолита и целесообразности организации более расширенного изучения его свойств, а также продуктов переработки этих сланцев. При этом можно полагать, что разработанные к настоящему времени пути промышленного использования сернистых сланцев Поволжья могут оказаться целесообразными и для практического применения юрского сланца Ухтинского месторождения Коми АССР.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Добрянский А. Ф.* Горючие сланцы СССР. Л., 1947.
2. *Барщевский М. М., Безмозгин Э. С., Шапиро Р. Н.* Справочник по переработке горючих сланцев. Л., 1963.
3. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. II. Горючие сланцы СССР. М., 1968.
4. Прогноз горючих сланцев европейской части СССР. Под. ред. В. А. Котлукова и С. С. Баукова. Таллин, 1974.
5. *Уров К. Э., Листрем А. И.* Сравнительная характеристика органического вещества девонского и юрского горючих сланцев Ухтинского месторождения. — Хим. тв. топл., 1977. № 2, 71—77.
6. *Каширский В. Г.* Основы энерготехнологического использования горючих сланцев. Саратов, 1979.
7. *Эленурм А. А.* Исследование процесса термической переработки диктионемового сланца с применением твердого теплоносителя. Автореф. канд. дис. Таллин, 1960.
8. Термическая переработка сланца-кукерсита. Под. ред. М. Я. Губергрица. Таллин, 1966.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/IV 1985

M. GUBERGRITS, A. ELENURM, K. KUIV, Ilme ROHTLA

KOMI ANSV UHTA LEIUKOHA JUURA PÕLEVKIVI PROOVIDE VÕRDLEV TEHNILIS-KEEMILINE ISELOOMUSTUS

Uhta leiukoha edelaosa juura põlevkivi tehnilis-keemilisi näitajaid on võrreldud sama ladestu teise leiukoha ja Kesk-Volga Saveljevi leiukoha, aga ka diktüoneemakilda (Eesti NSV) andmetega. Neile kõigile omane kõrge väävlisisaldus eeldab ühesuguseid lähtekohti ja teid ka uuritud Komi juura põlevkivide rahvamajanduslikul kasutamisel.

M. GUBERGRITS, A. ELENURM, K. KUIV, Ilme ROHTLA

CHEMICAL FUEL CHARACTERISTICS OF SOME SAMPLES OF OIL-SHALE FROM THE UKHTA DEPOSIT OF THE KOMI ASSR

The paper deals with preliminary chemical fuel characteristics for three samples of Yurassian oil-shale from the south-western part of the Ukhta deposit (Komi ASSR). The results obtained are compared with similar data characterizing some other oil shales with a high content of sulfur (a sample from another part of the same deposit as well as the well-known Estonian dictyonema oil-shale and the Middle-Volga Yurassic shale from the deposit of Savelyevo).