

## МЕХАНОДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ В СРЕДЕ ВОДЫ И ЭТАНОЛА

В.В. Савельев, А.К. Головкин

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: savel@ipc.tsc.ru

Представлены результаты исследования деструкции органического вещества горючих сланцев на примере месторождения Хуут-Булаг, Монголия, при их механообработке в среде воды и этанола. Показано, что при механообработке сланца в среде воды и этанола выход битумоида увеличивается с 8 до 33 мас. % по сравнению с исходным образцом. Основным компонентом газовой фазы, образующимся при механообработке сланца, является водород, а битумоидов – углеводородные соединения (масла). Углеводороды в битумоидах представлены преимущественно *n*-алканами с числом атомов углерода  $C_{12}$ – $C_{35}$ .

### Ключевые слова:

Механодеструкция, асфальтены, смолы, углеводороды, горючие сланцы, вода, этанол.

### Key words:

Mechanodestruction, asphaltenes, resins, hydrocarbons, oil shale, water, ethanol.

Одним из направлений получения ценных углеводородных продуктов из твердых каустобиолитов является механообработка (МО) сырья в среде растворителей различной природы с использованием эффекта нетермического инициирования радикальных процессов. Результаты исследований эффектов механохимического воздействия на органическое вещество (ОВ) угля и горючих сланцев позволяют повысить эффективность применения механохимических процессов при нетрадиционных методах их переработки [1–7].

Цель работы – выявление особенностей процессов деструкции органического вещества горючего сланца при их механообработке в среде растворителей – воды и этанола.

Горючие сланцы являются полезными ископаемыми, состоящими из органической (сапропелевой или гумусово-сапропелевой) и минеральной (известковой, глинистой, и др.) частей. По внешнему виду горючие сланцы представляют собой твердые, хрупкие, слоистой структурой вещества темно-бурого цвета. Исследованы превращения высокозолистого горючего сланца месторождения Хуут Булаг (Монголия), в котором содержится 0,9 мас. % битумоидов – растворимого ОВ и 11,1 мас. % нерастворимого ОВ – керогена, в минеральной составляющей сланца преобладают силикатные компоненты [8]. Горючий сланец характеризуется следующим элементным составом: С – 74,1; Н – 9,2; N – 2,7; S – 0,6; O – 13,4 мас. %.

Механоактивацию образцов горючих сланцев проводили при 20 °С в атмосфере воздуха на установке АГО-2 (активатор гидравлический охлаждаемый). Частота вращения реактора в переносном движении составляла 1820 мин<sup>-1</sup>. Ускорение воздействующих тел составляло 60 g [2]. Загрузка образцов горючего сланца составляла 5 г. В качестве растворителей использовали дистиллированную воду и этанол с концентрацией около 95,6 об. % (далее просто этанол). Масса применяемых растворителей при МО сланцев – 3 г. Механообработку

образцов проводили в течение 5, 10, 15 и 20 мин. в воздушной среде. После механоактивации образцов отбирали пробы газа для анализа газохроматографическим методом с использованием хроматографа «Хроматрон – Gdf.083». Метод основан на сочетании газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии с использованием детектора по теплопроводности [9].

Углеводороды  $C_1$ – $C_6$  разделяли с использованием газожидкостной хроматографии, а углеводородные компоненты (водород, азот, кислород) – с помощью газоадсорбционной хроматографии. Анализ проводили в изотермическом режиме параллельно с использованием двух колонок. Водород, кислород, азот и метан определяли с помощью колонки, наполненной цеолитом СаА (фракция 0,25...0,50 мм, длина колонки 3 м, внутренний диаметр 3 мм), в изотермическом режиме при 20 °С. Скорость газа-носителя (аргон особой чистоты) – 30 см<sup>3</sup>/мин. Углеводороды и углекислый газ определяли с помощью колонки с триэтиленгликоль-дибутиратом. Колонка длиной 7 м, диаметром 3 мм с неподвижной фазой триэтиленгликоль-дибутирата на сферохроме, в изотермическом режиме при 70 °С. Скорость газа-носителя (гелий марки «А») – 30 см<sup>3</sup>/мин. Количественный расчет хроматограмм проводили методом внутренней нормализации путем определения площадей пиков анализируемых компонентов и их доли (в %) в общей сумме площадей пиков компонентов газа.

Из механообработанных горючих сланцев образовавшиеся жидкие продукты экстрагировали в аппарате Сокслета хлороформом. По выходу хлороформного битумоида определяли степень деструкции керогена горючего сланца.

Вещественный состав хлороформного исходного битумоида и жидких продуктов определяли по стандартной методике: асфальтены выделяли осаждением 40-кратным объемом *n*-гексана, деасфальтенизированные образцы наносили на силикагель АСК, после чего в аппарате Сокслета после-

довательно н-гексаном экстрагировали углеводородные компоненты (масла) и смесью бензол: этанол (1:1 по объему) – смолистые вещества.

В составе газовой фазы, образующейся при механообработке горючих сланцев, обнаружены водород, метан, углекислый газ, этан и пропан (табл. 1).

**Таблица 1.** Состав газообразных продуктов механообработки горючего сланца в воде и этаноле, об. %

Компонент	Время механообработки, мин.			
	5	10	15	20
В воде				
H <sub>2</sub>	95,92	88,31	83,35	96,83
CO <sub>2</sub>	3,72	11,15	15,70	2,35
CH <sub>4</sub>	0,24	0,38	0,71	0,50
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,13	0,16	0,23	0,30
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,00	0,00	0,01	0,03
В этаноле				
H <sub>2</sub>	87,93	80,87	78,73	96,16
CO <sub>2</sub>	11,53	18,48	19,80	3,02
CH <sub>4</sub>	0,39	0,48	1,18	0,60
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,15	0,17	0,28	0,19
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,00	0,00	0,01	0,02

Из данных табл. 1 видно, что преобладающим компонентом газовой фазы является водород. Доля углеводородных газов возрастает почти в два раза при увеличении времени механообработки горючего сланца. Содержание углекислого газа также возрастает при продолжительности обработки с 5 до 15 мин., затем резко снижается. Очевидно, что CO<sub>2</sub> является продуктом деструкции не только кислородсодержащих функциональных групп органического вещества горючего сланца, но, возможно, также является и продуктом разрушения минеральной составляющей сланца, например, карбонатов, алюмосиликатов и др. [10]. Продолжительность в 20 мин. механоактивации горючего сланца в данном режиме является тем пределом, когда для достижения существенной степени деструкции сланца необходимо изменять технологический режим механоактиватора. При механоактивации горючего сланца в среде воды образование водорода протекает более интенсивно, чем в этаноле. Изменение содержания водорода в зависимости от време-

ни носит экстремальный характер, приходящийся на время механообработки сланца – 15 мин.

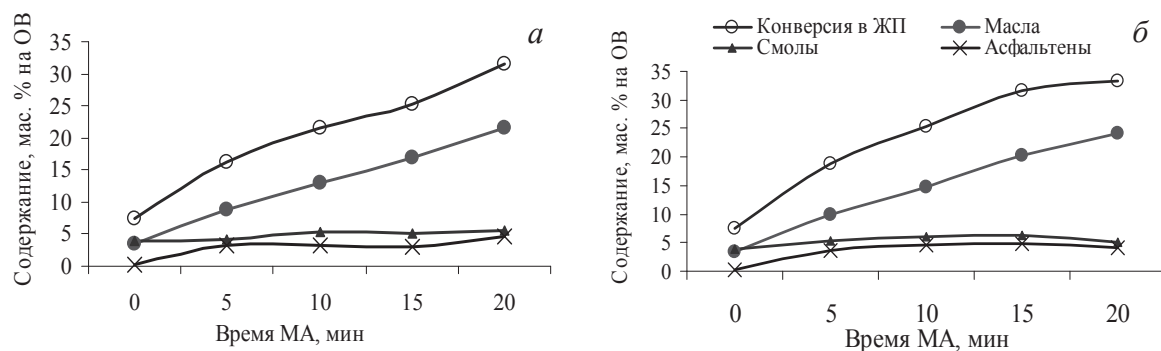
Наибольшая концентрация метана отмечена также при длительности обработки сланца 15 мин. Возможно, что часть водорода расходуется на стабилизацию образующихся низкомолекулярных продуктов механообработки сланца. Образование этана растет с увеличением продолжительности механодеструкции горючего сланца, лишь при максимальной длительности обработки в этаноле содержание этана снижается. Следовые количества пропана в газовой фазе обнаружены лишь после механообработки сланца в течение 20 мин. Концентрация углекислого газа с увеличением продолжительности механоактивации сланца растет, а затем при 20 мин. механического воздействия резко снижается до следовых количеств.

На рис. 1 представлены зависимости образования компонентов горючих сланцев от времени механоактивации (МА) с добавками воды и этанола. Установлено, что с увеличением продолжительности механообработки горючих сланцев с 5 до 20 мин. выход хлороформного битумоида увеличивается с 8 до 33 мас. % на ОВ сланца. Очевидно, что длительное ударно-истирающее воздействие шаров на образец позволяет извлекать дополнительное количество «связанных», заключенных в минеральной матрице, органических компонентов, в данном случае преимущественно углеводородных структур.

Содержание углеводородных соединений (масел) с увеличением времени воздействия с 5 до 20 мин. увеличивается почти в два раза. Суммарное содержание смолисто-асфальтеновых компонентов практически не изменяется и не превышает 5 мас. % в пересчете на ОВ. Следует также отметить, что характер изменения вещественного состава практически не зависит от природы добавляемого растворителя при МА сланца.

При увеличении продолжительности механообработки с 5 до 20 мин. степень конверсии керогена в жидкие продукты возрастает в 3 раза, в основном, за счет увеличения выхода масляной фракции. Содержание асфальтенов и смол практически не изменяется от времени механообработки.

Преобладание углеводородных компонентов над смолисто-асфальтеновыми веществами, оче-



**Рис. 1.** Выход и вещественный состав продуктов механообработки горючего сланца в среде растворителей: а) воды; б) этанола

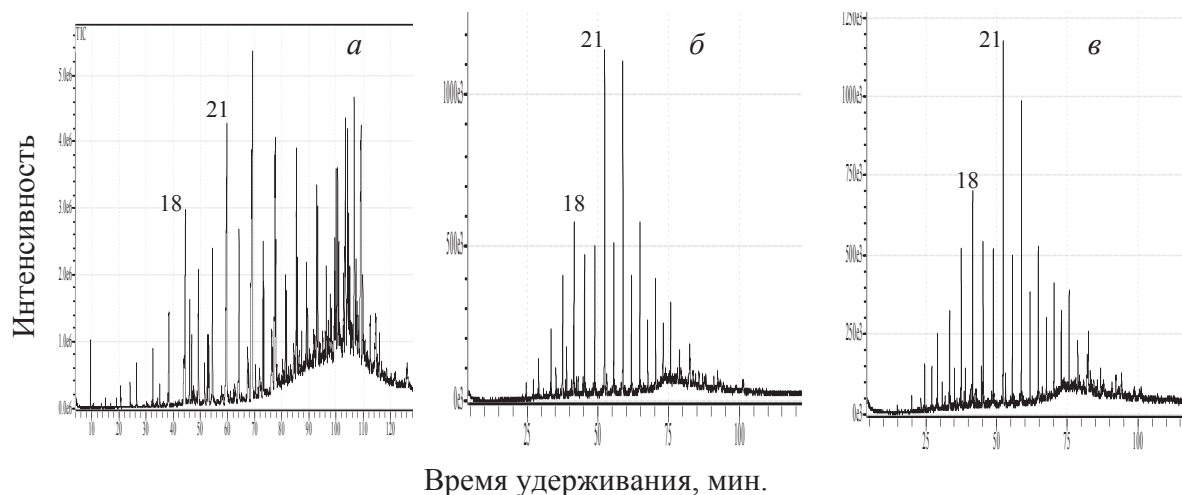


Рис. 2. Хроматограммы углеводородов горючих сланцев по полному ионному току: а) исходный образец; б) после МО в среде спирта; в) после МО в среде воды

видно, объясняется химической природой данного керогена. Следует отметить, что согласно значениям атомных соотношений Н/С и О/С, равным соответственно 1,49 и 0,14, исследуемый кероген относится к I типу, источником образования которого являются водорослевые и микробиальные липиды, а также нелипидный материал глубокого биологического разложения, накапливающийся в восстановительных условиях [11]. Эти керогены содержат большое количество алифатических цепочек. Содержание полиароматических ядер и гетероатомных связей невелико по сравнению с другими типами органического вещества.

Данные хромато-масспектрального анализа масляных фракций горючего сланца свидетельствуют о том, что эти фракции обогащены насыщенными и нафтеновыми углеводородами (рис. 2). Алкилзамещенные ароматические углеводороды рядов бензола, нафталина и фенантрена в этих фракциях отсутствуют или содержатся в следовых количествах.

Н-алканы в хлороформном битумоиде и жидких продуктах акватермолиза механообработанных сланцев представлены гомологическим рядом соединений состава  $C_{12}-C_{35}$ , молекулярно-массовое распределение которых имеет полимодальный характер с повышенными концентрациями нечетных высокомолекулярных н-алканов  $C_{23}-C_{29}$ . Состав н-алканов характеризует участие в формировании состава органического вещества отдельных групп биопродуктов. Основными углеводородами фитопланктона являются алканы  $C_{15}$  и  $C_{17}$ . Для наземной растительности характерно преобладание алканов состава  $C_{27}$ ,  $C_{29}$  и  $C_{31}$ . В прибрежно-морских водорослях преобладают  $C_{21}$ ,  $C_{23}$  и  $C_{25}$  гомологи [12]. Для определения степени термической зрелости органического вещества обычно используют CPI (Carbon Preference Index) – отношение концентрации н-алканов с нечетным числом атомов углерода в молекуле к «четным» н-алканам. Значе-

ния коэффициента четности/нечетности н-алканов (CPI) увеличивается с 3,4 до 4,7 в ряду: исходный сланец–после МО в среде этанола–после МО в среде воды. Известно, что с ростом степени преобразованности ОВ значения CPI увеличиваются [12]. Содержание высокомолекулярных алканов  $C_{20}-C_{35}$  в 1,5...5,3 раза выше, чем количество низкомолекулярных алканов  $C_{12}-C_{20}$ , особенно сильно это различие проявляется в продуктах термолиза механообработанных сланцев. Во всех образцах фитан (Ph) преобладает над пристаном (Pr).

Углеводороды пентациклического строения в битумоидах представлены серией гопанов, включающих  $C_{27}18\alpha(H)-22,29,30$ -трисноргопан (Ts) и  $17\alpha(H)-22,29,30$ -трисноргопан (Tm),  $17\alpha(H),21\beta(H)-C_{29}$  и  $C_{30}$ -гопаны, а также биогопаны  $17\beta(H),21\beta(H)$ . Гомогопаны  $C_{32-35}$  практически отсутствуют. В ряду жидких продуктов: исходный сланец–после МО в среде этанола–после МО в среде воды наблюдается возрастание значения Ts/Tm, что также свидетельствует об увеличении степени преобразованности органического вещества [12].

При механодеструкции горючего сланца схема образования компонентов жидких продуктов из керогена нами рассматривалась как комплекс последовательно-параллельных реакций с близкими константами скоростей и однородных по своему химическому характеру. Протекание вторичных реакций образования компонентов считалось минимальным. Предложено считать, что данные процессы разложения ОВ описываются кинетически уравнениями первого порядка [13]. С использованием экспериментальных данных, уравнений и приемов формальной кинетики определены значения эффективных констант скоростей реакций образования основных компонентов – углеводородов (масел), смол и асфальтенов (табл. 2). С наибольшей скоростью протекают реакции образования углеводородных компонентов (масел). Медленнее образуются смолисто-асфальтеновые веще-

ства. Интенсивность образования тех или иных компонентов не зависит от природы применяемых растворителей.

**Таблица 2.** Значения эффективных констант скоростей реакции образования продуктов деструкции горючих сланцев при МО

Продукты	Константы скоростей, $10^{-2}$ , мин <sup>-1</sup>	
	В воде	В этаноле
Асфальтены	0,34	0,44
Смолы	0,51	0,60
Масла	1,40	1,60

Согласно полученным значениям скоростей реакции сначала из керогена горючего сланца образуются масла, затем, по мере увеличения интенсивности механообработки, — смолисто-асфальтеновые соединения.

#### Выводы

Установлено, что продолжительность механообработки в ударно-стирающем режиме органического вещества горючих сланцев сапропелевой

природы на примере месторождения Хуут-Булаг, Монголия, приводит к увеличению выхода хлороформного битумоида с 8 до 33 мас. %, что обусловлено выделением из керогена углеводородных компонентов (масел) — алифатических углеводородов  $C_{12}$ – $C_{35}$ . Изменения содержания газообразных компонентов при механоактивации сланца носит экстремальный характер, что связано с разрушением кристаллических структур минеральной составляющей и высвобождением органической составляющей. Выход и вещественный состав продуктов механодеградации горючих сланцев при использовании воды и этанола между собой различаются незначительно. Изменение углеводородного состава жидких продуктов и значения констант скоростей реакции указывают на то, что в случае добавок воды при МО сланца процессы деструкции протекают более интенсивно.

*Работа выполнена в рамках программы СО РАН V.36.4, проект № V.36.4.2 «Изучение химических превращений и коллоидно-химических свойств высокомолекулярных компонентов нефтяных дисперсных систем, твердых каустоболитов, компонентов природного и попутного нефтяного газов при физических воздействиях».*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. — 2006. — Т. 75. — № 3. — С. 203–216.
- Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. — Новосибирск: Наука, 1986. — 305 с.
- Гамалин О.Е., Головкин А.К., Ломовский О.И., Мамылов С.Г., Камьянов В.Ф. Механохимическая конверсия газообразных нефтяных углеводородов в системах газ–твердое тело // Химия в интересах устойчивого развития. — 2005. — Т. 13. — № ?? — С. 165–172.
- Орфанова М.Н., Волчкова А.В., Гложик Р.Ю. Влияние механоактивации на преобразование нефтяных углеводородов // Обработка дисперсных материалов и сред: Период. сб. научных трудов. — Одесса, 2001. — Вып. 11. — С. 101–104.
- Савельев В.В., Головкин А.К. Механодеградация асфальтенов в среде различных газов и в присутствии твердых добавок // Известия Томского политехнического университета. — 2010. — Т. 316. — № 3. — С. 68–71.
- Хренкова Т.М., Кирда В.С., Рубинчик В.Б. Влияние диспергирования в среде водорода на строение бурого угля // Переработка углей для получения синтетических топлив. — М.: Химия, 1986. — С. 58–66.

- Хайнике Г. Трибохимия. — М.: Мир, 1987. — 386 с.
- Савельев В.В., Певнева Г.С., Намхайноров Ж., Головкин А.К. Горючие сланцы Монголии // Химия твердого топлива. — 2011. — № 6. — С. 33–39.
- ГОСТ 23781–87. Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава. Введ. 01–07–1988. — М.: Гос. комитет по стандартам, 1988. — 46 с.
- Щипко М.Л., Рудковский А.В., Шарыпов В.И., Кузнецов Б.Н. Сопоставление процессов термообработки барзасского сапромиксита и бурого угля в различных газовых средах // Химия в интересах устойчивого развития. — 2007. — Т.?? — № 15. — С. 701–707.
- Тиссо Б. Образование и распространение нефти. — М.: Мир, 1981. — 501 с.
- Peters K.E., Moldovan J.M. The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. — New Jersey: Изд-во, 1993. — 363 p.
- Allred V. D. Kinetics of oil shale pyrolysis // Chem. Eng. Progr. — 1966. — V. 62. — № 8. — P. 55–60.

Поступила 20.06.2012 г.