

Ю. И. ГОРЬКИЙ, **З. К. ЛУКЬЯНОВА**, **В. С. ЗЕНЬКОВ**,
Е. А. ЮРКЕВИЧ, **Е. В. АНУФРИЕВА**, **Т. А. ПИСКУНОВА**

**ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ ГОРЮЧИХ
СЛАНЦЕВ ТУРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
БЕЛОРУССКОЙ ССР НА ИХ СТРУКТУРУ, СВОЙСТВА
И ПРОЦЕСС ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ**

Изученные горючие сланцы, как и сланцы большинства месторождений нашей страны, высокозольны, содержат сравнительно немного органического вещества и вследствие этого имеют низкую теплоту сгорания. Однако, в отличие от других, из-за прочной связи между органическим веществом и минеральной составляющей значительная часть органического углерода этих сланцев остается в коксовом остатке их термической переработки [1]. Поэтому необходимо достижение наиболее полного превращения их органического вещества в основные продукты в процессе термического разложения. Один из возможных путей — разрушение органо-минерального комплекса сланцев до переработки. Для модифицирования структуры твердых горючих ископаемых используются физико-химические методы. Однако сведения эти относятся в основном к бурым и каменным углям, тогда как аналогичные публикации по сланцам немногочисленны [2].

Таблица 1

**Характеристика проб горючих сланцев
Туровского месторождения, %**

Проба (скважина)	Золь- ность A^d	$(CO_2)^d$ карбо- натов	Условная органиче- ская масса	Элементный состав				C_o
				C	H	S	O+N	
3Т(1к-9к)	78,1	3,7	16,2*	12,0	1,8	2,7	5,4	11,0
25(182)	66,6	16,2	17,2	15,6	1,7	2,1	14,0	11,2

* С учетом поправки на конституционную воду глинистых минералов.

Цель данной работы — изучить влияние ультразвуковой обработки горючих сланцев на их структуру и свойства, а также на характер термического разложения.

Исследовали две пробы (3Т и 25) сланцев Туровского месторождения БССР (табл. 1) со сходным содержанием условной органической массы и различным — карбонатов (по CO_2 карбонатному). Ультразвуковую обработку проб проводили генератором УЗДН-1, варьируя силу тока, частоту ультразвуковых волн и продолжительность воздействий ими. Обработывали суспензию горючих сланцев, измельченных до крупности $<0,1$ мм. Жидкая фаза — 10 %-ный раствор NaCl

(Ж : Т=5), пептизатор — карбоксиметилцеллюлоза (1 %-ная концентрация в жидкой фазе). После воздействия ультразвуком сланец отделяли от жидкой фазы на центрифуге, промывали дистиллированной водой, освобождая от соли и пептизатора, и подсушивали на воздухе. Эффективность воздействия проверяли методами ИК-спектроскопии и термического и рентгенофазового анализа. ИК-спектры сланцев, запрессованных с 0,35 %-ным КВг, снимали на приборе UR-20 в области 400—4000 см⁻¹. Термический анализ проводили на дериватографе ОД-103. Навеску (~0,5 г) нагревали от 20 до 1000 °С со скоростью 10 К/мин в платиновом тигле под крышкой. Рентгенофазовый анализ выполняли на приборе ДРОН-2. Условия съемки: излучение CuK_α, ток трубки 33 мА, напряжение 30 кВ, графитовый монохроматор, постоянная времени 5 с, диапазон съемки 3—130 °С.

Таблица 2

Характеристика ИК-спектров горючих сланцев, подвергнутых воздействию ультразвука

ИК-спектры	Проба ЗТ				Проба 25			
	Без обработки	Продолжительность обработки,* мин			Без обработки	Продолжительность обработки,* мин		
		3	7	8,5		3	7	8,5
$\frac{-\text{OH}\dots\text{O}, \text{H}_2\text{O}}{D_{3400} \text{ см}^{-1}}$	1,0	1,3	1,5	1,7	0,9	0,8	0,9	0,8
$\frac{-\text{OH}}{D_{3620} \text{ см}^{-1}}$								
$\frac{-\text{OH}\dots\text{O}, \text{H}_2\text{O}}{D_{3400} \text{ см}^{-1}}$	1,3	1,3	1,7	2,0	0,6	0,4	0,5	0,5
$\frac{\text{CH}_2\text{CH}_3}{D_{2930} \text{ см}^{-1}}$								
$\frac{\text{CH}_2\text{CH}_3}{D_{2930} \text{ см}^{-1}}$	0,7	1,1	0,8	0,8	1,5	1,9	1,8	1,7
$\frac{-\text{OH}}{D_{3620} \text{ см}^{-1}}$								
$\frac{\text{CH}_2\text{CH}_3}{D_{1440} \text{ см}^{-1}}$	1,2	1,3	1,4	1,5	3,5	4,0	4,0	3,5
$\frac{[\text{CO}_3]^{2-}}{D_{2930} \text{ см}^{-1}}$								
$\frac{\text{CH}_2\text{CH}_3}{D_{2930} \text{ см}^{-1}}$	—	—	—	—	0,6	0,65	0,65	0,6
$\frac{[\text{CO}_3]^{2-}}{D_{380} \text{ см}^{-1}}$								
$\frac{\text{Si}-\text{O}_{\text{общ}}}{D_{475} \text{ см}^{-1}}$	4,0	3,0	3,5	3,0	3,5	3,0	3,5	3,5
$\frac{\text{CH}_2\text{CH}_3}{D_{2930} \text{ см}^{-1}}$								

* I=0,4 А, γ = 22 кГц.

По данным ИК-спектроскопии, ультразвуковая обработка изменяет структуру сланцев (табл. 2). Так, для пробы ЗТ заметно изменилось соотношение фрагментов органического вещества и неорганических компонентов:

$$\frac{-\text{OH}\dots\text{O}, \text{H}_2\text{O}}{D_{3400} \text{ см}^{-1}}, \frac{-\text{OH}\dots\text{O}, \text{H}_2\text{O}}{D_{3400} \text{ см}^{-1}}, \frac{\text{Si}-\text{O}_{\text{общ}}}{D_{475} \text{ см}^{-1}}, \frac{[\text{CO}_3]^{2-}}{D_{1440} \text{ см}^{-1}}, \frac{\text{CH}_2\text{CH}_3}{D_{2930} \text{ см}^{-1}},$$

$$\frac{-\text{OH}}{D_{3620} \text{ см}^{-1}}, \frac{\text{CH}_2\text{CH}_3}{D_{2930} \text{ см}^{-1}}, \frac{\text{CH}_2\text{CH}_3}{D_{2930} \text{ см}^{-1}}, \frac{\text{CH}_2\text{CH}_3}{D_{2930} \text{ см}^{-1}}, \frac{-\text{OH}}{D_{3620} \text{ см}^{-1}},$$

что связано с дополнительным гидратированием глинистых минералов и возможным преобразованием карбонатов. Положение полос поглощения алифатических углеводородных радикалов (2930 и 2860 см⁻¹) и область поглощения карбонильных групп (~1700 см⁻¹) не изменились. Положение полос поглощения карбонат-аниона [CO₃]²⁻ (2520, 1810, 1440, 880, 725, 715 см⁻¹) и структурных группировок глинистых минералов (3620, 1100, 1040, 920, 700, 640, 570, 475, 430 см⁻¹) также не зависит от воздействия ультразвука. Однако зафиксировано возрастание относительной интенсивности полос

поглощения CH₂CH₃ алифатических углеводородов ($\frac{D_{2930 \text{ см}^{-1}}^{\text{CH}_2\text{CH}_3}}{D_{3620 \text{ см}^{-1}}^{-\text{OH}}}$),

что, вероятно, обусловлено изменением пространственного распределения органического вещества и ослаблением межмолекулярных связей в сланце в результате ультразвуковой обработки [3]. Изменения отмечены и в соответствующих параметрах спектра более карбонатной пробы 25.

Таблица 3

Результаты термического анализа горючих сланцев, подвергнутых воздействию ультразвука

Условия обработки			Потери массы, % на сухой сланец						Скорость разложения ОВ, %/мин, в интервале 350—520 °С
Ток I, А	Часота У, кГц	Продолжительность, мин	Температура, °С						
			До 200	200—520	350—520	520—650	650—980	20—980	
Проба 3Т									
0,4	22	0,5	2,9	12,7	11,2	3,9	6,5	23,1	4,09
"	"	1,0	3,1	12,4	10,6	4,0	7,4	23,8	3,90
"	"	3,0	2,8	11,8	10,3	4,1	7,3	23,2	3,75
"	"	7,0	3,2	11,4	9,7	4,5	7,3	23,2	3,61
"	"	8,5	3,1	11,4	9,7	4,4	7,5	23,3	3,51
0,4	15	3,0	3,5	12,0	10,2	4,0	7,5	23,5	3,77
"	"	7,0	3,0	11,2	9,4	4,3	8,2	23,7	3,57
0,4	44	3,0	3,1	9,3	7,7	6,2	6,9	22,4	2,88
"	"	7,0	3,1	11,8	9,9	3,7	7,5	23,0	3,72
0,2	22	3,0	3,2	12,0	10,3	4,2	8,3	24,5	3,94
Без обработки			3,4	10,4	9,1	4,6	8,1	23,1	3,38
Проба 25									
0,4	22	3,0	2,2	9,3	7,9	3,8	22,1	35,2	2,66
"	"	7,0	2,1	9,6	8,0	3,5	22,8	35,9	2,69
"	"	8,5	2,5	9,8	8,3	4,2	21,8	35,8	2,85
Без обработки			2,9	8,6	7,0	3,3	22,2	34,1	2,42

Термический анализ сланцев, предварительно подвергнутых воздействию ультразвука, проводили широко варьируя условия обработки (рис. 1; табл. 3). При всех испытанных режимах в интервале температур 200—520 °С наблюдалось увеличение степени разложения органического вещества сланцев (проба 3Т). Исключение составил один — с частотой ультразвуковой волны 44 кГц и продолжительностью обработки 3 мин. Оптимальными оказались режимы с продолжительностью обработки 0,5 и 1,0 мин при силе тока 0,4 А и частоте волны 22 кГц. В этих условиях происходит максимальное увеличение потерь

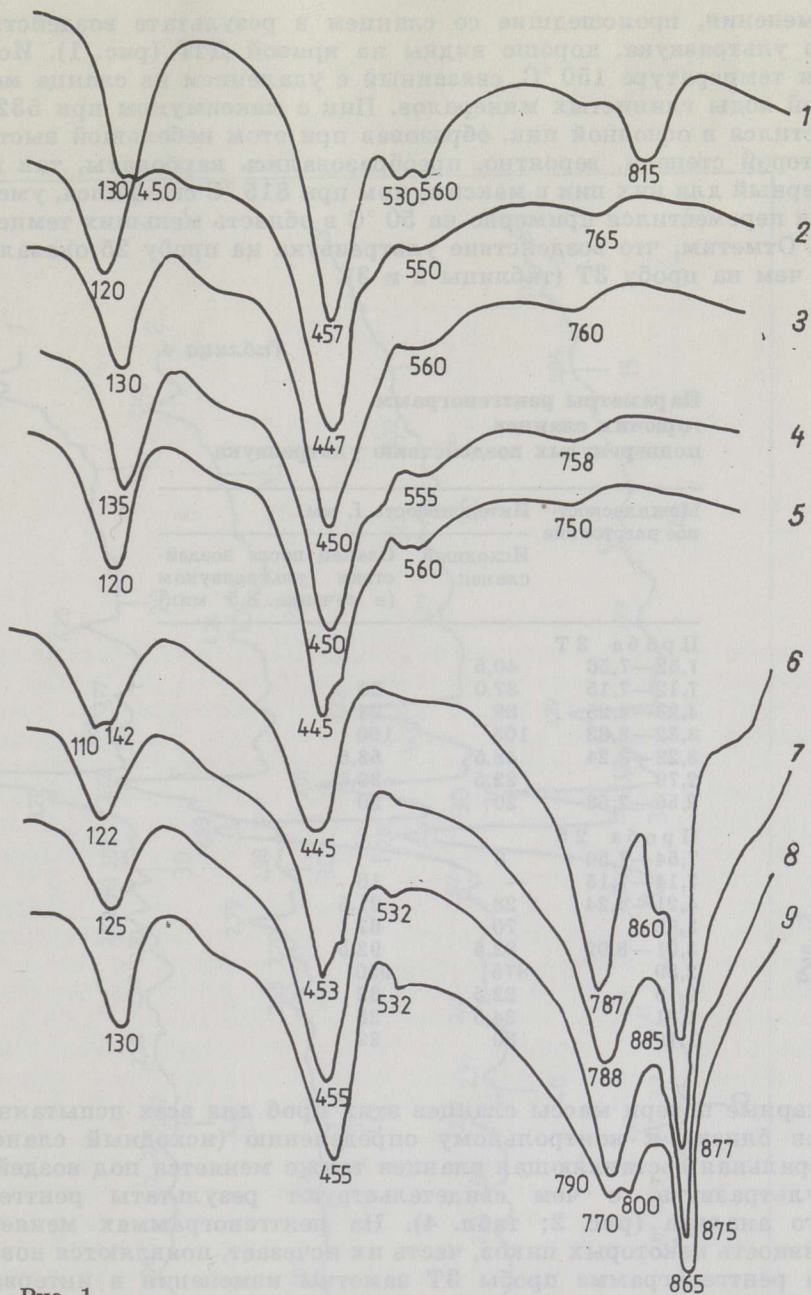


Рис. 1

Кривые ДТГ проб 3Т (1—5) и 25 (6—9) горючих сланцев Туровского месторождения БССР: 1 и 6 — исходный сланец; 2—5, 7—9 — сланец после обработки ультразвуком: 2 — в течение 1 мин, 3 и 7 — 3 мин, 4 и 8 — 7 мин, 5 и 9 — 8,5 мин

массы сланца в интервале температур 200—520 °С, хотя в более высокотемпературных интервалах (520—650 и 650—980 °С) величины потерь массы сланца заметно снижаются. Такое снижение свойственно и другим режимам и обусловлено, по-видимому, нарушением связей в органо-минеральных образованиях сланцев под действием ультразвука. Существенно повышена скорость разложения органического вещества в интервале температур 350—520 °С, который характеризуется активным выделением смолы, газа и пирогенетической воды.

Все изменения, происшедшие со сланцем в результате воздействия на него ультразвука, хорошо видны на кривой ДТГ (рис. 1). Исчез пик при температуре 150 °С, связанный с удалением из сланца межпакетной воды глинистых минералов. Пик с максимумом при 532 °С переместился в основной пик, образовав при этом небольшой выступ. В некоторой степени, вероятно, преобразовались карбонаты, так как характерный для них пик с максимумом при 815 °С сгладился, уменьшился и переместился примерно на 50 °С в область меньших температур [4]. Отметим, что воздействие ультразвука на пробу 25 оказалось слабее, чем на пробу 3Т (таблицы 2 и 3).

Таблица 4

**Параметры рентгенограмм
горючих сланцев,
подвергнутых воздействию ультразвука**

Межплоскост- ное расстояние	Интенсивность I , мм	
	Исходный сланец	Сланец после воздей- ствия ультразвуком (в течение 8,5 мин)
Проба 3Т		
7,52—7,56	40,5	
7,12—7,15	37,0	28
4,23—4,25	39	34
3,32—3,33	105	100
3,22—3,24	48,5	58,5
2,79	22,5	39,5
2,55—2,58	20	20
Проба 25		
7,54—7,56	8	—
7,14—7,15	—	18
4,21—4,24	28	21,5
3,32	70	67
3,01—3,02	82,5	92,5
2,89	875	950
2,19	22,5	32
1,81	24,5	28
1,79	30	29

Суммарные потери массы сланцев этих проб для всех испытанных режимов близки к контрольному определению (исходный сланец).

Минеральная составляющая сланцев также меняется под воздействием ультразвука, о чем свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа (рис. 2; табл. 4). На рентгенограммах меняется интенсивность некоторых пиков, часть их исчезает, появляются новые. Так, на рентгенограмме пробы 3Т заметны изменения в интервале углов 2θ 11—22°, связанные, видимо, с преобразованием гидратированных глинистых минералов. Значительно уменьшилась интенсивность пика при угле 2θ 11,7° (межплоскостное расстояние $d=7,56 \text{ \AA}$) и 20° ($d=4,45 \text{ \AA}$). На рентгенограмме пробы 25 (рис. 2; табл. 4) также отмечено изменение интенсивности основных рефлексов (углы 2θ 29,57 и 30,9°, d соответственно 3,02 и 2,89 Å).

Итак, ультразвук изменяет структуру и свойства как органического вещества, так и минеральной составляющей сланцев. Поскольку его воздействие оказалось более эффективным для малокарбонатной пробы 3Т, ее подвергли коксованию, в частности те образцы сланца, ультразвуковая обработка которых обеспечила хорошие результаты при термическом анализе (табл. 5). Сланец, измельченный до крупности $<0,1 \text{ мм}$, коксовали до 750 °С в кварцевой реторте, помещенной

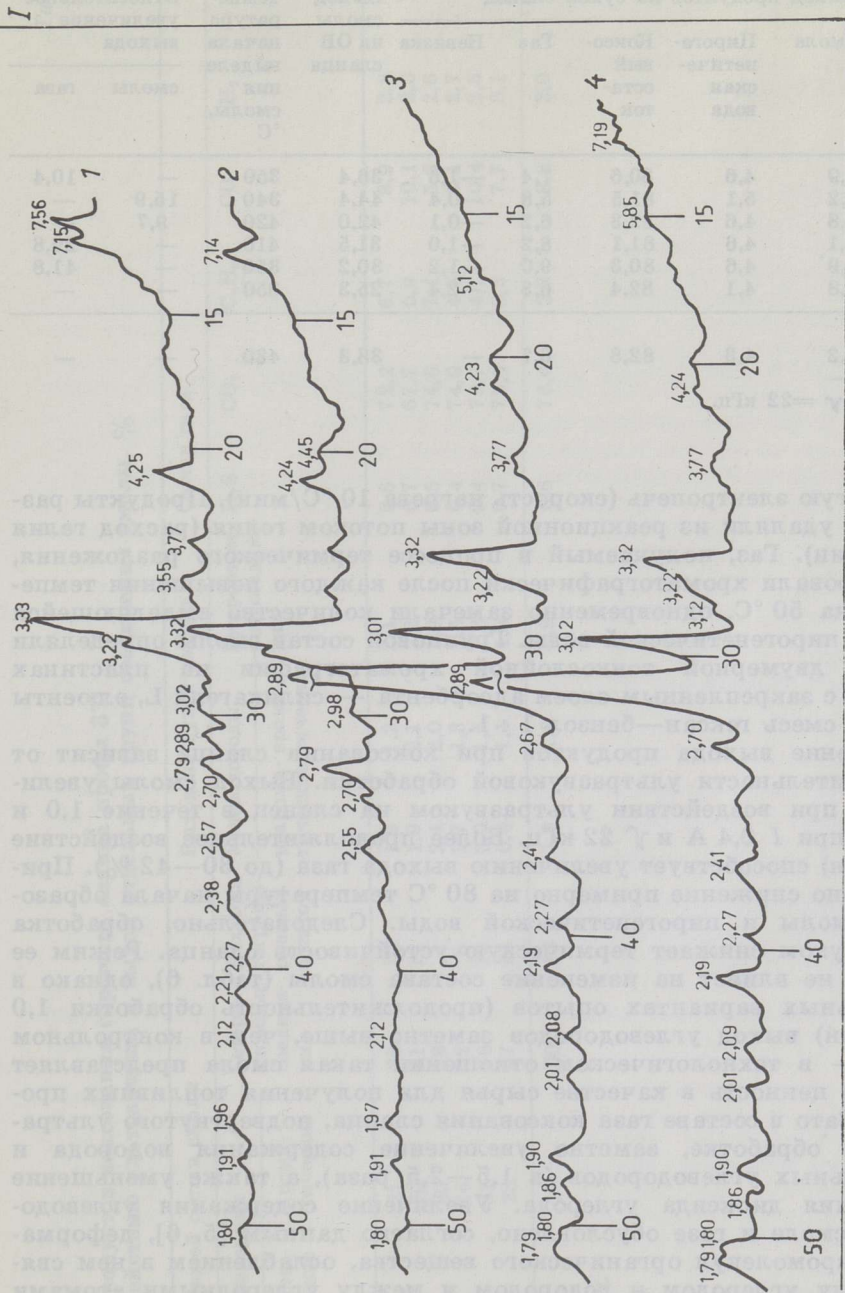


Рис. 2
 Рентгенограммы проб 3Т (1, 2) и 25 (3, 4) горючих сланцев Туровского месторождения БССР: 1 и 3 — исходный сланец, 2 и 4 — сланец после обработки ультразвуком в течение 8,5 мин

Результаты коксования горючих сланцев пробы ЗТ
после воздействия на них ультразвуком, %

Продолжительность обработки,* мин	Выход продуктов на сухой сланец					Выход смолы на ОВ сланца	Температура начала выделения смолы, °С	Относительное увеличение выхода	
	Смола	Пирогенетическая вода	Коксовый остаток	Газ	Невязка			смолы	газа
0,5	5,9	4,6	80,6	7,4	-1,5	36,4	350	—	10,4
1,0	7,2	5,1	81,5	5,8	-0,4	44,4	340	15,9	—
1,5	6,8	4,6	82,3	6,2	-0,1	42,0	420	9,7	—
2,0	5,1	4,6	81,1	8,2	-1,0	31,5	410	—	29,8
3,0	4,9	4,6	80,3	9,0	-1,2	30,2	350	—	41,8
7,0	4,8	4,1	82,4	6,3	-2,4	25,3	350	—	—
Без обработки	6,2	4,3	82,8	6,7	—	38,3	430	—	—

* $I=0,4$ А, $\gamma=22$ кГц.

в трубчатую электропечь (скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$). Продукты разложения удаляли из реакционной зоны потоком гелия (расход гелия 25 мл/мин). Газ, получаемый в процессе термического разложения, анализировали хроматографически после каждого повышения температуры на 50°C , одновременно замечали количество выделяющейся смолы и пирогенетической воды. Групповой состав смолы определяли методом двумерной тонкослойной хроматографии на пластинах 9×12 см с закрепленным слоем адсорбента — силикагеля L, элюенты гексан и смесь гексан—бензол 1 : 1.

Изменение выхода продуктов при коксовании сланца зависит от продолжительности ультразвуковой обработки. Выход смолы увеличивался при воздействии ультразвуком на сланец в течение 1,0 и 1,5 мин при I 0,4 А и γ 22 кГц. Более продолжительное воздействие (до 3 мин) способствует увеличению выхода газа (до 30—42 %). Примечательно снижение примерно на 80°C температуры начала образования смолы и пирогенетической воды. Следовательно, обработка ультразвуком снижает термическую устойчивость сланца. Режим ее в общем не влияет на изменение состава смолы (табл. 6), однако в оптимальных вариантах опытов (продолжительность обработки 1,0 и 1,5 мин) выход углеводородов заметно выше, чем в контрольном опыте, — в технологическом отношении такая смола представляет большую ценность в качестве сырья для получения топливных продуктов. Зато в составе газа коксования сланца, подвергнутого ультразвуковой обработке, заметно увеличение содержания водорода и непредельных углеводородов (в 1,5—2,5 раза), а также уменьшение содержания диоксида углерода. Увеличение содержания углеводородов в смоле и газе обусловлено, согласно данным [5, 6], деформацией макромолекул органического вещества, ослаблением в нем связей между углеродом и водородом и между углеродными атомами за счет энергии ультразвуковых волн. Снижение содержания в газе диоксида углерода, а также незначительное увеличение выхода гетероатомных соединений смолы свидетельствуют о том, что окислительные реакции не доминируют при ультразвуковой обработке сланца и последующей термической деструкции.

Таким образом, структура и свойства белорусских сланцев качественно меняются при воздействии ультразвука, что обеспечивает более

Характеристика продуктов коксования горючего сланца пробы ЗТ, подвергнутой воздействию ультразвука, и выход отдельных групп соединений смолы, %

Продолжительность обработки, * мин	Групповой состав смолы				Выход на сухой сланец				Состав газа			
	Углеводороды неароматические	ароматические	Гетероатомные соединения	Нехромотографические остатки	Углеводороды неароматические	Углеводороды ароматические	Гетероатомные соединения	CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄
0,5	32	21	35	12	1,9	1,2	2,1	72,2	6,7	8,9	2,8	8,8
1,0	26	29	31	14	1,9	2,1	2,2	67,7	5,9	10,1	3,3	12,3
1,5	35	30	28	7	2,4	2,0	1,9	74,6	7,4	5,6	2,6	9,3
2,0	34	26	32	8	1,7	1,3	1,6	74,9	4,6	8,4	2,7	9,0
3,0	19	31	36	14	0,9	1,5	1,8	75,7	4,7	10,4	2,5	6,3
7,0	22	28	37	13	0,9	1,1	1,8	75,5	5,3	7,7	3,1	7,7
Без обработки	31	26	30	13	1,9	1,6	1,9	76,6	2,8	8,8	2,0	9,2

* I=0,4 А, U=22 кГц.

полную деструкцию органического вещества при термической переработке сланцев и как следствие — количественные изменения выхода смолы и газа. При этом следует оговорить, что использование ультразвука мы рассматриваем как теоретическую предпосылку возможности преобразования структуры сланцев с преимущественно глинистой минеральной составляющей, поскольку для решения практических задач этот метод технологически сложен. На практике можно использовать другие физико-химические методы, обеспечивающие аналогичный эффект.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горький Ю. И., Лукьянова З. К., Юркевич Е. А. и др. О взаимосвязи органического и минерального вещества горючих сланцев БССР // Химия тв. топлива. 1984. № 6. С. 132—136.
2. Пат. 2048320 (Франция) МКИ С 10 У 15/00. Способ акустического разрыва молекулярных связей.
3. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. — М., 1971. С. 15.
4. Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розина Е. Л. Термический анализ минералов и горных пород. — Л., 1974.
5. Маргулис М. А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. — М., 1986.
6. Сороко Т. И., Дмитриева В. И. Изменение физико-химических характеристик угля под воздействием упругих деформаций // Химия тв. топлива. 1985. № 3. С. 11—16.

Институт торфа
Академии наук Белорусской ССР
г. Минск

Представил К. Э. Уров
Поступила в редакцию
5.03.1987

Yu. I. GORKY, Z. K. LUKYANOVA, V. S. ZENKOV,
E. A. YURKEVICH, E. V. ANUFRIYEVA, T. A. PISKUNOVA

EFFECT OF ULTRASONIC TREATMENT ON THE STRUCTURE, PROPERTIES AND THERMAL DECOMPOSITION OF TUROV OIL SHALES OF BYELORUSSIA

Changes in the structure and properties of oil shales from the Turov deposit of Byelorussia occurring due to ultrasonic treatment have been analysed by using IR spectroscopy, X-ray and thermal analysis. It has been found that ultrasonic treatment promotes further hydration of clay minerals and transformation of carbonates. In addition, the bonds between the organic and mineral matter of shales weaken and the thermal stability of the latter decreases. It has been shown that ultrasonic treatment by the thermal decomposition of shales influences the yield and composition of oil and gas obtained. The contents of unsaturated hydrocarbons and hydrogen increase, while that of carbon dioxide decreases.

Academy of Sciences of the Byelorussian SSR,
Institute of Peat
Minsk