УДК 622.337.2:543.42

Н.И. Федорова, Е.С. Павлуша

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРОГЕНА ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА И БОГХЕДА ОЛЕНЕКСКОГО РАЙОНА ЛЕНСКОГО БАССЕЙНА

В настоящее время интенсивное потребление нефти и природного газа при ограниченности их легкодоступных ресурсов обусловливает неизбежное расширение масштабов использования твердого топлива, в частности горючих сланцев, как одного из альтернативных источников получения жидких углеводородных продуктов.

Горючие сланцы (ГС) среди всех известных твердых горючих ископаемых занимают особое место, поскольку представляют собой сложный органоминеральный комплекс, содержащий условно от 20 до 50% органического вещества (ОВ) преимущественно сапропелевой природы. По сравнению с гумусовыми углями ГС характеризуются повышенным содержанием водорода (Н/С ≈1.3-1.6 для сланцев против Н/С<1 для угля), большим выходом летучих веществ и смолы.

В пределах Сибирской платформы широко распространены горючие сланцы (ГС), богхеды (сапропелитовые угли), природные битумы и угли буроугольной стадии метаморфизма, которые в силу разнообразия состава их органического вещества могут рассматриваться в качестве сырья для получения ценной нефтезамещающей и химической продукции.

В настоящее время определенный интерес проявляется к горючим сланцам и богхедам Оленекского района Ленского бассейна (рис. 1) [1], расположенного на территории Республики Саха (Якутия). Сланценосные отложения, прилегающие к реке Оленек (Анабаро-Ленское междуречье), приурочены к нижнему и среднему кембрию и имеют непрерывное протяжение на площади примерно 130-135 тыс. км^2, потенциальные запасы составляют не менее 500 млрд. т [2-4]. На современной стадии изученности наибольший промышленный интерес представляют отложения куонамской свиты в бассейне реки Оленек, где толщина пласта ГС достигает 8-12 м. Горючие сланцы представляют собой темно-коричневую, серовато-коричневую, иногда черную очень тонкослоистую породу, легко расщепляющуюся на тонкие пластинки. ГС имеет достаточно высокие технические характеристики: выход безводных смол 3.4-9.5%, зольность 58-88%, плотность 2.1-2.2 г/см^3.

Весьма интересным видом твердых горючих ископаемых является богхед – сапропелитовый уголь, характеризующийся высоким содержанием водорода (до 12%), летучих веществ (75-90%) и высоким выходом первичной смолы (до 50%).

В 1941-1946 гг. на правобережье нижнего течения р. Оленек были разведаны Чарчикское и Таймылырское месторождения угля, содержащие в своих пластах линзы богхедов. Добыча богхедов в Оленекском районе в 1942-1943 гг. осуществлялась на Чарчикском месторождении, Таймылырское месторождение эксплуатировалось в 1948-1950 гг., а в настоящее время находится на консервации [5].

Государственным балансом запасов учитывается 1 млн. 49 тыс. т богхедов Таймылырского месторождения, сосредоточенных в линзообразной залежи, располагающейся на площади 3.38 км^2 с максимальной толщиной 0.65 м [4,5]. Якутские геологи считают, что перспективы наращивания запасов богхедов на территории нижнего течения р. Оленек достаточно высоки [1]. В первую очередь это относится к территории левобережья нижнего течения р. Оленек, где установлены угольные пласты, содержащие пропластки и линзы богхедов, толщина которых доходит до 1 м. Отметим что и при такой мощности пропластков речь не может идти о селективной добыче богхеда. Однако добываемый уголь с его примесью может рассматриваться как весьма перспективное сырье для производства широкой гаммы продуктов топливного и химического назначения.

При исследовании горючих сланцев как технологического сырья для термической переработки, а также при разработке новых эффективных и оптимизации существующих методов их переработки важное значение имеет исследование процессов протекающих при термической деструкции сланцев на основе данных физико-химических методов анализа. Одним из таких методов является термический анализ, позволяющий следить за различными качественными и количественными изменениями сланца в ходе процесса разложения.

Цель настоящего исследования – изучить особенности термического разложения керогена горючего сланца и богхеда Оленекского района Ленского бассейна.

ИК - спектры регистрировали на спектрофотометре *Tensor-27* фирмы «*Bruker*». Термический анализ проводили на термоанализаторе фирмы *Netzsch STA* 409 в следующих условиях: масса образца 40 мг; тигель платиново-иридиевый; нагрев до 1000^{0}С со скоростью 10^{0}С/мин в среде гелия. В ходе анализа регистрировали потерю массы (ТГ) и скорость потери массы (ДТГ). Для характеристики термического разложения использовали показатели: T_1 и T_2 – начальная и конечная температуры основного интервала деструкции органического вещества (ОВ), T_{max} – температура максимальной скорости разложения, V_{max} – ско-

рость разложения в точке перегиба. Потерю массы (Δm) рассчитывали в интервалах наиболее интенсивного разложения образца. Значения эффективной энергии активации ($E_{эф}$) процесса потери массы рассчитывали в точке перегиба кривой ДТГ по методу [6,7] с использованием уравнения Аррениуса.

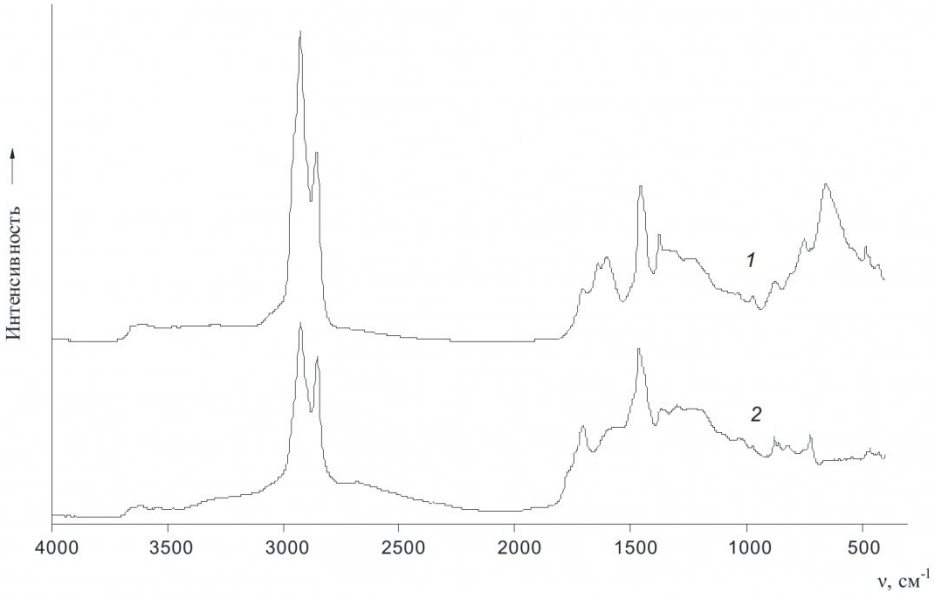
Образцы ГС и богхеда для исследования были предоставлены Институтом проблем нефти и газа СО РАН, расположенного в г. Якутске Республики Саха (Якутия). Горючий сланец имел зольность 74.9%. Для корректного сопоставления результатов ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа образец высокозольного якутского сланца был подвергнут деминерализации последовательной обработкой в различных минеральных кислотах (соляной и плавиковой). Полученный таким образом кероген ГС имел зольность около 17.0%. При этом заметного влияния минеральных кислот на изменение элементного состава ОВ сланца не обнаружено.

В табл. 1 приведены результаты технического анализа и элементный состав изученных образцов керогена ГС и богхеда. Из приведенных данных видно, что изученный образец сланца малосернистый, имеет среднее значение содержания органического вещества и характерное для горючих сланцев значение величины атомного отношения H/C (более 1.0). Богхед также малосернистый, но имеет достаточно высокие значения величины атомного отношения H/C и содержания ОВ.

Результаты ИК-спектроскопии богхеда и керогена ГС показывают (рис. 1), что образцы имеют общие, близкие по интенсивности полосы поглощения, что указывает на близость их генетического родства. Особенности характера спектров дают основание полагать, что исследуемые горючие ископаемые имеют гидроароматическую структуру (3040, 1580-1600, 740-870 см$^{-1}$) с длинными алкильными цепями (очень интенсивные полосы при 2925, 2850, 1460 см$^{-1}$). При этом среди ароматических фрагментов, вероятно, преобладают моноциклические, о чем свидетельствуют слабая интенсивность полос при 3040 см$^{-1}$ ($CH_{ар}$-), в области 740-870 см$^{-1}$ ($CH_{ар}$), а также сдвиг полосы 1600 см$^{-1}$ (полиядерные системы) в низкочастотную область – 1580 см$^{-1}$.

Таблица 1. Характеристика исследованных образцов

Образец	Технический анализ, %				Элементный состав, % на *daf*			Атомное отношение	
	W^a	A^d	V^{daf}	S_t^d	C	H	N + O	H/C	O/C
Сланец	1.5	17.0	60.1	1.2	80.0	7.5	12.5	1.12	0.12
Богхед	1.1	3.5	79.1	0.2	82.2	9.7	8.1	1.42	0.07



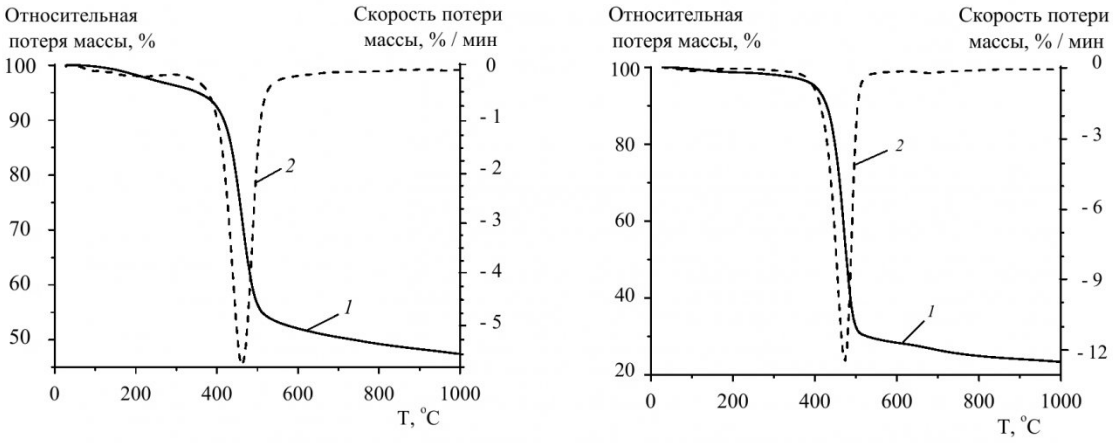
Наличие полос поглощения при 3630 (-OH), 1300 (-OH), 1200 (-C-O-) см$^{-1}$ свидетельствует о присутствии в структуре обоих горючих ископаемых фенольных гидроксилов. Характер спектров в области 740-870 см$^{-1}$ указывает на наличие кислородных и азотных атомов в составе гетероциклов. Достаточно интенсивно выражено плечо, относящееся к поглощению циклических алифатических кетонов (1705 см$^{-1}$, -C=O) с примесью лактонов (1740 см$^{-1}$) и ангидридов (1780 см$^{-1}$) для богхеда и хинонов (1640 см$^{-1}$) для керогена сланца.

Результаты термогравиметрического анализа приведены на рис.2 и в табл. 2.

На начальном этапе нагрева образцов отмечена убыль их массы до температуры 200^{0}C, связан-

Таблица 2. Результаты термогравиметрического анализа керогена горючего сланца и богхеда

Образец	T_1, ^0C	T_2, ^0C	T_{max}, ^0C	V_{max}, %/мин	Δm, %, при температуре, ^0C			$E_{эф}$, кДж/ /моль
					20-200	200-300	300-550	
Сланец	425	491	462	5.8	1.7	2.0	43.0	174
Богхед	440	493	473	12.5	1.2	0.7	68.8	200



а *б*

Рис. 2. Термогравиметрические кривые керогена горючего сланца (а) и богхеда (б):

ная с испарением гигроскопической влаги. Данные о количестве влаги, вычисленные по результатам термогравиметрического анализа, в основном согласуются со значениями, определенными по стандартной методике [8] (табл. 1). Большей потерей массы в интервале температур от 200 до 300^{0}С обладает образец керогена горючего сланца (до 2%) и по выходу летучих веществ в этот период его можно отнести к средним по термостойкости.

В интервале температур 300-550^{0}С происходят наиболее значительные изменения ОВ исследованных образцов твердых топлив, обусловленные деструкцией углерод-углеродных связей с выделением летучих продуктов и формированием полукокса. Для керогена горючего сланца характерна более низкая термостойкость – начальная температура и максимум основного разложения ОВ сдвинуты в область более низких температур (табл. 2). Разложение богхеда протекает в более узком интервале температур с большой скоростью (12.5 %/мин), а выход летучих веществ до 550^0 С достигает порядка 70.0%.

Различная устойчивость исследованных образцов к воздействию температуры обусловлена, вероятно, особенностями структуры органического вещества исследованных горючих ископаемых. По современным представлениям, кероген - высокомолекулярное вещество, в структуре которого имеются элементы, как с циклическим расположением, так и элементы с открытой цепью атомов. Алифатические и циклические фрагменты керогена связаны друг с другом через кислородные, эфирные и тиоэфирные мостики, а также частично углерод-углеродной связью. Связи подобного типа образуют, как правило, энергетически наиболее ослабленные участки макромолекулы и при термической деструкции разрываются в первую очередь [9,10]. Наличие относительно больших количеств гетероатомных элементов в ОВ якутского ГС (табл. 1) и меньшее значение эффективной энергии активации процесса пиролиза (табл. 2) косвенно подтверждает существование различных по своей термостойкости связей между структурными фрагментами керогена. Процесс пиролиза образца богхеда напоминает разложение полимеров с упорядоченной структурой и эвакуацией из зоны реакции легкокипящих продуктов термической деполимеризации. Действительно, в работе [11] авторами установлено наличие в богхеде параллельно расположенных полиметиленовых углеводородных цепей. Следовательно, структура ОВ богхеда содержит более однородные прочные типы связей, что обусловливает максимальную потерю массы при более высокой температуре, с большей скоростью и с большим значением эффективной энергии активации.

Таким образом, результаты термогравиметрического анализа углубляют знания об особенностях процесса термической деструкции керогена горючего сланца и богхеда. Полученные количественные данные анализа могут быть использованы при оценке твердых топлив в качестве сырья для термической переработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проблемы нетрадиционной энергетики: Материалы научной сессии Президиума СО РАН. - Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. - 201 с.
2. Месторождения горючих сланцев мира / Под ред. *В.Ф. Череповского*. М.: Наука, 1988. 264 с.
3. *Кузнецов Д.Т.* Горючие сланцы мира. - М.: Недра, 1975. - 368 с.
4. *Мингареев Р.Ш., Тучков И.И.* Эксплуатация месторождений битумов и горючих сланцев. - М.: Недра, 1980. - 572 с.
5. *Бодоев Н.В.* Сапропелитовые угли. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. - 120 с.
6. *Белихмайер Я.А., Страмковская К.К.* К вопросу кинетики термического разложения твердого топлива // Изв. ТПИ, 1974. – Т.198. – С. 29-33.
7. *Мадорский С.* Термическое разложение органических полимеров. – М.: Мир, 1967. – 328 с.
8. *Тайц Е.М., Андреева И.А.* Методы анализа и испытания углей. – М.: Недра, 1983. – 301 с.
9. *Кундель Х.А., Иоэнас Р.Э., Ефимов В.М., Битер Л.А.* Дериватографическое исследование процесса термического исследования горючих сланцев // ХТТ, 1981.- №1. - С. 65.
10. *Крыпина С.М., Ковалев К.Е., Саранчук В.И., Исаева Л.Н.* Исследование термического разложения горючих сланцев // ХТТ,1989. -№4. - С. 16.
11. *Бодоев Н.В., Долгополов Н.И.* Рентгенографическое исследование сапропелитовых углей // Горючие сланцы, 1989. – Т.6. - №4. – С. 416-419.

Авторы статьи:

Федорова
Наталья Ивановна
– канд. хим. наук, с.н.с. лаб. химии и химической технологии углей Института угля и углехимии СО РАН (г. Кемерово)
e-mail: chem@kemnet.ru

Павлуша
Евгений Сергеевич
– аспирант Института угля и углехимии СО РАН
Телефон (раб.) (384-2) 363410
e-mail: chem@kemnet.ru

УДК 662.74 : 541.183

Н.И. Федорова, Ю.Ф. Патраков

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ УГЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Твердые горючие ископаемые (торфа, угли, горючие сланцы, сапропелиты) являются альтернативным нефти и газу сырьем для переработки в разнообразную химическую продукцию и углеводородные топлива. Однако в настоящее время только 1-2% добываемого угля используется непосредственно химической промышленностью, 15-20% - потребляет металлургический комплекс и около 75-80% угля направляется на производство энергии. Принципиальной особенностью реализации новой угольной политики России является преобразование угольной отрасли из сырьевой и энергетической в отрасль по глубокой энергохимической переработке угля. Такая политика призвана обеспечить повышение конкурентоспособности угольной продукции, устойчивое развитие угледобывающих регионов, получение широкой гаммы различных продуктов из угля, в том числе нетопливного назначения.

Одно из наиболее перспективных направлений нетопливного использования углей – переработка в сорбционные материалы различного назначения, позволяющая получать товарную продукцию, которая пользуется повышенным спросом и по стоимости значительно превышает исходное сырье. Такие материалы имеют широкое применение для технологических и экологических целей. С целью природоохранных мероприятий в развитых странах производят и используют до 300-400 г сорбентов на одного человека в год, причем создают обязательные резервы на случай экологических катастроф. Потребность России в углеродных сорбентах исчисляется сотнями тысяч тонн, однако существующие отечественные производства активных углей не удовлетворяет эту потребность ни по объему, ни по ассортименту производимой продукции. Это приводит к активному внедрению на российский рынок иностранных компаний, таких как *Chemviron Carbon, Norit, Sutcliffe Speakman Carbon* и др., поставляющих широкий ассортимент высококачественных, но дорогих активных углей [1,2].

В то же время, Россия, как ни одна другая страна, располагает богатейшей сырьевой угольной базой для производства сорбционных материалов, что делает возможным получение сорбентов различного назначения с оптимальным сочетанием цены и качества. С учетом, что стоимость 1 т углеродных сорбентов на мировом рынке достигает 2-4 тыс. долларов, можно говорить об экономической эффективности нетопливного использования ископаемых углей [2].