

УДК 544.46–553.983–662.75

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ НА ВЫХОД И СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ В СРЕДЕ ВОДЫ

В.В. Савельев, А.К. Головкин, В.Ф. Камьянов

Институт химии нефти, г. Томск

E-mail: savel@ipc.tsc.ru

Представлены данные по выходу и составу продуктов термической деструкции органического вещества горючих сланцев после предварительной их механообработки. Показано, что предварительная механообработка сланца в среде тетралина и этанола увеличивает выход пиробитумоида почти в два раза. В составе газообразных продуктов, образующихся при механообработке и термолизе сланца, преобладает водород, а в жидких продуктах – смолистые компоненты. Углеводороды в битумоидах представлены преимущественно n-алканами с числом атомов углерода 17–25. Показано, что предварительная механоактивация горючего сланца в среде декана и тетралина с последующим термолизом в среде воды способствует увеличению выхода дистиллятных фракций, выкипающих до 350 °С.

Ключевые слова:

Механодеструкция, термолиз, асфальтены, смолы, углеводороды, горючие сланцы.

Введение

Постоянно возрастающие объемы потребления нефти и природного газа при ограниченности их легкодоступных ресурсов уже сегодня обуславливают неизбежное использование твердых горючих ископаемых, в частности горючих сланцев, как одного из альтернативных источников получения жидких углеводородных продуктов. Запасы органического углерода, аккумулярованного в сланцах, превышают запасы всех других видов топлив, вместе взятых [1]. Актуальным становится вопрос о переработке горючих сланцев в жидкое топливо и другие химические продукты. Высокая зольность сланцев и химическая инертность нерастворимого органического вещества сланцев обуславливает необходимость комплексного использования традиционных методов переработки твердых горючих ископаемых и методов, основанных на принципах химии экстремальных воздействий (плазмохимия, механоактивация, радиолиз, сверхкритическая экстракция и др.).

Цель работы – исследование процесса термической деструкции органического вещества горючего сланца после предварительной их механообработки в разных средах.

Работа является продолжением исследований по вопросам превращения органического вещества горючих сланцев при термическом и механохимическом воздействии [2, 3]. Ранее было установлено, что кероген исследуемого горючего сланца относится к I типу по Тиссо [4] и состоит преимущественно из алифатических соединений. Использование механообработки горючего сланца в среде воды и спирта приводит к увеличению выхода хлороформного битумоида в несколько раз по сравнению с образцом, не подвергнутым механообработке.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлся высокозольный горючий сланец (ГС) месторождения Хуут Булаг (Монголия), в котором содержится 0,9 мас. %

битумоида – растворимого органического вещества (ОВ), и 11,1 мас. % нерастворимого ОВ – керогена, в минеральной составляющей сланца преобладают силикатные компоненты [2]. Горючий сланец характеризуется следующим элементным составом (мас. %): С – 74,1; Н – 9,2; N – 2,7; S – 0,6; O – 13,4.

Механоактивацию (МА) образцов горючих сланцев проводили при 20 °С в атмосфере воздуха на установке АГО-2 (активатор гидравлический охлаждаемый). Частота вращения реакторов в переносном движении составляла 1820 мин⁻¹. Ускорение воздействующих тел составляло 60 g. Загрузка образцов горючего сланца составляла 5 г. В качестве жидких сред использовали дистиллированную воду, этанол (водный раствор 95,6 об. %), декан и тетралин. Количество применяемых реактористов при МА сланцев 3 г. Механообработку образцов проводили в течение 10 мин, после чего отбирали газовую фазу для анализа и выгружали образцы.

Механообработанные образцы подвергались термической деструкции в микроавтоклаве объемом 14 см³ в изотермических условиях при температуре 350 °С в течение 1 часа. В качестве растворителя использовали дистиллированную воду. Выбор воды в качестве жидкой среды при термолизе обусловлен ее физико-химическими свойствами. Известно, что при переходе воды в сверхкритическое состояние резко возрастает ее растворяющая способность по отношению к органическим веществам [5, 6]. Соотношение образцов: вода составляло 1:2 по массе. После термолиза реактор быстро охлаждали до комнатной температуры, отбирали пробы газа для анализа, а содержимое реактора фильтрованием разделяли на жидкие (пиролизат) и твердые продукты.

Вещественный состав жидких продуктов определяли по методике, описанной в работе [7]. Асфальтены выделяли холодным способом Маркусона экстракцией 40-кратным избытком n-гекса-

на. Масла (углеводороды) и смолистые вещества последовательно экстрагировали гексаном и смесью этанол-бензол (1:1) в аппарате Сокслета на силикагеле соответственно.

Дериватографию исходных образцов и твердых остатков горючих сланцев после термолиза проводили в воздушной среде в интервале температур 20...900 °С с использованием дериватографа «Paulik-Paulik-Erdey» Q-1000 со скоростью нагрева 10 °С в минуту.

ИК-спектры смолистых компонентов регистрировали на спектрометре Nicolet 5700 FT-IR с Фурье преобразователем в области 400...4000 см⁻¹.

Компонентный состав газовой фазы, образовавшейся после механоактивации и термолиза образцов, определяли с использованием хроматографа «Хроматрон» с детектором по теплопроводности [8].

Индивидуальный состав углеводородов определяли на хромато-масс-спектрометрической квадрупольной системе GSMS-QP5050 «Shimadzu» с установленной капиллярной кварцевой колонке DB5-MS длиной 30 м × 0,32 мм. Образцы анализировали в режиме программирования температуры, начиная с 80 до 290 °С со скоростью 2 °С/мин, конечная температура поддерживалась постоянной в течение 25 минут, газ-носитель – гелий. Состав алканов определяли по характеристичному иону m/z 57, алкилбензолов – по ионам m/z 91, 105, 119; алкилнафталинов – по ионам m/z 128, 142, 156, 170; алкилфенантронов – по ионам m/z 178, 192, 206. Идентификацию индивидуальных углеводородов проводили путём сравнения времён удерживания индивидуальных соединений и анализируемых компонентов, а также с использованием библиотек масс-спектров.

Обсуждение результатов

В табл. 1 представлены данные о составе продуктов термолиза горючего сланца после предварительной механообработки в разных средах. Газообразные продукты представляют собой смесь водорода, углекислого газа и небольшого количества смеси углеводородов C₁–C₃, а также некоторого количества сероводорода, содержание которого не определялось, но его присутствие обнаруживалось органолептическим методом. Содержание газообразных продуктов колеблется от 0,5 до 2 мас. %. Под жидкими продуктами (пиролизатом) в данной работе подразумеваются компоненты продуктов термолиза горючего сланца, растворимые в хлороформе, такие как асфальтены, смолы и масла. Выход жидких продуктов является определяющим параметром эффективности процессов термодеструкции ГС, а сами жидкие продукты являются целевым продуктом. Содержание жидких продуктов 1...7,5 мас. % на навеску горячего сланца.

Твердые продукты, которые состоят из непрореагировавшего горючего сланца и продуктов термического преобразования органического вещества (типа кокса), количественно составляют от 90 до 96 мас. %.

Таблица 1. Состав продуктов термолиза горючего сланца

Условия проведения МА	Состав продуктов, мас. %		
	Газ	Жидкие продукты	Твердый остаток
Битумоид исходного сланца	отс.	0,9	99,1
Без МА (термолиз)	0,2	3,4	96,4
МА (воздух)	0,9	5,3	93,8
МА (вода)	0,8	6	93,2
МА (этанол)	1,9	7,5	90,6
МА (декан)	0,6	5,5	93,9
МА (тетралин)	0,7	7,0	92,3

Предварительная механоактивация сланца существенно влияет на выход продуктов. Так, при проведении предварительной механообработки в среде этанола выход жидких продуктов увеличивается в 7,5 раз, по сравнению с содержанием битумоидов в исходном сланце (7,5 и 0,9 мас. % соответственно). Более чем в 2 раза возрастает выход жидких продуктов по сравнению со сланцем, который был подвергнут только термолизу (7,5 и 3,4 мас. % соответственно), что является прямым следствием протекающих механохимических процессов, облегчающих термическую деструкцию органического вещества горючего сланца.

Термическая деструкция керогена горючих сланцев – сложный химический процесс, сопровождающийся выделением газов, содержащих значительное количество углекислоты, сероводорода, окиси углерода, паров воды, метана и других газообразных продуктов, а также жидких продуктов – смеси различных по температуре кипения жидких при нормальной температуре веществ. Такое разнообразие продуктов, получаемых при термической переработке горючих сланцев, создает трудности установления общих закономерностей пиролиза, его механизма и кинетики.

Следует отметить, что содержание газообразных продуктов при термолизе образцов, предварительно механообработанных в среде этанола, составляет почти 2 мас. %, в то время как в других образцах это значение не превышает 1 мас. % [9].

В табл. 2 представлен компонентный состав газовой фазы, образованной при механоактивации и после термолиза механообработанного горючего сланца. Прежде всего, следует отметить суммарное содержание неуглеводородных газов – водорода и углекислого газа – во всех экспериментах является преобладающим и превышает 60 об. %. После механоактивации сланца газовая фаза представлена преимущественно водородом, содержание которого колеблется в пределах 77–88 об. %. Примечательно, что наименьшее содержание водорода наблюдается при механообработке сланца в среде воздуха, а введение в систему растворителя (воды, этанола, декана, тетралина) увеличивает его содержание до 80–88 об. %. Помимо водорода и углекислого газа в газовой фазе обнаружены метан и этан, суммарная концентрация которых не превышает 3 об. %.

Таблица 2. Компонентный состав газовой фазы после механоактивации и термоллиза горючего сланца

Условия МА	Содержание газов, об. %				
	H ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
После МА					
Воздух	77,5	21,1	1,2	0,2	0,0
Вода	88,3	11,1	0,4	0,2	0,0
Этанол	80,8	18,5	0,5	0,2	0,0
Декан	80,8	18,5	0,5	0,2	0,0
Тетралин	86,2	11,7	1,8	0,3	0,0
После МА и термоллиза					
Воздух	68,9	16,7	10,0	4,3	0,1
Вода	54,7	20,5	17,1	7,2	0,5
Этанол	66,0	11,3	15,4	6,7	0,6
Декан	53,6	12,4	23,1	10,2	0,7
Тетралин	47,8	13,0	25,4	12,4	1,4

Состав газообразных продуктов, полученных после термоллиза механообработанного горючего сланца, существенно отличается от продуктов, полученных при механоактивации сланца. Из табл. 2 видно, что содержание водорода значительно уменьшается и не превышает 70 об. %, а содержание метана и этана увеличивается (до 25 и 12 об. % соответственно). Также в составе газовой фазы образца, подвергнутого МА и термоллизу, обнаружено незначительное содержание пропана (до 1,5 об. %), что примечательно, в газовой фазе после механообработки углеводородные соединения выше C₂ обнаружены не были. Увеличение содержания углеводородов C₁-C₂ и появление C₃ свидетельствует о протекании радикальных процессов термической деструкции органической массы сланца [10].

На рис. 1 изображены зависимости скорости потери массы горючего сланца и твердых остатков от температуры нагревания. До температуры 300 °C степень термического разложения образцов не превышает 2 мас. %. Это, вероятно, связано с тем, что в данном интервале температур происходит удаление влаги (влажность образца 3,4 мас. %). Основная стадия деструкции ОВ происходит в интервале температур 300...800 °C. Наибольшей скоростью потери массы обладает образец горючего сланца, подвергнутый механообработке в среде этанола. Очевидно, это связано с процессами деструкции органического вещества в результате механохимических превращений, которые увеличивают реакционную способность ОВ. С повышением температуры до 600 °C с высокими скоростями проходят термоокислительные превращения ОВ. Уменьшение массы образцов на данном этапе является максимальной и составляет 15 мас. % для механообработанного образца, 10 мас. % для образцов исходного сланца и твердого остатка после термоллиза механообработанного сланца и всего 8 мас. % для образца твердого остатка горючего сланца после термоллиза без механообработки. Температуры максимального разложения составляют 450...550 °C.

Следующий этап термического разложения горючих сланцев, протекающий при температуре выше 700 °C, обусловлен преимущественно изменениями состава минеральной части сланцев [11].

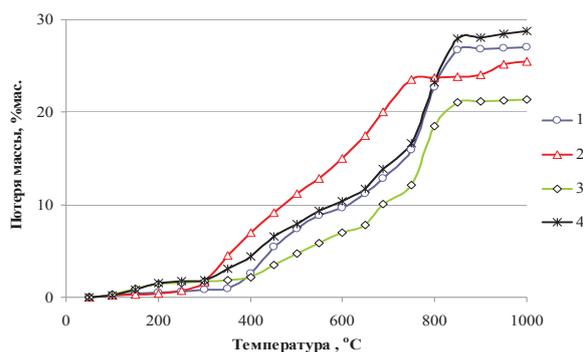


Рис. 1. Зависимость потери массы образцов при нагревании: 1) исходный горючий сланец; 2) горючий сланец после механоактивации (этанол); 3) твердый остаток горючего сланца после термоллиза; 4) твердый остаток горючего сланца после механоактивации (этанол) и термоллиза

В табл. 3 представлены данные по степени конверсии и вещественному составу жидких продуктов, полученных в результате термоллиза механообработанного горючего сланца при 380 °C. Наибольшая степень конверсии, около 62 мас. %, наблюдается при термоллизе горючего сланца после его предварительной механоактивации в среде этанола. Наименьшая степень конверсии органической массы ГС в жидкие продукты отмечается при термоллизе образца, механообработанного в среде воздуха и декана, и составляет около 45 мас. %. Механоактивация горючего сланца в среде растворителя с последующим термоллизом увеличивает выход жидких продуктов более чем в 2 раза, в сравнении с образцом, не подвергавшимся механообработке (в пересчете на органическую массу сланца (ОМС)).

Таблица 3. Вещественный состав пиролизатов горючего сланца при термоллизе

Образец	Выход, на органическую массу сланца, мас. %			
	Масла	Смолы	Асфальтены	Жидкие продукты
Битумоид исходного сланца	0,39	0,45	0,02	0,86
Без МА	12,00	13,80	2,50	28,30
МА (Воздух)	22,51	16,75	5,84	45,00
МА (Вода)	20,83	21,67	7,50	50,00
МА (Этанол)	21,00	33,70	7,90	62,50
МА (Декан)	17,50	22,50	5,80	45,80
МА (Тетралин)	21,67	30,00	6,63	58,30

Предварительная механоактивация не только влияет на общий выход жидких продуктов при последующем термоллизе горючего сланца, но и на образование отдельных вещественных компонентов ОМС: асфальтенов, смол и масел [12]. Больше всего масел (около 22,5 мас. %) образуется при механоактивации ГС в среде воздуха. Наибольшее количество смол образуется при МА горючего сланца в среде этанола и тетралина (33 и 30 мас. % соответственно). Отмечено, что наименьшее количество асфальтенов образуется при механоактива-

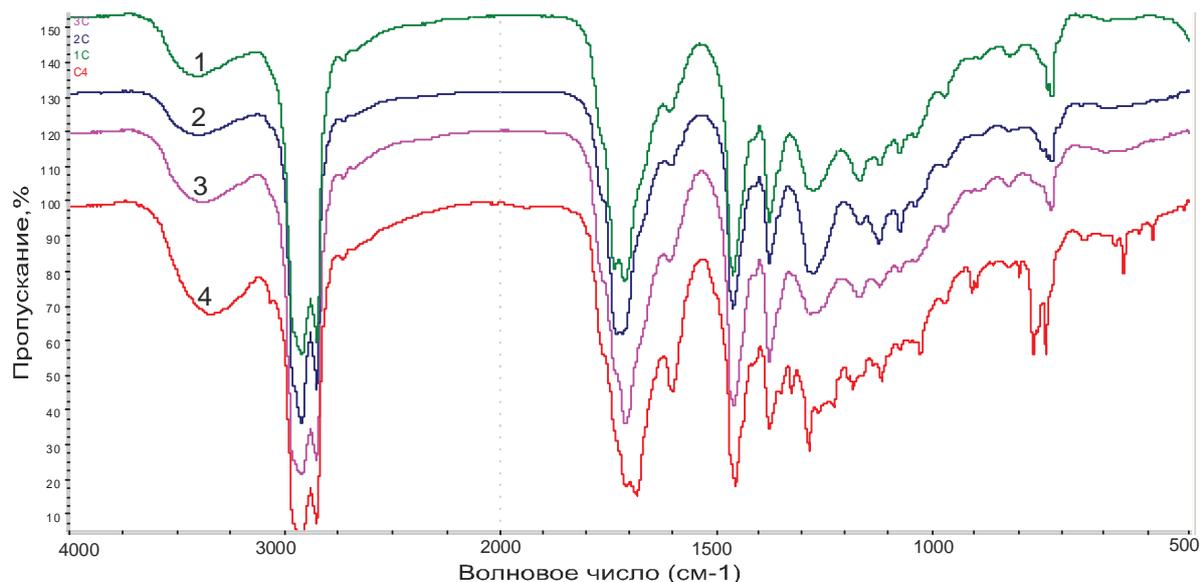


Рис. 2. ИК-спектры смол, образованных при термоллизе, предварительно механообработанных в разных средах: 1 – этанол; 2 – вода; 3 – декан; 4 – тетралин

ции горючего сланца в среде воздуха и декана, всего около 5,8 мас. %, тогда как в других образцах это значение составляет 6,5...8 мас. %.

Анализ полученных ИК-спектров смол – основных компонентов жидких продуктов, показал, что наиболее интенсивные полосы поглощения следующих структурных элементов: метиленовые группы в насыщенных кольцах ($2926, 2957 \text{ см}^{-1}$); ароматические структуры (1600 см^{-1}); валентные колебания кислородсодержащих структур (1710 см^{-1}); деформационные колебания CH_2 -групп ($1450\text{--}1460 \text{ см}^{-1}$); деформационные колебания CH_3 -групп ($1375\text{--}1380 \text{ см}^{-1}$); деформационные колебания нафтеновых структур (975 см^{-1}); содержание полизамещенных ароматических структур (818 см^{-1}); метиленовые группы в алкильной цепи ($720\text{--}725 \text{ см}^{-1}$); амины (3400 см^{-1}) [13].

На рис. 2 представлены ИК-спектры смол термоллиза горючего сланца. Наблюдаются преимущественно алифатические структуры (заметное поглощение на частотах $1370, 1470, 2880, 2934 \text{ см}^{-1}$). Также высоко содержание кислородсодержащих соединений (1700 см^{-1}). Полосы поглощения при $724, 747, 1380, 1470, 2860$ и 2930 см^{-1} принадлежат метиленовым и метиловым группам ($-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3-$). Поглощение на частотах $750, 1020, 1600$, и 3000 см^{-1} свойственно ароматическим структурам, а на частотах $690\text{--}840 \text{ см}^{-1}$ – производным бензола. Полосы поглощения в интервале $665\text{--}990 \text{ см}^{-1}$ соответствуют алкенам и их различным конформациям.

Также были использованы спектральные коэффициенты A1, A4, A6, O, П2, P, H1, H2, значения и качественная характеристика которых представлены в табл. 4. Приведенные спектральные коэффициенты условно характеризуют соотношение основных структурных групп. Отмечено, что в об-

разце сланца, который не был подвергнут МА, очень высокий коэффициент разветвленности (P). Этот показатель более чем в 2 раза снижается во всех образцах, которые были подвергнуты МА, что отчетливо говорит о деструкции периферических алифатических заместителей и цепей матрицы органического вещества сланца. Также в этом образце наблюдается отсутствие ароматических соединений. Максимальное количество ароматических структур содержится в смолах, полученных после механообработки в среде декана и тетралина, а в случае с этанолом и водой наблюдается уменьшение ароматизованности, выражающееся в уменьшении коэффициентов A1 и A6.

Таблица 4. ИК-параметры смол жидких продуктов, полученных при термоллизе горючего сланца

Коэффициент	Среда при МА					
	Без МА	Воздух	Вода	Этанол	Декан	Тетралин
A1	–	1,24	1,12	1,32	1,83	1,37
A4	–	0,39	0,53	0,41	0,38	0,30
A6	–	0,29	0,25	0,23	0,30	0,46
O	–	1,10	1,23	1,03	1,16	0,99
П2	–	0,19	0,22	0,18	0,16	0,34
P	1,85	0,67	0,70	0,65	0,69	0,62
H1	0,30	1,08	1,16	1,11	1,34	0,60
H2	0,66	0,21	0,26	0,20	0,22	0,20

Примечание: A1=1610/725 – коэффициент ароматизованности, характеризует условное соотношение ароматических и парафиновых структур; A4=818/1610 – отношение содержания полизамещенных ароматических структур к содержанию ароматики; A6=1610/1465 – условное содержание ароматических структур; H1=975/725 – условное соотношения нафтеновых и парафиновых структур; H2=975/1465 – условное содержание нафтеновых структур; O=1710/1465 – условное содержание C=O; П2=735/1465 – условное содержание парафиновых структур; P=1380/1465 – коэффициент разветвленности, условное содержание CH_3 -групп.

Содержание полизамещенных ароматических структур (коэффициент А4) в смолистых компонентах после предварительной МА сланцев в среде декана и тетралина и последующем термоллизе увеличивается. Нафтеновые структуры присутствуют во всех образцах, что отражают коэффициенты Н1 и Н2, однако видно, что в случае с тетралином их в два раза меньше. Следует отметить, что парафиновых структур в образце, механообработанном в тетралине, в 2 раза больше, чем всех остальных, о чем свидетельствуют значения П2.

В табл. 5 приведены результаты группового состава масел, полученных при термоллизе горючего сланца. Из таблицы видно, что все масла состоят преимущественно из нормальных алканов, содержание которых достигает почти 96 мас. % от суммы идентифицируемых соединений. Во всех образцах обнаружены циклические насыщенные углеводороды – гопаны, содержание которых уменьшается в 9 раз в механоактивированных образцах по сравнению с битумоидом исходного сланца ГС и в 15 раз по сравнению с образцом, не подвергавшемся механообработке, что, очевидно, говорит о протекании процессов деструкции ОВ [13].

Содержание моноароматических углеводородов в жидких продуктах колеблется в диапазоне 0,5...4 мас. %. Применение тетралина при МА горючего сланца приводит к увеличению моноароматических соединений в пиролизатах почти в 3–4 раза по сравнению с продуктами, полученными в других растворителях.

Концентрация углеводородов ряда нафталина в продуктах колеблется в диапазоне 0,6...5,5 мас. % на сумму углеводородов. Наибольшее содержание биаренов наблюдается в образце масел механообработанного в среде тетралина (более 5 мас. %), а в образце масел, где горючий сланец подвергнулся предварительной механоактивации в среде этанола и последующему термоллизу, концентрация биаренов составляет около 0,5 мас. %.

Таблица 5. Групповой углеводородный состав масел ГС (по идентифицируемым соединениям, отн. %)

Среда при механоактивации	НУВ		Ароматические УВ	
	Н-алканы	Цикланы	Моно-	Би-
Битумоид исходного сланца	90,08	9,92	следы	следы
Без МА	84,05	15,27	0,68	следы
МА (Воздух)	93,06	6,17	0,77	следы
МА (Этанол)	95,95	2,52	0,97	0,56
МА (Вода)	94,74	3,52	0,96	0,78
МА (Декан)	92,74	4,50	1,02	1,74
МА (Тетралин)	89,30	1,14	4,20	5,36

Термоллиз и предварительная механоактивация приводят к изменению молекулярно-массового распределения н-алканов (рис. 3). В маслах из горючего сланца, который не подвергался МА, н-алканы представлены гомологическим рядом соединений состава C₁₄–C₃₃, а в маслах продуктов, полученных после механоактивации и термоллиза, – углеводородами состава C₁₄–C₃₂. На рис. 3 видно,

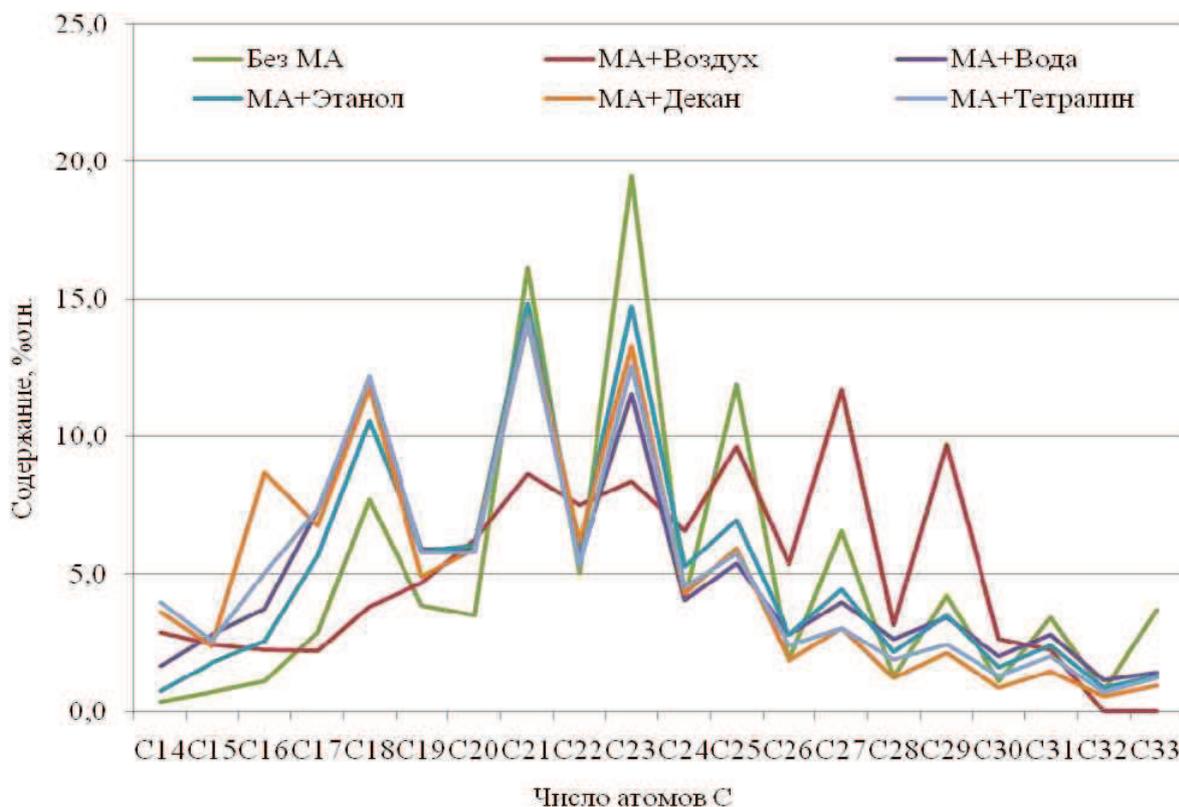


Рис. 3. Индивидуальный состав n-алканов в продуктах термоллиза горючего сланца

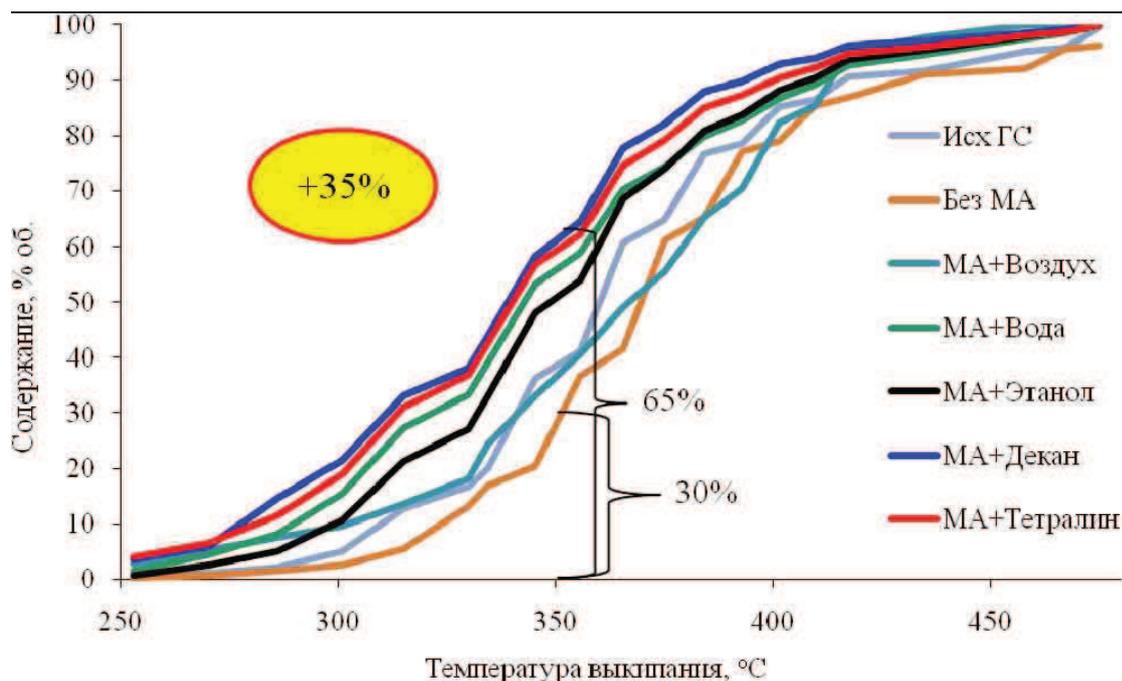


Рис. 4. Влияние природы растворителя на фракционный состав жидких продуктов термолитического разложения горючего сланца при предварительной МА

что максимальная концентрация в исходном сланце приходится на углеводороды состава C_{21} , C_{23} , C_{25} , однако после предварительной механоактивации в воздухе и при последующем термолитическом разложении отмечается увеличение выхода *n*-алканов с содержанием атомов углерода 27 и 29.

После проведения МА практически во всех образцах происходит смещение максимумов распределения *n*-алканов в область относительно низкомолекулярных соединений (C_{18} , C_{21} , C_{23}), что говорит о протекании процессов деструкции органического вещества, в частности отрыва алифатических структур от ядра керогена. Необходимо отметить, что как в исходном сланце, так и в продуктах термолитического разложения преобладают алканы с нечетным числом атомов углерода в цепи. Это, очевидно, говорит о том, что источником *n*-алканов в керогене данного ГС являются жирные кислоты с четным атомом С [14, 15].

На рис. 4 представлен фракционный состав полученных пиролизатов, определенный методом имитационной разгонки. Метод заключается в определении температурных интервалов выкипания жидких продуктов на основе известных температур кипения *n*-алканов, находящихся в этих продуктах.

Полученные пиролизаты имеют довольно высокую температуру начала кипения, около 250 °C, очевидно, это связано с испарением «легкой» бензиновой фракции во время операций подготовки масел для хроматографического анализа. Кривые фракционного состава пиролизатов имеют сходный характер изменения. Отличается лишь пиро-

лизат исходного сланца, характеризующийся меньшим содержанием дистиллятных фракций. Дистиллятные фракции, выкипающие до 350 °C, в пиролизатах составляют 50...65 об. %, тогда как в продуктах сланца после термолитического разложения это значение составляет 30 об. %. Установлено, что механоактивация в среде декана и тетралина с последующим термолитическим разложением в среде воды позволяет увеличить выход дистиллятных фракций на 35 об. %.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности применения этапа механообработки в среде растворителей для термических процессов получения светлых продуктов из твердого углеводородного сырья (например, уголь, горючие сланцы, природные битумы).

Выводы

1. Показано, что состав и выход жидких продуктов термолитического разложения горючего сланца в среде воды существенно зависит от природы растворителя предварительной механоактивации. Применение тетралина и этанола при МА горючего сланца увеличивает выход жидких продуктов при последующем термолитическом разложении в 7–7,5 раз. Очевидно, что физико-химические свойства этих растворителей способствуют оживлению органического вещества сланца.
2. Полученные жидкие продукты преимущественно состоят из смолистых компонентов, содержание которых превышает 50 %. Углеводородные компоненты представляют собой преимущественно алифатические парафиновые углеводороды с числом атомов углерода 14–32.

Очевидно, при термоллизе сланцев в среде воды протекают окислительные реакции, вследствие чего возрастает доля кислородсодержащих соединений – смолистых компонентов.

3. Предварительная МА горючего сланца в среде растворителей с последующим термоллизом повышает выход дистиллятных фракций на 35 % по сравнению с образцом без механообработки. Возможно, это связано с протеканием реакций деструкции керогена при механохимическом

процессе измельчения горючих сланцев с последующим термическим разложением.

Работа выполнена в рамках проектов № V.44.3.2 «Структурные и химические превращения высокомолекулярных компонентов твердых каустобиолитов и нефтяных остатков в условиях экстремального воздействия физических факторов» и № 78 «Горючие сланцы: условия образования, состав и свойства наноструктурированных органических и минеральных компонентов, создание интегрированных процессов переработки».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berga J.O. Refining synthetic liquids from coal and shale. – DC: National Research Council Washington, 1980. – 206 p.
2. Савельев В.В., Головкин А.К. Механодеструкция органического вещества горючих сланцев в среде воды и этанола // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 153–156.
3. Савельев В.В., Певнева Г.С., Намхайноров Ж., Головкин А.К. Горючие сланцы Монголии // Химия твердого топлива. – 2011. – № 6. – С. 33–39.
4. Funazukuri T., Seiji Yokoi, Noriaki Wakao. Supercritical fluid extraction of Chinese Maoming oil shale with water and toluene // Fuel. – 1988. – V. 67. – № 1. – P. 10–14.
5. Тиссо Б. Образование и распространение нефти. – М.: Мир, 1981. – 501 С.
6. Savage Ph.E. Roles of Water for Chemical Reaction in High-Temperature Water // Chem. Rev. – 2002. – V. 102. – P. 2725–2750.
7. Современные методы исследования нефтей / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темьянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 432 с.
8. ГОСТ 23781–87. Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава. Введ. 01–07–1988. – М.: Гос. комитет по стандартам, 1988. – 46 с.
9. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. – М.: Недра, 1993. – 176 с.
10. Четина О.В., Исагулянц Г.В. Химические аспекты прямого ожижения угля // Химия твердого топлива. – 1986. – № 1. – С. 53–65.
11. Исследование горючих сланцев сысольского месторождения Коми АССР / Л.А. Наппа, И.Р. Клеммент, Н.П. Виня, Х.Э. Луйк // Горючие сланцы. – 1986. – № 3/1. – С. 1–12
12. Состав и строение битумов из бурых углей, подвергнутых механохимической обработке / В.Б. Рубинчик, В.В. Пушканов, А.А. Чижевский, В.К. Ильин, В.А. Сухов // XI Всес. симпозиум по механохимии и механоэмиссии твердых тел: Тез. докладов. – Чернигов, 11–14 сентября 1990. – Т. 1. – С. 108–109.
13. Калугина Н.П. Инфракрасная спектрометрия при геохимических исследованиях нефтей и конденсатов (на примере месторождений Туркменистана) / под ред. д-ра геол.-минерал. наук Е.Л. Глебовской. – Ашхабад: Ыльм, 1986. – 156 с.
14. Клеммент И.Р., Луйк Х.Э. Ожижение органического вещества горючих сланцев двух месторождений при температуре 350 °С в перегретых растворителях // Горючие сланцы. – 1986. – № 3/3. – С. 319–327.
15. Ильинская В.В. Генетическая связь углеводородов органического вещества пород и нефтей. – М.: Недра, 1985. – 160 с.

Поступила 25.06.2013 г.

THE INFLUENCE OF CONDITIONS OF OIL SHALE PRELIMINARY MECHANICAL ACTIVATION ON YIELD AND COMPOSITION OF THE PRODUCTS AT THERMOLYSIS IN WATER MEDIUM

V.V. Savelyev, A.K. Golovko, V.F. Kamyarov

Institute of Petroleum Chemistry, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Tomsk

The paper introduces the data on the yield and composition of products of thermal destruction of oil shale organic substances after their preliminary mechanical treatment. It was shown that shale preliminary mechanical treatment in tetraline and ethanol medium doubles pyro-bitumoid yield. Hydrogen predominates in gaseous products formed at shale mechanical treatment and thermolysis; resinous components predominate in liquid products. Hydrocarbons in bitumoids are mainly represented by *n*-paraffins with a number of hydrogen atoms 17–25. It was shown that preliminary mechanical activation of oil shale in decane and tetraline medium with further thermolysis in water environment provides the growth of yield of distillate fractions boiled out at 350 °C.

Key words:

Mechanodestruction, thermolysis, asphaltenes, resins, hydrocarbons, oil shale.

REFERENCES

- Berga J.O. *Refining synthetic liquids from coal and shale*. DS., National Research Council Washington, 1980. 206 p.
- Savelyev V.V., Golovko A.K. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012. 321, 3, pp. 153–156.
- Savelyev V.V., Pevneva G.S., Namkhaynorov Zh., Golovko A.K. *Khimiya tverdogo topliva*, 2011. 6, pp. 33–39.
- Funazukuri T., Seiji Yokoi, Noriaki Wakao. Supercritical fluid extraction of Chinese Maoming oil shale with water and toluene. *Fuel*, 1988. 67, 1, pp. 10–14.
- Tisso B. *Образование и распространение нефти* (Oil formation and distribution). Moscow, Mir, 1981. 501 p.
- Savage Ph.E. Roles of Water for Chemical Reaction in High-Temperature Water. *Chem. Rev.*, 2002. 102, pp. 2725–2750.
- Bogomolov A.I., Temyanko M.B., Khotyntseva L.I. *Sovremennye metody issledovaniya neftey* (Modern methods of studying oils). Leningrad, Nedra, 1984. 432 p.
- GOST 23781–87. *Gazy goryuchie prirodnye. Khromatograficheskiy metod opredeleniya komponentnogo sostava* (State Standard 23781–87–1988. Natural combustion gases. Chromatographic method for determining the volume components). Moscow, Gos. komitet po standartam, 1988. 46 p.
- Khrenkova T.M. *Mekhanokhimicheskaya aktivatsiya ugley* (Mechano-mechanical coal activation). Moscow, Nedra, 1993. 176 p.
- Chetina O.V., Isagulyants G.V. *Khimiya tverdogo topliva*, 1986. 1, pp. 53–65.
- Nappa L.A., Klesment I.R., Vink N.P., Luyk Kh.E. *Goryuchie slantsy*, 1986. 3/1, pp. 1–12.
- Rubinichik V.B., Pushkanov V.V., Chizhevskiy A.A., Ilyin V.K., Sukhov V.A. Sostav i stroenie bitumov iz burykh ugley podvergnutykh technokhimicheskoy obrabotke (Composition and structure of brown coal bitumen treated mechanochemically). *Tezisy dokladov XI Vsesoyuznogo simpoziuma po mekhanokhimii i mekhanoemissii tverdykh tel*. (Proc. XI All-Union Symp. on mechanochemistry and mechanoemission of solid bodies). Chernigov, 11–14 September 1990. 1, pp. 108–109.
- Kalugina N.P. *Infrakrasnaya spektrometriya pri geokhimicheskikh issledovaniyakh neftey i kondensatov (na primere mestorozhdeniy Turkmenistana)* (Infrared spectrometry in geochemical investigations of oils and condensed water. By the example of Turkmenistan oil fields). Ashkhabad, Ylym, 1986. 156 p.
- Klesment I.R., Luyk Kh.E. *Goryuchie slantsy*, 1986. 3/3, pp. 319–327.
- Ilyinskaya V.V. *Geneticheskaya svyaz uglevodorodov organicheskogo veshchestva porod i neftey* (Genetic relation of hydrocarbons of organic substance of rocks and oils). Moscow, Nedra, 1985. 160 p.

Поступила 25.06.2013 г.