

УДК 553.984

## Динамика термолиза битуминозного песчаника месторождения Баян-Эрхэт (Монголия)

Н. И. КОПЫЛОВ<sup>1</sup>, Ю. Д. КАМИНСКИЙ<sup>1</sup>, А. К. ГОЛОВКО<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: kolyubov@narod.ru

<sup>2</sup>Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, проспект Академический, 4, Томск 634021 (Россия)

(Поступила 11.01.13)

### Аннотация

Исследована динамика термолиза битуминозного песчаника месторождения Баян-Эрхэт (Монголия). Показано, что путем термолиза можно выделять битумную составляющую из данного сырья и получать ценные промпродукты для углехимии и производства моторного топлива.

**Ключевые слова:** битуминозный песчаник, термический анализ, термолиз, легкоплавкая фракция, возгоны, огарок

### ВВЕДЕНИЕ

В условиях интенсивной эксплуатации мировых запасов углеводородных топливных и энергетических ресурсов их истощение с каждым годом становится все более очевидным. В этой ситуации особую актуальность приобретает поиск альтернативных источников энергии в качестве дополнительного ресурса существующему энергетическому сырью. Такими источниками могут служить насыщенные битуминозные песчаники.

По данным, например [1], мировые запасы горючих сланцев и битуминозных песчаников оцениваются в 700–800 млрд т, что в 7–8 раз превышает все выявленные к настоящему времени мировые запасы нефти. Россия входит в число стран, обладающих значительными запасами этих природных ресурсов.

На территории Монголии также имеются запасы битуминозных песчаников [2], среди

которых наиболее хорошо в геологическом плане исследованы битуминозные песчаники месторождения Баян-Эрхэт.

По существующей классификации битуминозные песчаники месторождения Баян-Эрхэт можно отнести к эпигенетическому типу пластовых нефтяных песчаников [3, 4]. Связующую массу данного месторождения – битум песчаника – относят к асфальтам [5]. В работе [6] показано, что данный песчаник можно использовать в качестве компонента горячих плотных асфальтобетонов для различных дорожно-климатических зон без дополнительного введения в них нефтяного битума. Однако в соответствующих условиях битуминозные песчаники могут служить альтернативным источником углеводородного сырья [1, 5].

Цель данной работы – исследование термического разложения битуминозного песчаника месторождения Баян-Эрхэт.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проба песчаника представляла собой жирную на ощупь, твердую, плотно спрессованную вязкую массу черного цвета, которая поддается деформации и разделке с помощью шпателя и других подсобных инструментов. Изучение динамики термолиза проводили с использованием дериватографа модели МОМ-1000 системы Паулик-Паулик-Эрдей (МОМ, Венгрия). Навеску массой до 1.0 г помещали в специальный кварцевый тигель, нагревали до температур 950–1000 °С со скоростью примерно 10 и 5 °С/мин.

Определение агрегатного состояния продуктов термолиза осуществляли поэтапным нагревом навески пробы массой 40–60 г в вакуированной кварцевой трубе-ампуле с системой отсоса и улавливания легкоплавких фракций материала и продуктов возгонки. Ампулу с помещенной в нее пробой в кварцевой лодочке нагревали в муфельной печи. Для отделения легкоплавких составляющих материала ампулу в печи устанавливали в горизонтальном положении с наклоном в сторону холодного ее конца, выступающего из печи.

Опыты неоднократно повторяли с целью получения относительно достоверных и воспроизводимых результатов.

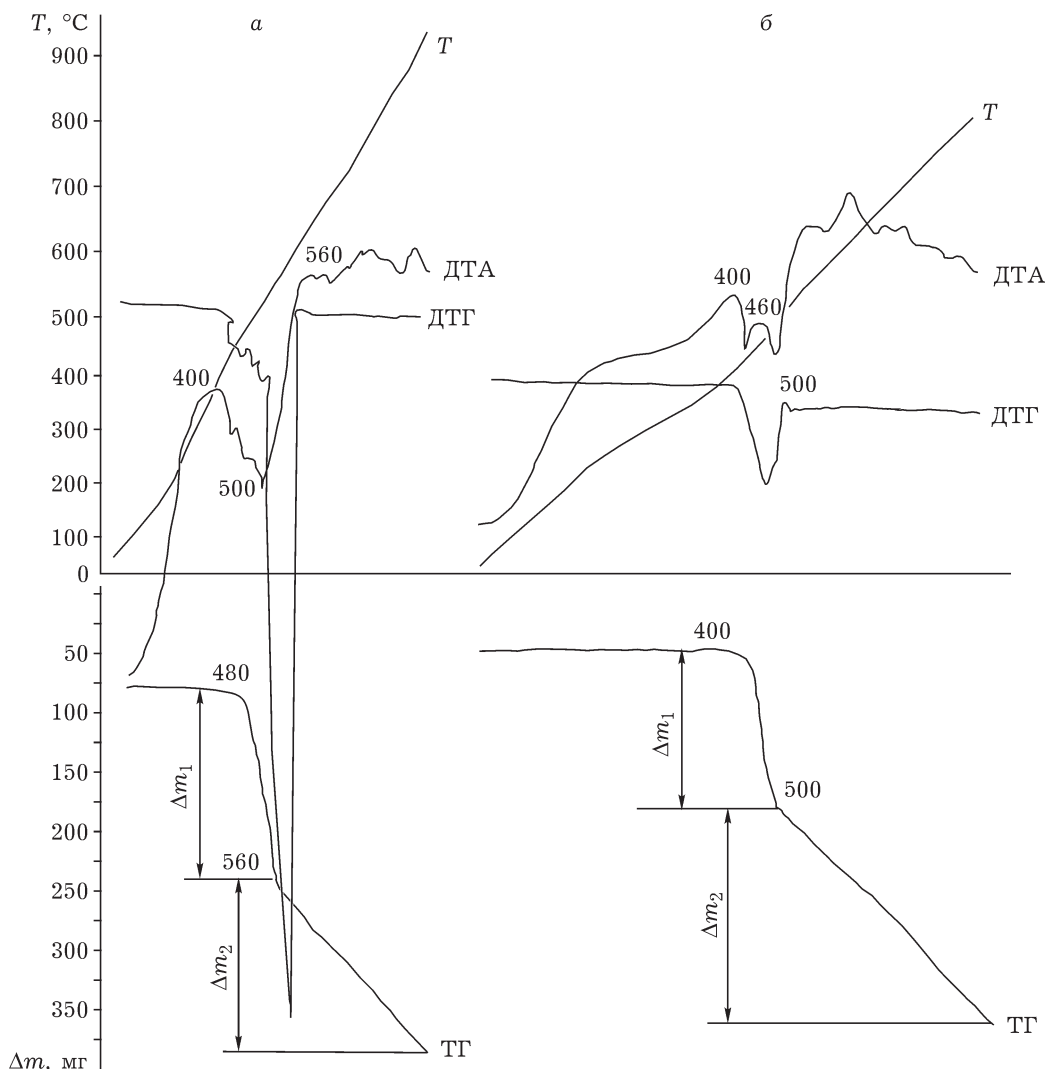


Рис. 1. ДТГА битуминозного песчаника в опытах при скорости нагрева 10 (а) и 5 °С/мин (б).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Дифференциальный термический и гравиметрический анализ*

Предварительный термический анализ показал, что при скорости нагрева примерно  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  в пробе в интервале температур  $400\text{--}480\text{ }^{\circ}\text{C}$  (см. рис. 1, а, кривая ДТА) происходит преобразование с поглощением тепла при неизменности массы. Далее на кривой изменения массы (ТГ) и дифференциальных кривых изменения массы (ДТГ) и температуры (ДТА) отмечается вначале плавный, переходящий во взрывной эндотермический процесс изменения состояния материала пробы с резкой убылью ее массы, который завершается в области температур  $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Затем на кривой ТГ отмечается монотонная убыль массы при нагреве пробы, а на кривой ДТА фиксируется ряд незначительных эндозффектов, по-видимому, соответствующих фазовым преобразованиям и разложению минеральной составляющей пробы. Убыль массы в интервале температур до  $560\text{ }^{\circ}\text{C}$  составила 8 мас.%, а общая потеря массы при нагреве пробы до температуры  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  достигла 14,6 %.

При проведении опытов со скоростью нагрева  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  (см. рис. 1, б) процессы плавления и возгонки протекают в спокойном режиме, без взрывного эффекта. Образование жидкой фазы, т. е. плавление битумной составляющей, по-видимому, происходит в режиме постепенного размягчения ее массы и перехода в жидкое состояние. На кривой ДТА это подтверждается наличием седловидного эндотермического прогиба в области температур  $200\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$  и отсутствием каких-либо термических эффектов на кривых ТГ и ДТГ полученной термограммы. Эндотермический эффект в области температур  $400\text{--}435\text{ }^{\circ}\text{C}$ , по-видимому, относится к реакции разложения полученной жидкой фазы, а эндотермический эффект при  $470\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$  – к завершающему процессу возгонки образовавшегося легкокипящего продукта. Как видно из хода кривой ДТА, эти два процесса происходят практически синхронно: с началом процесса разложения одновременно наблюдается вскипание образовавшегося продукта, отгонка которого завершается при  $470\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При последую-

щем подъеме температуры из материала монотонно удаляется остаточная угольная составляющая, что отмечается на кривой ТГ в интервале температур  $500\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### *Определение агрегатного состояния продуктов термолита*

По данным ДТГА проведен поэтапный нагрев материала до температур  $360$  и  $490\text{ }^{\circ}\text{C}$  в алундовом тигле (с крышкой из пенокорунда, обеспечивающей свободную диффузию газообразных продуктов термолита и ограничивающей доступ воздушной среды к пробе). В результате нагрева до  $360\text{--}370\text{ }^{\circ}\text{C}$  и последующего охлаждения материал пробы плотно спекается за счет расплавления и последующего затвердевания низкоплавкой составляющей битумной части песчаника. После нагрева до  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  и последующего охлаждения материал пробы представляет собой песчаную массу (особенно в верхней его части) и сравнительно легко удаляется из тигля до полной чистоты его стенок. При этом нижняя часть пробы имеет черный антрацитовый оттенок, а верхняя – цвет светло-коричневого песка (рис. 2).

Далее пробу исходного материала в кварцевой лодочке помещали в кварцевую ампулу с целью получения продуктов термолита: минеральной составляющей, легкоплавкой и возгоняющейся фракций битума. Во время нагрева из ампулы проводился постоянный отсос образующихся возгонов через систему улавливающих склянок с помощью водоструйного насоса.

Первоначально опыты проводили в следующем режиме: нагрев до температуры  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч, затем выдержка при этой температуре в течение 4 ч и последующее охлаждение до комнатной температуры (проба БП-3).

В результате получены огарок антрацитового цвета, легко разминаемый в сыпучую массу, и отогнанная маслянистая вязкая жидкость типа отработанного машинного масла. Последняя включала конденсат возгонов поглощательной склянки и более вязкую жидкость, которая стекала в холодный конец ампулы, выступающий из печи. Потеря твердой массы составила примерно 15 %. Необходимо отметить, что на стенке кварцевой трубы-ампулы в горячей зоне образуется чер-

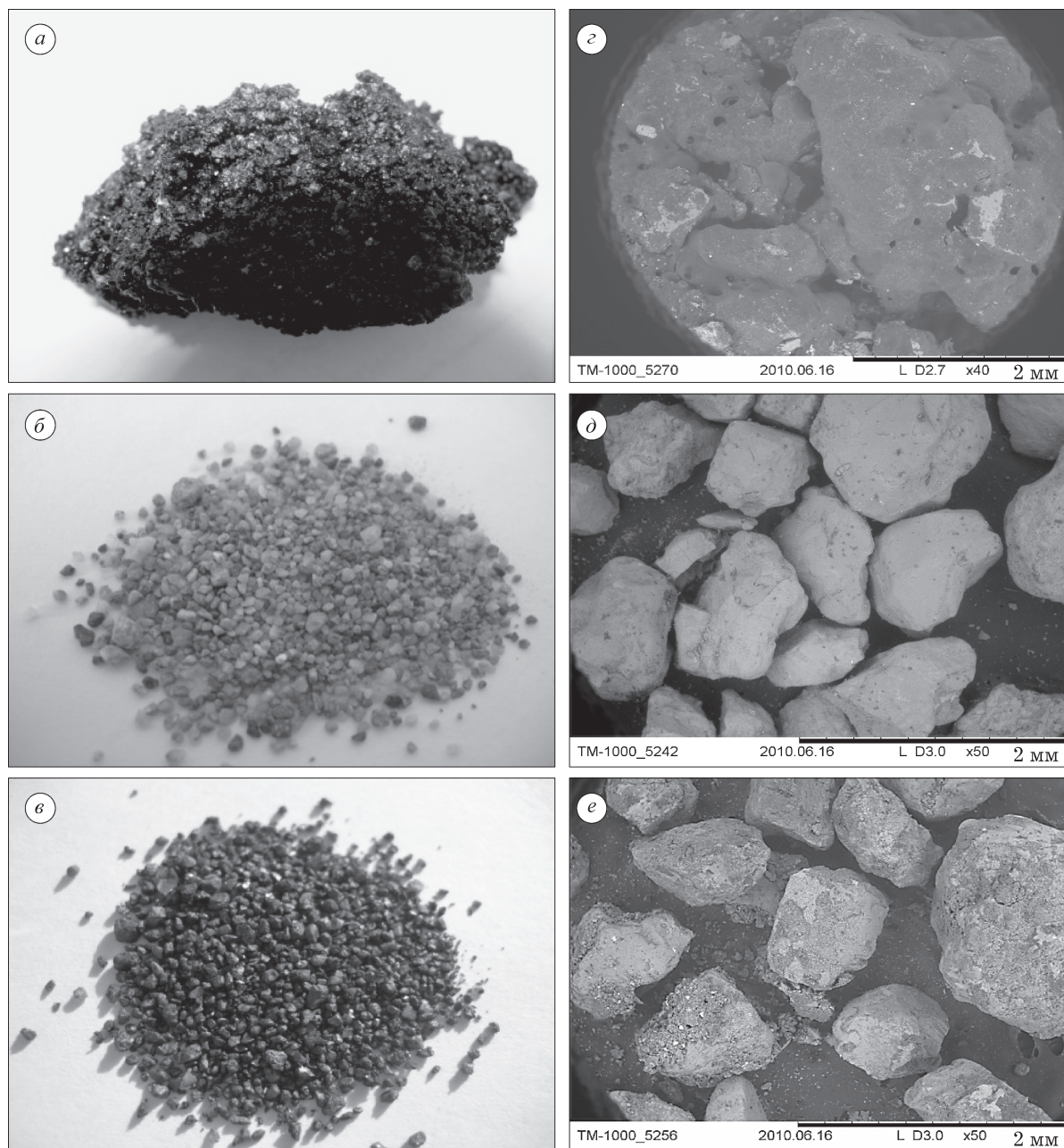


Рис. 2. Продукты термической обработки песчаника при температуре 500 °С: а, г – исходный песчаник (общий вид и бинокулярный снимок при 40-кратном увеличении соответственно); б – общий вид верхней части огарка; д – бинокулярный снимок при 50-кратном увеличении; в, е – то же для нижней части огарка.

ный налет – угольное “зеркало”, которое при нагреве в воздушной среде до 800–850 °С полностью выгорает. Кроме того, при нагреве проба вспучивается, а расплавленная фракция стекает по наклону из лодочки, поэтому часть материала оказывается вне лодочки. Этим можно объяснить появление жидкой фракции в холодной зоне ампулы (рис. 3).

В результате проведения серии опытов с поэтапным нагревом материала и регистрацией образующейся жидкой фракции, конденсата возгонов и изменения массы оставшегося твердого материала установлено, что при выдержке материала в интервале температур до 400 °С (проба БП-4) происходит плавление легкоплавкой битумной составляющей ис-

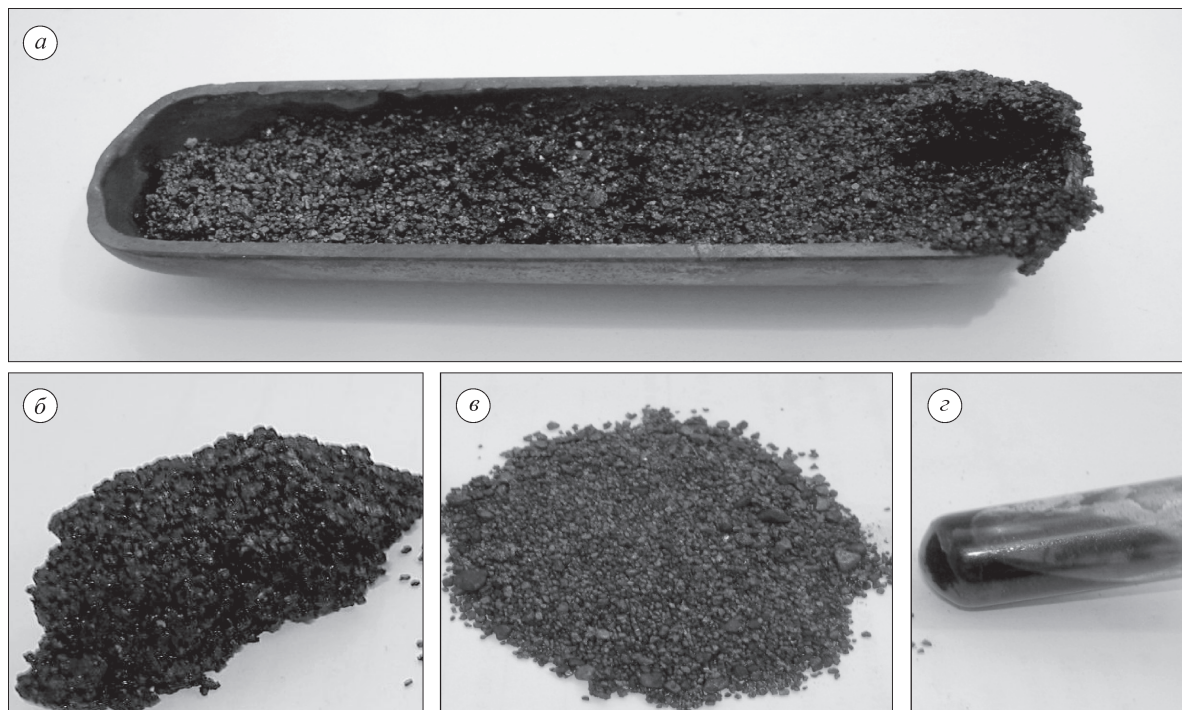


Рис. 3. Продукты термолиза: а – лодочка с огарком; б – спек огарка с остатками битумной составляющей, оказавшийся вне лодочки при стекании жидкой массы в холодную часть ампулы; в – сыпучая масса огарка из лодочки; г – конденсат возгонов.

ходного материала. Полученная в опытах фракция представляет собой жидкотекучую маслянистую жидкость при температурах 350–200 °С, а на грани твердения – вязкую, густую черную массу при температурах, близких к комнатной. Образующиеся при вскипании в интервале температур 420–600 °С возгоны представляют собой при комнатной температуре жидкость светло-желтого цвета (проба ПБ-6).

В опытах, где при температурах плавления битумного материала из опытной пробы удалялась жидкая составляющая, получить возгоны при последующем нагреве пробы до температур вплоть до 660 °С не удалось. Следовательно, возгонке подвергается фаза, которая при более низких температурах подвержена плавлению, а при температурах выше 400 °С начинает кипеть и возгоняется. По видимому, ее состав отличается от состава плавленной фазы, так как эта фаза имеет другой цвет и иную жидкотекучесть (температуру затвердевания). Возможно, при температурах возгонки жидкость разлагается на возгоняющуюся жидкость и твердую составляющую, которая оседает на твердую минераль-

ную часть исходного материала (огарка) и стенки ампулы (в последнем случае – в виде угольного “зеркала”).

Следует отметить, что температуры наблюдаемых процессов термолиза битуминозного песчаника, полученные при ДТГА и в опытах с отсосом, несколько разнятся, поскольку при ДТГА для диффузионного процесса возгонки условия более затруднительные по сравнению с опытами с отсосом возгонов. Это и определяет несколько завышенные температурные данные при ДТГА.

Выделенной из песчаника битумной части, составляющей 15–16 % от общего состава, присущи следующие характеристики [7]: средняя молекулярная масса – 578 а. е. м.; вещественный состав, мас. %: масла 36.76, смолы 56.30, асфальтены 5.94, твердые парафины 1.15; элементный состав, мас. %: С 85.26, Н 13.26, S 0.45, N 0.98, O 0.23; отношение Н/С – 1.83, протонодефицитность,  $Z = 2C - H = 6.84$ .

Проведенный ИКС-анализ жидких продуктов термолиза показал, что в их ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения алкановых, циклоалкановых и ароматических структур. Низкая интенсивность полос погло-

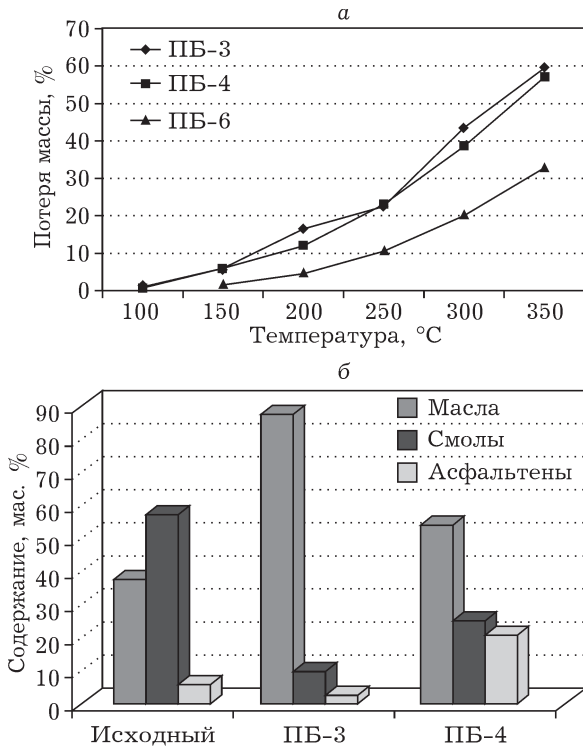


Рис. 4. Свойства (а) и состав (б) продуктов термоллиза песчаника. Температура процесса, °C: 550 (ПБ-3), 350–400 (ПБ-4), 600 (ПБ-6).

щения функциональных групп гетероорганических соединений в колебательных спектрах нефтей, по-видимому, обусловлена подчиненной концентрацией в них азот-, серо- и кислородсодержащих компонентов.

Вещественный состав продуктов термоллиза песчаника и их поведение при нагреве значительно отличаются от состава и поведения исходной битумной составляющей песчаника (рис. 4).

Так, если для исходной битумной составляющей начало изменения массы при нагреве отмечается лишь при температурах не менее 450–480 °C, то продукты термоллиза (см. рис. 4, а) начинают терять массу уже при температурах нагрева от 100 °C и выше, достигая потери массы до 60 % при 350 °C (при температурах термоллиза песчаника 400–550 °C), или от 150 °C и выше, достигая потери массы примерно 30 % при 350 °C (при температурах термоллиза песчаника от 600 °C и выше).

Вещественный состав продуктов термоллиза песчаника также отличается от состава образца связующей, выделенной из песчаника (см. рис. 4, б), и определяется температу-

рами термоллиза. Так, при температурах до 400 °C (проба ПБ-4) примерно в два раза уменьшается содержание смолы, в 1.4 раза возрастает содержание масел и почти в пять раз – асфальтенов. При более высоких температурах термоллиза (от 550 °C и выше, проба ПБ-3) концентрация масел в продукте термоллиза возрастает до ~85 % (увеличение в 2.3 раза) при резком сокращении содержания смол и асфальтенов (до нескольких процентов).

Это может свидетельствовать о том, что при термоллизе песчаника наряду с отгонкой компонентов битумной фракции в материале происходят химические взаимодействия с образованием на основе масел новой гомогенной фазы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование процесса термоллиза битуминозного песчаника месторождения Баян-Эрхэт (Монголия) показало, что при нагреве в области температур 200–400 °C происходит сначала постепенное размягчение, а затем разжижение битумной составляющей материала. При температурах 400 °C и выше начинается разложение битумного расплава, образуется легкокипящая фаза. При этом происходит образование тонкодисперсного твердого углерода, который тонким налетом осаждается на горячей поверхности кварцевой рабочей ампулы и минерального огарка песчаника. Образующаяся легкокипящая фаза в интервале температур 460–500 °C подвергается возгонке и конденсируется в ловушке в виде маслянистой жидкости желтоватого цвета. Последующий нагрев обеспечивает удаление из материала остаточной битумной составляющей и получение сыпучего огарка графитовой окраски. По данным исследования, содержание битумной составляющей данного сырья составляет примерно 15 %. Ее вещественный состав при термоллизе существенно изменяется. С повышением температуры термоллиза в составе жидких продуктов в 1.4–2.3 раза возрастает содержание масел и снижается содержание смол по сравнению с исходным составом битума. С повышением температуры термоллиза до 400 °C также отмечается увеличение концентрации асфальтенов в расплаве. Однако при дальнейшем нагре-

ве (до 550–600 °С) их содержание, аналогично содержанию смол, резко падает при резком росте концентрации масел. По-видимому, в данном случае под воздействием подводимого тепла имеет место химическое разложение компонентов жидкости и образование новых продуктов реакций, что согласуется с данными термического анализа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Пател С. // Нефтегазовые технологии. 2007. № 6. С. 87–93.
- 2 Болормаа Х., Энхогс О., Чимид Н. // Исследование горючих ископаемых из бассейнов центральной части Монголии: отчет. Улан-Батор, 1997. С. 107–110.
- 3 Горная энциклопедия. Т. 4. М.: Сов. энциклопедия, 1989. С. 86.
- 4 Краткая химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Сов. энциклопедия, 1961. С. 438–441.
- 5 Туяа М., Хулан Б., Головка А. К., Хонгорзул Б., Бат-Эрдэнэ Э., Жаданба Д. // Нефти, природные битумы, горючие сланцы, бурые угли Монголии и способы их переработки: Сб. материалов по ИП № 50 СО РАН и АН Монголии. Улан-Батор, 2010. С. 25.
- 6 Кривонос О. И., Галдина В. Д., Плаксин Г. В., Туяа М. // Нефти, природные битумы, горючие сланцы, бурые угли Монголии и способы их переработки: Сб. материалов по ИП № 50 СО РАН и АН Монголии. Улан-Батор, 2010. С. 35–40.
- 7 Кривцев Г. Б., Головка А. К. // Нефти, природные битумы, горючие сланцы, бурые угли Монголии и способы их переработки: Сб. материалов по ИП № 50 СО РАН и АН Монголии. Улан-Батор, 2010. С. 60–64.