Анализ состава продуктов термолитиза обеззоленных концентратов, полученных на основе горючих сланцев Айювинского месторождения (Республика Коми)

Н. С. Бурдельная¹, Д. А. Бушнев¹, И. Н. Бурцев¹, Д. В. Кузьмин¹,
В. А. Белый², А. А. Ильченко (Деревесникова)¹

¹Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

²Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

burdelnaya@geo.komisc.ru

Обработка N-метилпирролидоном осадочных пород Айювинского месторождения позволила получить обеззоленные концентраты с разными выходами, зависящими от содержания $C_{орг}$ в породе. Полученные концентраты были изучены методами элементного анализа, термогравиметрией и термолитизом с последующим анализом продуктов методом хромато-масс-спектрометрии. Кривые термогравиметрического анализа свидетельствуют о сходных структурных особенностях органического вещества пород и полученных из них концентратов. Состав продуктов термолитиза концентрата указывает на преимущественное извлечение n-алканов относительно ароматических компонентов, что связано со спецификой строения исходного органического вещества твердых горючих ископаемых.

Ключевые слова: горючие сланцы Айювинского месторождения, обеззоленный концентрат, термолитиз, хромато-масс-спектрометрия, термогравиметрический анализ.

Analysis of the composition of thermolysis products of ash-free concentrates obtained on the basis of oil shale of the Ayuviniskoye deposit (Komi Republic)

N. S. Burdelnaya¹, D. A. Bushnev¹, I. N. Burtsev¹, D. V. Kuzmin¹,
V. A. Belyy², A. A. Ilchenko (Derevesnikova)¹

¹Institute of Geology of FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

²Institute of Chemistry of FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The treatment with N-methylpyrrolidone of sedimentary rocks of the Ayuviniskoye deposit allowed obtaining ash-free concentrates with different yields, depending on the C_{org} content in the rock. The structure of the resulting concentrates was studied by elemental analysis, thermogravimetry, and pyrolysis, followed by analysis of the products by gas chromatography-mass spectrometry. The TGA curves indicated similar structural features of the organic matter of the rocks and the concentrates obtained from them. The composition of the thermolysis products of the concentrate indicated the preferential extraction of aliphatic structures, represented by n-alkyl chains, relative to aromatic fragments, which was associated with the specific structure of the initial organic matter of solid fossil fuels.

Keywords: oil shale of the Ayuviniskoye deposit, ash-free concentrate, pyrolysis, gas chromatography-mass spectrometry, thermogravimetry.

Введение

Перспективы развития новых технологий по добыче и сланцепереработке с получением различных топливных и энергетических продуктов из горючесланцевого сырья определяются широким распространением на территории северо-востока европейской части России верхнеюрских отложений горючих сланцев, а также высоким ресурсным потенциалом данных горючих ископаемых [3]. Получение обеззоленных концентратов органического вещества (ОВ) на основе твердых горючих ископаемых имеет важное практическое значение в топливной и энергетической промышленности. Среди известных разработок выделяются японские технологии получения гиперуглей из исходных углей с использованием полярных органических рас-

творителей [20, 24, 26–28]. Полученные таким образом гиперугли обладают более высокой теплотворной способностью и широким интервалом термопластичности, низким содержанием золы, неорганической серы, щелочных и тяжёлых металлов, что позволяет с высокой эффективностью использовать их в газификации при прямом сжигании в газотурбинных установках, а также в металлургии при плавке цветных металлов [20, 26–28]. В Институте геологии им. Н. П. Юшкина были проведены первые экспериментальные исследования по получению обеззоленных углей из углей Печорского угольного бассейна [2, 7, 9]. Наряду с углями горючие сланцы представляют собой мощный резервный источник топливного и энергетического сырья, из которых потенциально можно извлечь сланце-

Для цитирования: Бурдельная Н. С., Бушнев Д. А., Бурцев И. Н., Кузьмин Д. В., Белый В. А., Ильченко (Деревесникова) А. А. Анализ состава продуктов термолитиза обеззоленных концентратов, полученных на основе горючих сланцев Айювинского месторождения (Республика Коми) // Вестник геонаук. 2021. 10(322). С. 33–41. DOI: 10.19110/geov.2021.10.4.

For citation: Burdelnaya N. S., Bushnev D. A., Burtsev I. N., Kuzmin D. V., Belyy V. A., Ilchenko (Derevesnikova) A. A. Analysis of the composition of thermolysis products of ash-free concentrates obtained on the basis of oil shale of the Ayuviniskoye deposit (Komi Republic). Vestnik of Geosciences, 2021, 10(322), pp. 33–41, doi: 10.19110/geov.2021.10.4.

вую смолу и ряд других химических продуктов. При термической экстракции до 50 % горючих сланцев переходит в высококипящий беззольный экстракт, в дальнейшем используемый непосредственно в дорожном строительстве либо в процессе переработки в химических продукты [14].

На сегодняшний день единственным заводом по переработке сернистых горючих сланцев является Сызранский сланцеперерабатывающий завод, где из кашпирских сланцев получают десятки химических продуктов, в том числе ценный лекарственный препарат — ихтиол.

На территории Восточно-Европейской платформы выделяются Ижемский (относящийся к Тимано-Печорскому бассейну), Сысольский и Яренгский (Вычегодский бассейн) сланценозные районы, обладающие наибольшим ресурсным потенциалом, изученностью районов, доступностью и, как следствие, высокими промышленными перспективами [12]. Айювинское месторождение горючих сланцев, принадлежащее Ижемскому сланценозному району, характеризуется крупными запасами, составляющими 550 млн т, и более низкой сернистостью относительно горючих сланцев Сысольского сланценозного района. Ранее был проведён палинологический анализ проб [13], детально изучены литологические особенности сланценозной толщи и состав ОВ сланценозных отложений из разреза по р. Айюва (Сосногорский район РК) [8, 11]. Было установлено, что ОВ горючих сланцев относится к морскому типу с незначительным привнесением компонентов терригенного генезиса. Состав ОВ обусловлен накоплением осадочного материала в мелководно-морском бассейне вблизи суши, недалеко от Палеотимана [13]. Близкое расположение к суше сказалось на процессах раннедиагенетического формирования ОВ, связанных с менее выраженными проявлениями аноксических событий и, как следствие, более низкой осернённостью керогена по сравнению с ОВ сланцев Сысольского и Чим-Лоптёвского месторождений Республики Коми [4, 6]. Низкая зрелость, характерная для ОВ горючих сланцев, типична для верхнеюрских отложений Русской плиты и соответствует грациям ПК₂₋₃.

Целью настоящей работы являлось получение обеззоленных органических концентратов путём экстракции полярным органическим растворителем из верхнеюрских отложений Айювинского месторождения горючих сланцев и изучение состава продуктов термолитиза полученных концентратов, а также сравнение продуктов термолитиза с составом термолитизата керогена, выделенного из пород.

Экспериментальная часть

Для получения обеззоленных концентратов ОВ и изучения продуктов их термолитиза были взяты пробы углеродистых пород из обнажения 31 по р. Айюва (Сосногорский район, РК) [11]. Основная геохимическая характеристика образцов представлена в таблице, а также дана в работах [8, 11]. Для всех проб определяли содержание органического углерода в породе; осуществлялась экстракция в полярном растворителе с последующим определением зольности и элементного состава полученного концентрата.

Содержание органического углерода (C_{org}) определялось в нерастворимом в соляной кислоте остатке породы на экспресс-анализаторе на углерод АН-7529.

Для выделения концентрата ОВ использовали метод экстракции органическим растворителем, в качестве которого использовался N-метилпирролидон (NMP). Перед экстракцией измельченные образцы (менее 0.1 мм) обрабатывали разбавленной (1:2) азотной кислотой для удаления сульфидной серы. Обработанный кислотой образец породы заливали NMP (гидро модуль 10) и оставляли на 24 часа при комнатной температуре. Затем образец нагревали до температуры кипения растворителя (203 °C) и кипятили в течение двух часов, после этого раствор отделяли от осадка фильтрованием под вакуумом. Растворитель отгоняли из полученного экстракта под вакуумом и после этого экстракт высушивали до постоянного веса при температуре 130 °C при пониженном давлении.

Полученный концентрат подвергался аналитическому термолитизу при 420 °C. Продукты термолитиза улавливались охлажденным хлороформом, концентрировались и анализировались методом хромато-масс-спектрометрии.

Для сравнительного анализа состава продуктов термолитиза полученных обеззоленных концентратов был изучен состав термолитизата керогена, выделенного из осадочных пород Айювинского месторождения, исследованных ранее в работах [8, 10]. Сам кероген представляет собой нерастворимое органическое вещество пород, выделение которого проводится по стандартной методике последовательной обработкой концентрированными соляной и плавиковой кислотами [15].

Для ряда проб обеззоленного концентрата и керогена был проведен термогравиметрический анализ.

Хромато-масс-спектральный анализ выполнялся на приборе Shimadzu 2010 Ultra. Для хроматографического разделения использовалась колонка HP-5, 30 м × 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.1 мкм. Температура программировалась от 110 до 300 °C со скоростью 5 °C/мин. Температура инжектора — 300 °C, интерфейса — 250 °C, ионного источника — 200 °C. Ввод пробы осуществлялся в режиме деления потока (1:30). Масс-спектрометр — квадрупольный, с энергией ионизации 70 эВ. Для количественного расчёта содержаний алифатических, ароматических и серосодержащих компонентов были добавлены синтетические стандарты — 3-метил-6-(1,1'-дидейтерио)октадекан и 2,3-диметил-5-(1,1'-дидейтерио)октадецилтиофен.

Элементный анализ был проведен в ИХ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН с использованием элементного анализатора CHNS Vario MICRO cube (Elementar, Германия). Температура трубки окисления составляла 1150 °C, температура трубки восстановления — 850 °C. В качестве газа-носителя использовался гелий. Поток газа-носителя — 200 мл/мин. Газ-окислитель — кислород, поток газа-окислителя — 30 мл/мин, длительность подачи кислорода — 70 с.

Синхронный термический анализ (термогравиметрия) — дифференциальная сканирующая калориметрия) был выполнен на приборе STA 409 PC Luxx (NETZSCH, Германия) в динамическом температурном режиме. Навеска образца (около 20 мг) помещалась в тигель из PtRh-сплава диаметром 6 мм, с перфориро-

ванной крышечкой, в качестве образца сравнения использовался аналогичный пустой тигель. Термограммы были получены в атмосфере азота (20 мл/мин) в диапазоне температур 25–1000 °C при скорости нагрева 5 град/мин. Анализ термограмм проводился с использованием программного пакета NETZSCH Proteus-Thermal Analysis (Version 4.8.5).

Результаты и их обсуждение

Данные по обеззоленному концентрату: выход, элементный состав

Концентрат был выделен из пяти проб пород с содержанием органического углерода в исходных пробах от 3.3 до 27.2 % на породу (табл. 1). Обработка углеродистых пород NMP позволила получить концентраты с выходом от 6.6 до 38 %, при этом зольность полученных концентратов составила менее 1.5 %. Выход концентрата напрямую зависит от содержания $C_{орг}$ в породе. Так, максимальные выходы характерны для горючих сланцев с содержанием $C_{орг}$ в породе 27.2 и 21.1 %.

Элементный анализ полученных концентратов свидетельствует о повышенном содержании азота (7.7–8.5 %), что является результатом обработки NMP и его частичного сохранения (присутствия) в составе концентрата. Это также подтверждается высокими значениями атомного соотношения N/C, характерными для полученных концентратов. Ранее было показано, что содержание азота в составе нерастворимого ОВ — керогена юрских сланцев северо-востока европейской части России — не превышает и 2 % (в среднем 1–1.5 %) [1], и при этом основная часть присутствует в виде аминокислотных остатков либо за счёт жёсткой связи со структурой керогена [10, 22], либо за счёт инкапсуляции (захвата) ОВ, причем не последнюю роль в этом процессе играют серобогащенные макромолекулы [22, 23], либо за счёт адсорбции и образования устойчивых полимеров с поверхностью различных минералов [10, 16, 17]. Анализ керогена, выделенного из юрских пород Айювинского месторождения, подтверждает низкое содержание азота в пробах (см. таблицу) и наличие аминокислот в их составе [10]. Таким образом, резкое увеличение содержания азота в составе концентратов может объясняться только влиянием растворителя. Возможное взаимодействие NMP с ОВ пород, в частности углей, результатом которого является образование гелевой структуры экстракта, подтверждает работа Т. Таканахаши и др. [27].

Содержание серы варьирует от 2.2 до 5.2 %, при этом наиболее высокое содержание серы фиксируется в концентратах, полученных из пород с повышенными значениями $C_{орг}$, собственно из горючих сланцев (с $C_{орг}$ 21–27 %). Атомное отношение $S_{орг}/C$ для концентратов из горючих сланцев составило 0.023 и 0.034 соответственно. Сопоставление полученных значений со значениями $S_{орг}/C$ для керогена, выделенного из сланцев последовательной обработкой соляной и плавиковой кислотами, показало, что они близки и соответствуют низкосернистому ОВ. Согласно Orru [25], кероген, атомное отношение $S_{орг}/C$ которого превышает значение 0.04, относится к II-S-типу и характеризуется высоким содержанием сернистых органических структур, углеродный скелет которых связан с ке-

рогеном через сульфидные (полисульфидные) мостики [4]. Для керогена исследуемых горючих сланцев величина $S_{орг}/C$ не превышает 0.04 и соответствует II типу [1]. Высокое содержание общей серы, полученное для керогенов (см. таблицу), объясняется наличием пирита в его составе [8].

Данные по содержанию кислорода дают неоднозначный ответ об изменениях в процессе обработки NMP. Если высокое содержание кислорода в керогене пород могло быть обусловлено гипергенезом ОВ исходных проб, то после обработки отношение О/С остаётся в целом высоким и, возможно, объясняется как извлечением растворителем кислородсодержащих структур из ОВ углеродистых пород, так и остаточным эффектом растворителя, «захваченным» полученным концентратом.

Для керогена характерны более высокие значения атомного отношения Н/С, что свидетельствует о том, что его структура более насыщена алифатическими структурами, чем органическая масса концентратов.

Off-line-термолиз обеззоленного концентрата и керогена

Качественный анализ продуктов термолиза концентратов и керогена показал, что основными компонентами являются n-алканы и ароматические углеводороды ряда бензола, нафталина и фенантрена. В составе продуктов термолиза органических концентратов горючих сланцев, характеризующихся высокой сернистостью ОВ, также были идентифицированы n-алкилтиофены, 2-метил-5-n-алкилтиофены, метилбензо- и дибензотиофены.

Для оценки относительного вклада алифатических и ароматических структур в состав продуктов термолиза концентрата и керогена был произведён расчёт содержания суммы n-алканов, метилзамещённых нафталинов, фенантронов и серосодержащих органических соединений (СОС). Количественный расчёт компонентов продуктов термолиза представлен в таблице. Соотношение алифатических, ароматических и сероорганических компонентов, входящих в состав термолизата, дано на рис. 1.

Полученные в ходе термолиза расчёты свидетельствуют о том, при обработке NMP пород сланценозной толщи концентраты характеризуются однородным составом с преобладанием алифатических структур. Максимальный выход таких структур наблюдается в концентратах, полученных из сланца ($C_{орг} = 15.56\%$) и керогеновой глины ($C_{орг} = 6.53\%$). В концентратах горючих сланцев с $C_{орг}$ более 20 % алифатические структуры являются доминирующими, но их концентрации в 2–3 раза меньше относительно их менее углеродистых аналогов. В продуктах термолиза пробы 15-Э с минимальным значением $C_{орг}$ фиксируются низкие содержания n-алканов и фоновые концентрации ароматических компонентов. Среди ароматических классов соединений наибольший выход приходится на нафталины и сероорганические соединения, причём для экстрактов горючих сланцев с $C_{орг}$ выше 20 % СОС являются преобладающими.

Для более детального изучения структуры полученных экстрактов нами был проведен сравнительный анализ состава продуктов термолиза керогена, выделенного из пород с разным содержанием $C_{орг}$. Качественный состав термолизата исследуемых керо-

Характеристика обеззоленного концентрата, керогена углеродистых пород Айювинского месторождения и состава продуктов их термоллиза
 Characteristics of ash-free concentrate, kerogen of carbonaceous rocks of the Ayuvinskoye deposit and the composition of their thermolysis products

Параметр / Parameter	Экстракт / Extract					Кероген / Kerogen			
	7—э	11—э	13—э	15—э	16—э	A—1/5/1	A—1/7/1	A—1/9/1	A—1/9/3
Общая характеристика образцов / General characteristics of samples									
Литология Lithology	горючий сланец oil shale	глинистый горючий сланец clayey oil shale	горючий сланец oil shale	известковистая керогоновая глина calcareous kerogen clay	керогоновая глина kerogen clay	горючий сланец oil shale	горючий сланец oil shale	глинистый горючий сланец clayey oil shale	известковистая керогоновая глина calcareous kerogen clay
C _{орг} *, %	21.09	15.56	27.24	3.30	6.53	28.90	27.38	11.43	3.13
Выход экстракта, % Extract yield, %	24.6	7.3	38.0	6.6	6.6	—	—	—	—
Зольность, А, % Ash content, А, %	0.63	0.63	1.10	1.29	—	9.08	21.34	14.18	29.65
Данные элементного анализа / Element analysis data									
С, %	62.60	64.00	58.20	61.60	63.50	57.02	51.72	53.79	36.12
N, %	8.40	7.80	7.70	8.50	8.50	1.29	1.20	1.66	1.01
H, %	6.30	6.00	6.40	6.60	6.10	6.81	5.82	6.19	4.24
O, %	17.80	18.90	21.80	19.10	19.00	15.10	17.70	25.00	22.80
S, %	3.82	2.63	5.23	3.10	2.25	11.73	14.89	8.74	7.92
H/C	1.20	1.12	1.31	1.27	1.14	1.43	1.35	1.38	1.41
N/C	0.115	0.104	0.113	0.118	0.115	0.019	0.020	0.026	0.024
O/C	0.213	0.221	0.280	0.231	0.224	0.199	0.257	0.349	0.473
S/C	0.023	0.015	0.034	0.019	0.013	—	—	—	—
Данные термогравиметрического анализа / Gravimetric analysis data									
Т максимального разложения, °С** Т maximal decomposition, °С**	—	433	424	429	—	424—429	—	428—433	434
Результаты off-line термоллиза / Off-line thermolysis data									
n-алканы, мг/г C _{орг} n-alkanes, mg/g C _{орг}	0.51	1.64	0.27	0.10	0.89	1.63	1.21	2.52	2.51
алкилбензолы, мг/г C _{орг} alkylbenzenes, mg/g, C _{орг}	0.04	0.09	0.02	5.4·10 ⁻⁴	0.03	0.07	0.07	0.09	0.10
нафталины, мг/г C _{орг} naphthalenes, mg/g, C _{орг}	0.11	0.08	0.09	1.3·10 ⁻³	0.08	0.10	0.09	0.08	0.10
фенантрены, мг/г C _{орг} phenanthrenes, mg/g, C _{орг}	0.04	0.02	0.03	3.8·10 ⁻⁴	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03
SOC***, мг/г C _{орг}	0.13	0.08	0.11	1.3·10 ⁻³	0.08	0.53	0.46	0.45	0.42

* содержание органического углерода определялось в исходной породе; ** максимум при ДТГ; *** SOC — сумма концентраций алкилтиофенов и бензотиофенов, мг/г C_{орг}

* content of organic carbon was determined in the original rock; ** maximum at DTG; *** SOC — sum of the concentrations of alkylthiophenes and benzothiophenes, mg/g C_{орг}

Рис. 1. Соотношение основных классов соединений в продуктах термоллиза концентрата (А) и керогена (В)

Fig. 1. The ratio of main classes of compounds in the composition of the pyrolysis products of the concentrate (A) and kerogen (B)

генов принципиально не отличается от состава продуктов термоллиза концентратов, за исключением наличия *n*-алкенов, обычно образующихся в ходе термического разрушения керогенов и связанных с вкладом алгаенановых фрагментов в структуру керогена [1, 18, 19]. Алгаенаны представляют собой негидролизуемые высокоалифатичные биомакромолекулы, состоящие в основном из *n*-алкильных структурных звеньев (вплоть до *n*-C₃₆) и связанные между собой через простые и/или сложноэфирные связи. Более специфичной структурой алгаенанового фрагмента обладает кероген кукурсита, в основе которого лежат *n*-алкилзамещенные звенья, связанные с резорцином через С–О-связи [21]. Считается, что они способны селективно сохраняться в осадках, несмотря на низкие концентрации в составе исходной биомассы (1–2 % на сухой вес биомассы).

Как правило, под воздействием высоких температур высокомолекулярные *n*-алканы распадаются в любом месте углеводородной цепи, образуя свободные радикалы, которые в дальнейшем подвергаются: 1) рекомбинации данных радикалов с образованием *n*-алкана, 2) диспропорционированию с образованием *n*-алкана и *n*-алкена и 3) дальнейшему распаду радикалов. Процесс образования *n*-алкенов в ходе термического воздействия алгаенанов связан с расщеплением связи «углерод — гетероатом ($-C-X-$)», характеризующейся более слабой энергией связи по сравнению с $C-C$, что приводит к единовременному образованию гомологической серии *n*-алканов и *n*-алкенов при термоллизе (рис. 2). Данный процесс также будет возникать при разрушении сложноэфирных и спиртовых структур, примыкающих к матрице керогена, дающих соответственно *n*-алканы и *n*-алкены [29]. Отсутствие *n*-алкенов в составе продуктов термоллиза концентратов может свидетельствовать о том, что в процессе обработки органическим растворителем NMP алгаенановые фрагменты не извлекаются, либо разрушение простых и сложноэфирных связей происходит уже на стадии обработки.

Количественный расчёт компонентов продуктов термоллиза керогена показал, что среди них доминирующими являются *n*-алканы, при этом их содержание выше, чем в полученных обеззоленных концентратах (рис 1, В). Это также подтверждается данными элементного анализа, где значения атомного отноше-

Рис. 2. Схема образования алкенов и алканов при термоллизе по [19]

Fig. 2. Scheme of the formation of alkenes and alkanes during pyrolysis by [19]

ния Н/С выше в керогене по сравнению с концентратом. Относительно содержания $C_{орг}$ в породе наблюдается та же закономерность, что и для полученных концентратов: из керогена, выделенного из горючих сланцев, генерируется меньше *n*-алканов, чем из керогена, выделенного из пород с меньшими значениями $C_{орг}$. Ранее исследования керогена из средневожских отложений Сысольского сланценосного района показали, что рост $C_{орг}$ в породе сопровождается снижением выхода *n*-алканов при термоллизе керогена, что связано со снижением вклада липидной составляющей при накоплении ОБ [5].

Среди ароматических компонентов продуктов термализации керогена наибольший выход достигается среди СОС. Их содержание в керогене почти в пять раз выше, чем в концентрате с соответствующим значением $C_{орг}$ (см. таблицу). Если рассматривать соотношение СОС и других ароматических классов соедине-

ний (нафталинов и фенантронов), то можно заключить, что при обработке NMP в одинаковой степени извлекаются и те и другие компоненты. Значения атомного отношения S/C, рассчитанное для концентратов, указывает на то, что больше сероорганических фрагментов переходит в растворимую часть при обработке NMP горючих сланцев, чем при обработке менее углеродистых пород, но в целом какой-либо определённой зависимости не наблюдается.

При сравнении состава термолизата гиперугля, полученного ранее из углей Печорского угольного бассейна, и концентрата из горючих сланцев установлено, что основное отличие состоит в извлечении преимущественно ароматических структур для угля и длинноцепочечных *n*-алкильных структур (*n*-алканов) — для горючих сланцев, что связано с особенностями строения исходного ОВ твёрдых горючих ископаемых (рис. 3).

Полученные результаты позволяют предполагать, что экстракция NMP с большей эффективностью переносит в состав концентратов преимущественно алифатические структуры, а эффективность переноса ароматических фрагментов несколько ниже.

Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГА) представляет собой метод, основанный на непрерывной регистрации зависимости изменения массы вещества от времени и температуры, что позволяет установить его термическую стабильность и получить общие представления о структуре исследуемого вещества. Нами были получены термогравиметрические и дифференциально-термогравиметрические (ДТГ) данные для керогенов и концентратов, выделенных из пород с разным содержанием $C_{орг}$. ТГ- и ДТГ-кривые представлены на рис 4.

Согласно полученным данным, ТГ-кривые для керогенов и концентратов принципиально не разнятся. Основное отличие состоит в более широком температурном интервале интенсивного разложения, характерном для обеззолённых концентратов, что может свидетельствовать о наличии остаточного растворителя. Основная потеря массы (более 50–60 %) как для керогенов, так и для концентратов происходит в ин-

тервале от 300 до 500 °С, пик приходится на 424–434 °С (см. таблицу). После 500 °С протекает так называемый пассивный термолиз, где происходит более длительный процесс разложения ОВ. В целом полученные кривые могут говорить о схожих структурных особенностях ОВ пород и концентратов.

Заключение

Таким образом, полученные результаты по выделению обеззолённых органических концентратов из разноуглеродистых сланцевых пород Айювинского месторождения показали, что выход продукта зависит от содержания органического углерода в породе: чем выше значения $C_{орг}$, тем выше выход. Наибольший выход концентрата характерен для горючих сланцев, где содержание $C_{орг}$ на породу составляет более 20 %. Результаты ТГА и ДТГ показали, что и для концентратов, и для соответствующих керогенов, представляющих ОВ пород, интенсивное разложение протекает практически в том же температурном интервале и достигает того же максимума, при этом основные потери массы и в том и другом случае составляют более 60 % в данном интервале. Это указывает на сходство структуры керогена и извлекаемой при экстракции полярным растворителем органической массы сланцевых пород. Исследования состава продуктов off-line-термолиза, проведённого при температуре 420 °С с последующим анализом термолизата методом хромато-масс-спектрометрии, показали, что в процессе обработки пород извлекаются структурные фрагменты, содержащие преимущественно *n*-алкильные звенья, при этом содержание ароматических компонентов невысокое. Это связано с особенностями строения исходного ОВ твёрдых горючих ископаемых, кероген которых относится к II типу и генерирует при термолизе преимущественно алифатические компоненты.

Полученные результаты позволяют полагать, что термическое растворение горючих сланцев в *N*-метилпирролидоне, приводящее к образованию высокоалифатичного беззольного продукта, может стать основой для создания новой эффективной технологии переработки этого пока недооценённого сырья.

Рис. 3. Сопоставление состава продуктов термолиза гиперуглей Печорского угольного бассейна [2] и концентрата из горючих сланцев

Fig. 3. Comparison of the compositions of the pyrolysis products hypercoals of the Pechora coal basin [2], and the concentrate from oil shale

Рис. 4. Результаты ТГ (верх) и ДТГ (низ) исследований керогена (А) и концентрата (В)

Fig. 4. Data of TG (top) and DTG (bottom) studies of kerogen (A) and concentrate (B)

Исследования выполнялись на базе центров коллективного пользования оборудованием (ЦКП) УрО РАН «Геонаука», (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар), «Химия» (ИХ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар).

Литература

1. Бурдельная Н. С., Бушнев Д. А. Фрагмент химической структуры II и II-S-типов керогена верхнеюрских и верхнедевонских отложений Восточно-Европейской платформы // Геохимия. 2010. № 5. С. 525–537.
2. Бурдельная Н. С., Бурцев И. Н., Бушнев Д. А., Кузьмин Д. В., Мокеев М. В. Анализ и характеристика обеззоленных углей Печорского угольного бассейна, полученных методом экстракции органическим растворителем // ДАН. 2017. Т. 477. № 6. С. 688–693.
3. Бурцев И. Н., Бушнев Д. А., Котик О. С., Кузьмин Д. В., Машин Д. О., Бурцева И. Г. Нетрадиционные источники углеводородного сырья Арктической зоны Европейского Северо-Востока России как основа развития новых отраслей промышленности // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2015. № 3(23). С. 71–78.
4. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С. Сериоорганические соединения верхнеюрской сланценовой толщи Сысольского района // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 4. С. 256–265.
5. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С. Химическая структура керогена и условия его формирования // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 7. С. 822–829.
6. Бушнев Д. А., Бурцев И. Н., Валяева О. В., Перовский И. А., Игнатъев Г. В., Бурдельная Н. С. Смола термолит-

за юрских сланцев из скважины 356 Чим-Лоптюжская // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2014. № 9. С. 15–19.

7. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Кузьмин Д. В., Мокеев М. В., Бурцев И. Н. Биомаркеры углей Интинского месторождения, выделение и анализ химической структуры гиперуглей // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 263. С. 23–30.

8. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Лыжов С. В., Бурцев И. Н. Органическое вещество горючих сланцев Айювинского месторождения // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2016. № 2(26). С. 53–58.

9. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Кузьмин Д. В., Валяева О. В., Деревесникова А. А., Белый В. А. Химическая структура углей Воркутинского района и выделенных из них гиперуглей по данным аналитического термолитиза // Вестник ИГ Коми НЦ. 2018. № 284. С. 8–12.

10. Котик О. С., Шанина С. Н. Органическое вещество осадков и пород низких стадий литификации Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна (углепетрография, битумоиды, аминокислоты) // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2019. Т. 14. № 1. URL: http://www.ngtp.ru/rub/2019/2_2019.html // https://doi.org/10.17353/2070-5379/2_2019.

11. Котик О. С., Салдин В. А., Валяева О. В. Органическое вещество верхнеюрских отложений Ижемского сланценового района Тимано-Печорского бассейна // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2020. № 6 (46). С. 96–107 (Науки о Земле).

12. Лыжов С. В. Юрские отложения севера Русской плиты. Екатеринбург: УрО РАН, 1996. 139 с.

13. Льюров С. В., Селькова Л. А. Геолого-стратиграфическая характеристика Айювинского месторождения горючих сланцев // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2008. № 12. С. 3–5.
14. Сибикин Ю. Д., Сибикин М. Ю. Альтернативные источники энергии. М.: РадиоСофт, 2014. 248 с.
15. Успенский, В. А., Радченко О. А., Беляева Л. С. и др. Задачи и методологические приемы битуминологических исследований. Л.: Недра, 1986. 223 с.
16. Basiuk V., Gromovoy T., Golovaty V., Glukhov A. Mechanism of amino acid policondensation on silica and alumina surfaces // Origins of Life and Evolution of the Biosphere. 1991. № 20. P. 483–498.
17. Carter P. W. Adsorption of amino acids-containing organic matter by calcite and quartz // Geochimica and Cosmochimica Acta. 1978. V. 42. P. 1239–1242.
18. Gelin F., Boogers I., Noordeloos A. A. M., Sinninghe Damste J. S., Riegman R., de Leeuw J. Resistant biomacromolecules in marine microalgae of the classes Eustigmatophyceae and Chlorophyceae: Geochemical implications // Org. Geochem. 1997. V. 26. № 11/12. P. 659–675.
19. Khaddor M., Ziyad M., Joffre J., Ambles A. Pyrolysis and characterization of the kerogen from the Moroccan Youssoufia rock phosphate // Chemical Geology. 2002. № 186. P. 17–30.
20. Koyano K., Takanohashi T., Saito I. Estimation of the extraction yield of coals by a simple analysis // Energy & Fuels. 2011. V. 25. P. 2565–2571.
21. Lille, U., Heinmaa I., Pekk T. Molecular model of Estonian kukersite kerogen evaluated by ¹³C MAS NMR spectra // Fuel. 2003. No. 82. P. 799–804.
22. Mongenot Th., Riboulleau A., Garcette-Lepecq A. et al. Occurrence of proteinaceous moieties in S- and O-rich Late Tithonian kerogen (Kashpir oil Shales, Russia) // Organic Geochemistry. 2001. V. 32. P. 199–203.
23. Nguyen R. T., Harvey H. R. Protein preservation during early diagenesis in marine waters and sediments // In: Stankiewicz B. A., van Bergen P. F., (Eds.), Nitrogen-containing Macromolecules in the Bio- and Geosphere. ACS Symposium Series 707, 1998. P. 89–112.
24. Okuyama N., Komatsu N., Shigehisa T., Kaneko T., Tsuruya S. Hyper-coal process to produce the ash-less coal // Fuel Processing Technology. 2004. V. 85. P. 947–967.
25. Orr W. L. Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils // Organic Geochemistry. 1986. V. 10. P. 499–516.
26. Shui H., Zhou Y., Li H., Wang Z., Lei Z., Ren S., Pan C., Wang W. Thermal dissolution of Shenfu coal in different solvents // Fuel. 2013. V. 108. P. 385–390.
27. Takanohashi T., Yanagida T., Iino M., Mainwaring D. E. Extraction and swelling of low-rank coals with various solvents at room temperature // Energy & Fuels. 1996. V. 10. P. 1128–1132.
28. Takanohashi T., Shishido T., Kawashima H., Saito I. Characterisation of HyperCoals of various ranks // Fuel. 2008. V. 87. P. 592–598.
29. Van de Meent D., Brown S. C., Philp R. P. Pyrolysis high resolution gas chromatography and pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry of kerogens and kerogen precursors // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1980. V. 44. P. 999–1013.
- onskikh otlozheniy Vostochno-Yevropeyskoy platformy (Fragment of the chemical structure of type II and II-S kerogen in the Upper Jurassic and Upper Devonian formations of the East European Platform). Geochemistry International, 2010, V. 48, No. 5, pp. 492–504.
2. Burdel'naya N. S., Burtsev I. N., Bushnev D. A., Kuzmin D. V., Mokeyev M. V. *Analiz i karakteristika obezvolennykh uglej Pechorskogo ugolnogo bassejna, poluchennykh metodom ekstrakcii organicheskim rastvoritelem* (Analysis and characteristics of de-ash free coals of the Pechorsk coal pool obtained by the method of extraction with organic solvent). Doklady Earth Sciences, 2017, V. 477, No. 6, pp. 688–693.
3. Burtsev I. N., Bushnev D. A., Kotik O. S., Kuzmin D. V., Mashin D. O., Burtseva I. G. *Netradicionnye istochniki uglevodородного сырья Arkticheskoy zony Evropeyskogo severo-vostoka Rossii kak osnova razvitiya novykh otraslej promyshlennosti* (Non conventional sources of hydrocarbons raw materials of the Arctic area of the European northeast of Russia as the basis for development of new industries). Proceedings of Komi Scientific Center UB RAS, 2015, No. 3(23), pp. 71–78.
4. Bushnev D. A., Burdel'naya N. S. *Seroorganicheskiye soyedineniya verkhneyurskoy slantsenosnoy tolshchi Sysolskogo rayona* (Organic sulfur compounds from the Upper Jurassic shale-bearing strata of the Sysola region). Petroleum Chemistry, 2003, V. 43, No. 4, pp. 230–239.
5. Bushnev D. A., Burdel'naya N. S. *Khimicheskaya struktura kerogena i usloviya yego formirovaniya* (Kerogen: chemical structure and formation conditions). Russian Geology and Geophysics, 2009, V. 50, No. 7, pp. 638–643.
6. Bushnev D. A., Burtsev I. N., Valyaeva O. V., Perovskiy I. A., Ignatiev G. V., Burdel'naya N. S. *Smola piroliza yurskikh slancev iz skvazhiny 356 Chim-Loptyugskaya* (Pyrolysis tar of Jurassic Shales from borehole 356 Chim-Loptyugskaya). Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2014, No. 9, pp. 15–19.
7. Bushnev D. A., Burdel'naya N. S., Kuzmin D. V., Mokeyev M. V., Burtsev I. N. *Biomarkery uglej Intinskogo mestorozhdeniya, vydelenie i analiz himicheskoy struktury giperuglej* (Biomarkers of Inta Coal Deposit, isolation and analysis of chemical structure of hypercoals). Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2016, No. 263, pp. 23–30.
8. Bushnev D. A., Burdel'naya N. S., Lyyurov S. V., Burtsev I. N. *Organicheskoe veshchestvo goryuchih slancev Ajyuvinskogo mestorozhdeniya* (The organic matter of Aiyuvinsky oil shale deposit). Proceedings of Komi Scientific Center UB RAS, 2016, No. 2(26), pp. 53–58.
9. Bushnev D. A., Burdel'naya N. S., Kuzmin D. V., Valiaeva O. V., Derevesnikova A. A., Belyy V. A. *Himicheskaya struktura uglej Vorkutinskogo rajona i vydelenykh iz nih giperuglej po dannym analiticheskogo piroliza* (Chemical structure of coals of Vorkuta Region and hypercoals by the data of analytic pyrolysis). Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2018, No. 284, pp. 8–12.
10. Kotik O. S., Shanina S. N. *Organicheskoe veshchestvo osadkov i porod nizkikh stadij litifikatsii Timano-Pechorskogo neftegazonosnogo bassejna (uglepetrografiya, bitumoidy, aminokisloty)* (Organic matter belonging to the low degree lithified rocks from the Timan-Pechora petroleum basin (coal petrography, bitumoids, amino acids)). Neftegazovaya geologiya. Teoriya i praktika, 2019, V. 14. No. 1. http://www.ngtp.ru/rub/2019/2_2019.html // https://doi.org/10.17353/2070-5379/2_2019.
11. Kotik O. S., Saldin V. A., Valyaeva O. V. *Organicheskoe veshchestvo verkhneyurskikh otlozheniy Izhemskogo slancenosnogo rajona Timano-Pechorskogo bassejna* (Organic matter of the Upper Jurassic deposits of the Izhma shale-bearing region of

References

1. Burdel'naya N. S., Bushev D. A. *Fragment khimicheskoy struktury II i II-S tipov kerogena verkhneyurskikh i verkhnedev-*

the Timan-Pechora basin). Proceedings of Komi Scientific Center UB RAS, series «Earth Sciences», 2020, No. 6 (46), pp. 96–107.

12. Lyyurov S. V. *Yurskie otlozheniya severa Russkoj plity* (Jurassic deposits of the north of the Russian plate.). Yekaterinburg: UB RAS, 1996, 139 p.

13. Lyyurov S. V., Selkova L. A. *Geologo-stratigraficheskaya harakteristika Ajuvinskogo mestorozhdeniya goryuchih slancev* (Geological and stratigraphic characteristics of the Ayuviniskoye oil shale deposit). Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2008, No. 12, pp. 3–5.

14. Sibikin Yu. D., Sibikin M. Yu. *Alternativnye istochniki energii* (Alternative energy sources). Moscow: RadioSoft, 2014, 248 p.

15. Uspenskij, V. A., Radchenko O. A., Belyaeva L. S. et al. *Zadachi i metodologicheskie priemy bituminologicheskikh issledovanij* (Tasks and methodological techniques of bituminological research). Leningrad: Nedra, 1986, 223 p.

16. Basiuk V., Gromovoy T., Golovaty V., Glukhov A. Mechanizm of amino acid policondensation on silica and alumina surfaces. Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 1991, No. 20, pp. 483–498.

17. Carter P. W. Adsorption of amino acids-containing organic matter by calcite and quartz. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1978, V. 42, pp. 1239–1242.

18. Gelin F., Boogers I., Noordeloos A. A. M., Sinninghe Damste J. S., Riegman R., de Leeuw J. Resistant biomacromolecules in marine microalgae of the classes Eustigmatophyceae and Chlorophyceae: Geochemical implications. Org. Geochem., 1997, V. 26, No. 11/12, pp. 659–675.

19. Khaddor M., Ziyad M., Joffre J., Ambles A. Pyrolysis and characterization of the kerogen from the Moroccan Youssoufia rock phosphate. Chemical Geology, 2002, No. 186, pp. 17–30.

20. Koyano K., Takanohashi T., Saito I. Estimation of the extraction yield of coals by a simple analysis. Energy & Fuels, 2011, V. 25, pp. 2565–2571.

21. Lille, U., Heinmaa I., Pehk T. Molecular model of Estonian kukersite kerogen evaluated by ¹³C MAS NMR spectra. Fuel, 2003, No. 82, pp. 799–804.

22. Mongenot Th., Riboulleau A., Garcette-Lepecq A. et al. Occurrence of proteinaceous moieties in S- and O-rich Late Tithonian kerogen (Kashpir oil Shales, Russia). Organic Geochemistry, 2001, V. 32, pp. 199–203.

23. Nguyen R. T., Harvey H. R. Protein preservation during early diagenesis in marine waters and sediments. In: Stankiewicz B. A., van Bergen P. F., (Eds.), Nitrogen-containing Macromolecules in the Bio- and Geosphere. ACS Symposium Series 707, 1998, pp. 89–112.

24. Okuyama N., Komatsu N., Shigehisa T., Kaneko T., Tsuruya S. Hyper-coal process to produce the ash-less coal. Fuel Processing Technology, 2004, V. 85, pp. 947–967.

25. Orr W. L. Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils. Organic Geochemistry, 1986, V. 10, pp. 499–516.

26. Shui H., Zhou Y., Li H., Wang Z. Lei Z., Ren S., Pan C. Wang W. Thermal dissolution of Shenfu coal in different solvents. Fuel, 2013, V. 108, pp. 385–390.

27. Takanohashi T., Yanagida T., Iino M., Mainwaring D. E. Extraction and swelling of low-rank coals with various solvents at room temperature. Energy & Fuels, 1996, V. 10, pp. 1128–1132.

28. Takanohashi T., Shishido T., Kawashima H., Saito I. Characterisation of HyperCoals of various ranks. Fuel, 2008, V. 87, pp. 592–598.

29. Van de Meent D., Brown S. C., Philp R. P. Pyrolysis high resolution gas chromatography and pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry of kerogens and kerogen precursors. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1980, V. 44, pp. 999–1013.

Received / Поступила в редакцию 29.09.2021