

М. Б. ГРИНЧАК, И. Р. КИРЬЯНЕН, К. Э. УРОВ,
А. И. СУМБЕРГ

ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ИЗ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ОТ СОСТАВА ИХ КЕРОГЕНА И МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ

В работе [1] в результате графической обработки данных по горючим сланцам семи месторождений установлена эмпирическая зависимость выхода смолы полукоксования от состава сланца

$$C_M = 100 H / (O + S + N) + 0,25K + 0,45S,$$

где C_M — выход смолы на кероген, %; H, O, S, N — содержание соответствующих элементов в керогене, %; K — суммарное содержание CaO и MgO в сланце, %.

Эта зависимость характеризует влияние на выход смолы карбонатов, содержащихся в сланцах, как положительное, что, однако, трудно поддается объяснению, поскольку в опытах как с природными образцами горючих сланцев [2], так и с модельными смесями [3] четко прослеживается неблагоприятное воздействие карбонатов на смолообразование.

На ЭВМ ЕС 1022 по соответствующей программе были обработаны данные о сланцах 42 месторождений и проявлений и по результатам найдено уравнение регрессии*:

$$T^0 = 23,4(\pm 14,2) H^0 / (O^0 + S^0 + N^0) + 0,33(\pm 0,27)K + 23,3, \quad (1)$$

$$r_1 = 0,55, r_2 = 0,48, r_{\text{общ}} = 0,63,$$

где T^0 — выход смолы полукоксования на кероген, %; H^0, O^0, S^0, N^0 — содержание соответствующих элементов в керогене, %; $K = (CaO + MgO)^A A^d / 100$ — суммарное содержание окислов кальция и магния на сухой сланец, %; $(CaO + MgO)^A$ — их содержание в золе, A^d — зольность в пересчете на сухой сланец; r — коэффициент корреляции.

С содержанием серы в керогене выход смолы практически не связан ($r = 0,11$). В целом, однако, полученная зависимость подобна приведенной в [1]; при этом между выходом смолы полукоксования и суммарным содержанием окислов кальция и магния также имеет место положительная корреляция.

* Поскольку истинный вид зависимости неизвестен, для ее характеристики в первом приближении здесь и далее также исходили из линейной функции; доверительные интервалы коэффициентов регрессии заданы с 95 %-ной вероятностью.

Уравнения парных зависимостей выхода смолы от принятых факторов следующие:

$$T^0 = 25,5(\pm 12,8) H^0 / (O^0 + S^0 + N^0) + 26,1, \quad (2)$$

$r = 0,45$

(данные по 63 сланцам)*

и

$$T^0 = 0,40(\pm 0,41) K + 34,8, \quad (3)$$

$r = 0,26$

(данные по 53 сланцам).

Формула, характеризующая взаимную зависимость этих факторов, имеет вид

$$H^0 / (O^0 + S^0 + N^0) = 0,011(\pm 0,008) K + 0,40, \quad (4)$$

$r = 0,38$

(данные по 45 сланцам).

Из полученных уравнений следует, что связь элементного состава керогена с составом минеральной части сланца (уравнение (4)) сильнее, чем связь выхода смолы с этим же показателем (уравнение (3)). Поэтому, с позиций математической статистики, постановка задачи в виде (1) некорректна и полученный результат недостоверен. Вероятно, что на выход смолы благоприятно влияет не само присутствие карбонатов, а приуроченность к карбонатным породам керогена, характеризующегося повышенным смоляным потенциалом. Ясно, что специфическая обстановка осадконакопления, способствовавшая отложению большого количества карбонатного минерального материала, не могла не влиять и на характер аккумуляровавшегося органического вещества и, следовательно, определяла особенности его состава.

Охарактеризуем подробнее зависимость выхода смолы полукоксования от состава керогена и минеральной части сланца путем введения других факторов, характеризующих эти показатели.

Так, приняв, как и в работе [1], что выход смолы определяется, в первую очередь, водородом керогена, рассмотрим, кроме весового соотношения водорода и гетероатомов (выражение (2)), влияние абсолютного количества водорода в керогене H^0 , величины атомного отношения $(H/C)_{ат}$ и содержания так наз. «свободного» водорода $(H^0 - O^0/8)$ на выход смолы:

$$T^0 = 7,18(\pm 2,02) H^0 - 22,9, \quad (5)$$

$r = 0,65$

(данные по 72 сланцам),

$$T^0 = 22,7(\pm 14,8) (H/C)_{ат} + 4,0, \quad (6)$$

$r = 0,34$

(данные по 73 сланцам),

$$T^0 = 4,77(\pm 1,68) (H^0 - O^0/8) + 8,1, \quad (7)$$

$r = 0,62$

(данные по 55 сланцам).

Судя по величине коэффициентов корреляции в уравнениях (2), (5) — (7), наиболее тесно с выходом смолы связано абсолютное коли-

* В исходный массив в каждом конкретном случае включали максимально возможное количество данных. Всего были использованы данные по сланцам и сланцеподобным породам 96 месторождений и проявлений, однако далеко не всегда по каждому сланцу имелись все необходимые сведения.

чество водорода в керогене, что и было принято в дальнейшем за основной критерий.

В то же время содержание водорода в керогене в известной мере связано с содержанием в сланце карбонатов:

$$H^0 = 0,042(\pm 0,039)K + 8,23, \quad (8)$$

$$r = 0,30$$

(данные по 49 сланцам),

то есть состав минеральной части сланца действительно влияет на химический состав керогена.

Ненамного хуже выход смолы полукоксования характеризует содержание «свободного» водорода в керогене (уравнение (7)). В целом же роль кислорода в образовании смолы нельзя считать только отрицательной, так как существенная доля его переходит при термической деструкции керогена в смолу (кислородсодержащие соединения составляют 2/3 смолы полукоксования кукурсита). На основании данных по 76 сланцам была получена следующая зависимость выхода смолы от элементного состава керогена:

$$T^0 = 4,93(\pm 3,49)C^0 + 9,91(\pm 3,81)H^0 + 4,30(\pm 3,47)(O^0 + S^0) - 476, \quad (9)$$

$$r_1 = 0,51, r_2 = 0,66, r_3 = 0,55, r_{\text{общ}} = 0,74.$$

В порядке уточнения воздействия карбонатов на выход смолы, кроме их абсолютного содержания в сланце, охарактеризованного в уравнениях (1) и (3) суммарным содержанием окислов кальция и магния в сланце, рассмотрим влияние степени карбонатности минеральных веществ сланца (K_1). Выразим ее через отношение содержания в золе окиси кальция, найденного по содержанию в сланце углекислоты карбонатов, к остальной части золы:

$$K_1 = 56/44(CO_2)_M^d / [A^d - 56/44(CO_2)_M^d]. \quad (10)$$

Соответствующее уравнение регрессии

$$T^0 = 24,4(\pm 13,0)K_1 + 31,8, \quad (11)$$

$$r = 0,40$$

(данные по 74 сланцам)

свидетельствует о том, что связь между выходом смолы и степенью карбонатности сланца более тесная, чем связь с абсолютным содержанием карбонатов (уравнение (3)).

Таким образом, из рассмотренных факторов элементный состав керогена в аспекте смолообразования наилучшим образом характеризует содержание водорода и «свободного» водорода, а минеральную часть — степень ее карбонатности.

Проверим взаимосвязанность этих факторов:

$$H^0 = 0,31(\pm 1,61)K_1 + 8,38, \quad (12)$$

$$r = 0,047$$

(данные по 71 сланцу),

$$(H^0 - O^0/8) = 2,39(\pm 2,54)K_1 + 6,28, \quad (13)$$

$$r = 0,25$$

(данные по 54 сланцам).

Следовательно, между абсолютным содержанием водорода в керогене и степенью карбонатности минеральной части (выражение (12))

корреляции нет, и поэтому правомерно определить зависимость выхода смолы от этих двух факторов:

$$T^0 = 5,83(\pm 1,62)H^0 + 31,2(\pm 11,6)K_1 - 18,4 \quad (14)$$

$r_1 = 0,63$, $r_2 = 0,50$, $r_{\text{общ}} = 0,77$
(данные по 66 сланцам).

Связь выхода смолы со степенью карбонатности сланца, как и в [1] с содержанием в нем карбонатов, положительная. Это, очевидно, объясняется более выраженной способностью алюмосиликатов подавлять смолообразование по сравнению с карбонатами в обычных для горючих сланцев пределах содержания органического и минерального веществ [3, 4], но отнюдь не свидетельствует о благоприятном влиянии самих карбонатов на формирование смолы.

Относительно невысокий общий коэффициент корреляции в уравнении (14), по-видимому, обусловлен не только и даже не столько большим разнообразием сланцев и ограниченной величиной массивов исходных данных, сколько наличием ряда неучтенных связей между показателями состава и свойствами сланцев. Выход смолы полукоксования зависит не только от химического состава керогена и минеральных веществ сланца, но и, как показано, например, в [3, 4], в значительной мере определяется содержанием органического вещества в сланце. Действительно,

$$T^0 = 0,32(\pm 0,17)(OM)^d + 27,5, \quad (15)$$

$r = 0,39$

(данные по 82 сланцам),

где $(OM)^d$ — содержание условной органической массы $[100 - A^d - (CO_2)_M^d]$ в сланце, %.

Следовательно, если из чистого керогена «среднего» сланца выход смолы полукоксования составит 59,5 %, то при 20 %-ном содержании в сырье керогена выход смолы в расчете на него будет лишь около 34 %, то есть количественное соотношение органических и минеральных компонентов сланца влияет на выход смолы полукоксования не меньше, чем их химический состав.

Выводы

1. Статистический анализ данных по горючим сланцам большей части известных месторождений и проявлений показал, что выход смолы полукоксования в расчете на кероген определяется составом органической и минеральной части сланца, в первую очередь содержанием водорода в керогене и степенью карбонатности минеральной матрицы сланца. Выведено соответствующее уравнение регрессии.
2. Выход смолы полукоксования в расчете на кероген существенно зависит и от содержания органического вещества в сланце.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидорович Я. И. К вопросу о взаимодействии керогена и минерального вещества горючих сланцев // Горючие сланцы. 1984. Т. 1. № 2. С. 171—174.
2. Лукьянова З. К., Мартинович К. Б., Волчек Т. М., Рудый Р. М. Термическое разложение горючих сланцев БССР // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1982. № 5. С. 106—109.
3. Уров К. Э., Высоцкая В. В. Влияние карбонатной породы на выход и состав продуктов полукоксования диктионемового сланца // Горючие сланцы. 1985. Т. 2. № 2. С. 170—180.
4. Высоцкая В. В., Уров К. Э. Влияние минеральной части диктионемового сланца на выход и состав продуктов его термического разложения // Изв. АН ЭССР. Хим. 1983. Т. 32. № 4. С. 246—251.

Поступила в редакцию
19. 03. 1987

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

M. B. GRINCHAK, I. R. KIRJANEN, K. E. UROV, A. I. SUMBERG

DEPENDENCE OF SEMICOKING OIL YIELD ON THE COMPOSITION OF KEROGEN AND MINERAL MATTER OF OIL SHALES

Statistical analysis of data about oil shales from the major deposits demonstrated that semicoking oil yield on kerogen is determined by the organic and mineral composition of oil shale, first of all by the hydrogen content of kerogen and that of carbonate in mineral matter:

$$T^0 = 5,8 H^0 + 39,7(CO_2)_M^d / [A^d - 1,3(CO_2)_M^d] - 18,4$$

where T^0 — semicoking oil yield on kerogen, %;

H^0 — hydrogen content of kerogen, %;

$(CO_2)_M^d$ — carbon dioxide content of carbonates on raw shale, %;

A^d — ash content on raw shale, %.

It was shown that in addition to the organic and mineral composition of oil shales also their kerogen content influences considerably semicoking oil yield.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry
Tallinn