

<https://doi.org/10.3176/oil.1992.2.03>

УДК 553.983.002.61

К. Э. УРОВ, А. И. СУМБЕРГ, Х. Я. ТАМВЕЛИУС

**КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ СВЯЗИ МЕЖДУ ПОКАЗАТЕЛЯМИ СОСТАВА И СВОЙСТВ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ И ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМОЛИЗА
2. ВЫХОД ПРОДУКТОВ ПОЛУКОКСОВАНИЯ**

K. UROV, A. SUMBERG, H. TAMVELIUS

**CORRELATIONS BETWEEN THE INDICES OF COMPOSITION AND PROPERTIES OF OIL SHALES AND THEIR THERMAL DECOMPOSITION PRODUCTS
2. THE YIELD OF SEMICOKING PRODUCTS**

В предыдущем сообщении [1] были рассмотрены взаимосвязи между отдельными компонентами горючих сланцев, ниже, опираясь на тот же массив исходных данных [2], приводятся данные о зависимости выхода продуктов полукоксования от вещественного состава сланцев.

Принятые обозначения (в дополнение к приведенным в [1]):

T^d , W^d , sK^d , G^d — выход соответственно смолы полукоксования, пирогенетической воды, полукокса и газообразных продуктов на сухой сланец;
 T^o , W^o , sK^o , G^o — то же в расчете на кероген.

Из охарактеризованных в табл. 2.1 зависимостей существенный интерес представляет связь между выходом смолы полукоксования в расчете на кероген и содержанием последнего в сланце. Корреляция между этими показателями положительная ($P > 0,95$):

$$T^o = 0,20 (OM)^d + 29,72 \quad (n = 96; R = 0,243; s = 14,47). \quad (2.1)$$

Если в качестве фактора принять не содержание керогена в сланце, а соотношение минеральных компонентов и органического вещества (ОВ), то связь с выходом смолы на кероген оказывается более слабой:

$$T^o = -1,01 \left[\frac{100 - (OM)^d}{(OM)^d} \right] + 39,13 \quad (2.2)$$

$$(n = 96; R = 0,143; s = 14,47; P > 0,80).$$

Однако, если в уравнение ввести также логарифмический член, то коэффициент корреляции заметно возрастает даже по сравнению с ур. (2.1):

$$T^o = 1,89 \left[\frac{100 - (OM)^d}{(OM)^d} \right] - 18,04 \lg \left[\frac{100 - (OM)^d}{(OM)^d} \right] + 36,65 \quad (2.3)$$

$$(n = 96; R = 0,306; s = 14,28; P > 0,99).$$

Полагаем, что зависимость (2.3) можно рассматривать как указание на особенности механизма влияния минеральных компонентов сланцев на выход смолы полукоксования; подробнее этот вопрос будет обсужден в другой работе.

Хотя с зольностью сланца выход смолы на кероген связан обратной зависимостью:

$$T^o = -0,32 A^d + 55,64 \quad (n = 96; R = -0,359; s = 13,92), \quad (2.4)$$

с содержанием карбонатов корреляция положительная:

$$T^o = 0,54 (CO_2)_M^d + 32,36 \quad (n = 94; R = 0,251; s = 14,43); \quad (2.5)$$

$$T^o = 0,26 CaO + 35,23 \quad (n = 61; R = 0,281; s = 13,72); \quad (2.6)$$

$$T^o = 2,32 MgO + 32,99 \quad (n = 59; R = 0,322; s = 13,61). \quad (2.7)$$

Это, однако, не должно рассматриваться как свидетельство о положительном влиянии карбонатов на смолообразование в процессе термоллиза (нами экспериментально доказано, что оно отрицательное), а как указание на то, что в условиях интенсивного отложения карбонатов в бассейне сланцеобразования формируется кероген с повышенным смоляным потенциалом. Действительно (ур. (1.29)—(1.31) [1]), содержание в керогене кислорода, неблагоприятно влияющего на смолообразование, отрицательно коррелирует с карбонатностью сланца.

Зависимость выхода пирогенетической воды на кероген от содержания последнего в сланце обратная (по-видимому, из-за меньшего развития вторичных реакций на поверхности твердого остатка, приводящих к образованию дополнительного количества воды, вследствие небольшого количества полукокса):

$$W^o = -0,13 (OM)^d + 16,52 \quad (n = 86; R = -0,359; s = 6,00), \quad (2.8)$$

хотя из предыдущего (ур. (1.32) [1]) понятна положительная связь между выходом пирогенетической воды на кероген и аналитической влажностью топлива

$$W^o = 0,73 W^a + 10,61 \quad (n = 57; R = 0,26; s = 6,63) \quad (2.9)$$

— высокая равновесная влажность характерна для сланцев, кероген которых обогащен кислородом и которые вследствие этого продуцируют при термическом разложении значительное количество воды разложения.

Учитывая ассоциированность карбонатов и керогенов повышенного смоляного потенциала (ур. (2.5)—(2.7)), закономерно, что выход полукокса на кероген коррелирует с карбонатами отрицательно:

$$sK^o = -0,51 (CO_2)_M^d + 38,86 \quad (n = 80; R = -0,246; s = 14,34). \quad (2.10)$$

Что касается выхода газа полукоксования на кероген, то с содержанием последнего в сланце он достоверно не коррелирует (табл. 2.1). Выход газа, однако, связан с сернистостью сланца:

$$G^o = 1,30 S_i^d + 14,22 \quad (n = 72; R = 0,320; s = 8,20). \quad (2.11)$$

Следует отметить, что сульфатная сера сланца отрицательно связана с выходом смолы на кероген:

$$T^o = -23,89 S_{SO_4}^d + 47,36 \quad (n = 20; R = -0,571; s = 14,42). \quad (2.12)$$

Таблица 2.1. Коэффициенты корреляции между данными о выходе продуктов полукоксования из горючих сланцев и показателями состава исходных сланцев

Table 2.1. Correlation coefficients between the indices of oil shales and data on the yield of semicoking products from shales

	T^d	W^d	sK^d	G^d	T^o	W^o	sK^o	G^o
W^a	0,09	0,63**	-0,23	0,16	-0,20	0,26*	0,21	-0,21
A^d	-0,82**	-0,39**	0,87**	-0,71**	-0,36**	0,41**	0,26	-0,04
$(CO_2)_M^d$	-0,10	-0,22*	0,20	-0,17	0,25*	-0,07	-0,25*	-0,04
$(OM)^d$	0,83**	0,46**	-0,91**	0,74**	0,24*	-0,36**	-0,15	0,02
S_t^d	0,07	0,18	-0,16	0,29**	-0,07	0,05	-0,10	0,32**
S_s^d	0,19	0,26	-0,11	0,14	-0,17	0,02	0,24	0,08
$S_{SO_4}^d$	-0,13	0,25	-0,07	-0,03	-0,57**	0,30	0,54*	-0,13
C^o	0,37**	-0,30**	-0,26*	0,04	0,56**	-0,37**	-0,27*	-0,18
H^o	0,36**	-0,24*	-0,23	-0,08	0,65**	-0,21	-0,45**	-0,28**
S^o	-0,10	0,14	0,07	-0,03	-0,08	0,13	-0,06	0,16
N^o	-0,40**	0,01	0,35**	-0,13	-0,34**	0,33**	0,18	0,21
O^o	-0,35**	0,42**	0,24	-0,05	-0,61**	0,40**	0,42**	0,06
$(H/C)^o$	0,11	-0,06	-0,06	-0,13	0,29**	0,04	-0,29*	-0,19
SiO_2	0,06	0,02	-0,04	0,03	-0,23	-0,04	0,22	0,06
Al_2O_3	0,11	0,14	-0,08	-0,08	-0,07	0,10	0,05	-0,11
Fe_2O_3	0,14	0,48**	-0,32**	0,29*	-0,07	0,25	-0,17	0,18
CaO	-0,04	-0,13	0,05	-0,02	0,23*	-0,10	-0,23	-0,08
MgO	-0,03	-0,21	0,11	-0,14	0,32*	-0,16	-0,26	0,03
SO_3	-0,04	0,33*	-0,06	0,08	0,05	0,36*	-0,21	-0,06
$K_2O + Na_2O$	-0,08	-0,16	-0,01	0,24	-0,18	-0,18	-0,01	0,41

Примечание. Коэффициенты корреляции, превышающие критические значения при уровне доверительной вероятности $P = 0,90$, набраны курсивом, при $P = 0,95$ отмечены также звездочкой, при $P = 0,99$ — двумя звездочками.

Correlation coefficients exceeding the critical values at the confidence probability $P = 0,90$ are in italics, those at $P = 0,95$ are designated with an asterisk and those with $P = 0,99$ with two asterisks.

Эта на первый взгляд не совсем понятная зависимость обретает смысл, если учесть, что с возрастанием содержания сульфатов в сланце содержание водорода в керогене и атомное отношение H/C уменьшаются, а содержание кислорода — возрастает (табл. 1.1 [1]), т. е. с сульфатами ассоциируется заметно окисленный кероген с низким смоляным потенциалом.

На самом деле, элементный состав керогена оказывает существенное влияние на выход продуктов полукоксования. Здесь вполне закономерна положительная корреляция между выходом смолы и содержанием в керогене водорода:

$$T^o = 6,80 H^o - 19,93 \quad (n = 83; R = 0,651; s = 10,77). \quad (2.13)$$

Выход смолы на кероген явно связан также с содержанием в нем так наз. «свободного» водорода:

$$T^o = 5,21 (H^o - O^o/8 + 3,48) \quad (n = 61; R = 0,702; s = 10,24; P > 0,99) \quad (2.14)$$

(с абсолютным содержанием кислорода в керогене выход смолы также коррелирует отрицательно) и с величиной атомного отношения водорода к углероду:

$$T^o = 18,98 (H/C)^o + 9,52 \quad (n = 83; R = 0,295; s = 13,52; P > 0,99). \quad (2.15)$$

В последнем случае немного лучшее приближение дают уравнения вида

$$T^{\circ} = -45,45/(H/C)^{\circ} + 69,08 \quad (n = 83; R = 0,339; s = 13,35; \quad (2.16)$$

$$T^{\circ} = 69,35 \lg (H/C)^{\circ} + 26,18 \quad (n = 83; R = 0,319; s = 13,45). \quad (2.17)$$

Ранее было показано, что обогащению керогенов азотом сопутствует пониженное содержание ОВ в сланце и водорода в керогене (ур. (1.20)—(1.23) [1]). Поэтому неудивительно, что

$$T^{\circ} = -6,52 N^{\circ} + 48,88 \quad (n = 74; R = -0,343; s = 13,67). \quad (2.18)$$

Сера сказывается на выходе смолы в меньшей мере.

Несколько неожиданно, что с возрастанием содержания углерода в керогене выход полукоккса не повышается, как этого можно было бы ожидать исходя из общих соображений:

$$sK^{\circ} = -0,53 C^{\circ} + 70,47 \quad (n = 69; R = -0,268; s = 13,48), \quad (2.19)$$

а положительная корреляция, наоборот, имеет место с выходом смолы:

$$T^{\circ} = 1,11 C^{\circ} - 39,84 \quad (n = 83; R = 0,564; s = 11,72). \quad (2.20)$$

Это, однако, станет более понятным, если учесть, что содержание углерода и водорода в керогене в свою очередь между собой связаны (табл. 1.3 [1]), т. е. кероген, богатый водородом и вследствие этого продуцирующий при термическом разложении много смолы и мало полукоккса, обычно содержит также повышенное количество углерода.

Оказывается, что выход полукоккса из керогена определяется в основном содержанием в нем кислорода:

$$sK^{\circ} = 0,84 O^{\circ} + 20,50 \quad (n = 50; R = 0,417; s = 12,74). \quad (2.21)$$

Интересно еще отметить, что выход газообразных продуктов термолитиза на кероген имеет тенденцию к снижению по мере возрастания содержания водорода в ОВ сланца:

$$G^{\circ} = -1,67 H^{\circ} + 31,75 \quad (n = 70; R = -0,276; s = 8,32) \quad (2.22)$$

и практически не связан с содержанием в керогене кислорода; богатые же азотом керогены характеризуются повышенной способностью к газообразованию:

$$G^{\circ} = 2,40 N^{\circ} + 13,64 \quad (n = 63; R = 0,213; s = 8,51). \quad (2.23)$$

До сих пор нет достаточной ясности в вопросе о степени участия битумоидов сланцев в формировании смолы полукоксования. Поскольку в данном случае мы имеем дело с растворимыми и относительно летучими органическими соединениями, можно было бы ожидать высокого выхода из них перегоняющихся продуктов. Однако, статистический анализ показывает, что между выходами битумоида и смолы полукоксования на ОВ сланца имеется даже слабая отрицательная связь (табл. 2.2). По нашему мнению, это не должно рассматриваться как свидетельство о неучастии битумоида в формировании смолы, а как указание на связь между обогащенностью органической части сланца битумоидом и пониженной способностью нераство-

Таблица 2.2. Коэффициенты корреляции между данными о выходе продуктов полукоксования из сланцев и показателями их битумоидов

Table 2.2. Correlation coefficients between the indices of bitumens and data on the yield of semicoking products from oil shales

	T^d	W^d	sK^d	G^d	T^o	W^o	sK^o	G^o
B^d	0,25	0,26	-0,30*	0,37*	0,01	-0,03	-0,04	0,14
B^o	-0,26	-0,06	0,26	-0,15	-0,20	0,21	0,16	0,01
C^B	0,00	-0,46**	0,12	-0,14	0,10	-0,13	0,13	-0,27
H^B	0,40**	-0,12	-0,34	0,15	0,64**	-0,13	-0,50**	-0,17
S^B	-0,16	0,47*	0,07	-0,02	-0,27	0,05	0,32	0,10
N^B	-0,30	0,27	0,25	-0,12	-0,29	0,49**	-0,08	0,28
O^B	-0,01	0,41	-0,11	0,16	-0,30	0,18	-0,06	0,47
$(H/C)^B$	0,46**	0,10	-0,45*	0,24	0,68**	-0,07	-0,65**	-0,05
Al^B	0,05	0,03	0,00	-0,07	0,02	0,19	-0,10	0,04
Ar^B	-0,12	-0,15	0,19	-0,24	-0,10	0,08	0,05	-0,02
Het^B	0,08	0,07	-0,13	0,18	0,07	-0,12	-0,01	-0,01
Ac^B	0,03	0,37	-0,15	0,14	-0,44*	0,00	0,44	-0,06

См. примечание к табл. 2.1.

See the note in Table 2.1.

римой части ОВ к смолообразованию: нефтяной потенциал керогена уже частично реализовался, и оставшееся нерастворимое ОВ имеет меньшие возможности к генерации смолы.

В то же время возрастанию содержания в битумоиде водорода сопутствует повышение выхода смолы полукоксования:

$$T^o = 7,67 H^B - 39,56 \quad (n = 36; R = 0,640; s = 12,35); \quad (2.24)$$

$$T^o = 61,05 (H/C)^B - 59,62 \quad (n = 36; R = 0,683; s = 11,75). \quad (2.25)$$

Это закономерно, если учесть тесную связь элементного состава битумоида с составом керогена (ур. (1.38)–(1.41) [1]), в том числе и по определяющему смоляной потенциал ОВ сланца водорода.

Статистический анализ показал также, что повышенное содержание в сланце таких рассеянных элементов как V, Mo, Ni, Cr, Co, Cu и Pb (что тоже характеризует тип сланца) сопровождается снижением выхода смолы полукоксования, например:

$$T^o = -1,94 Co + 55,12 \quad (n = 11; R = -0,732; s = 12,70; P > 0,98), \quad (2.26)$$

где Co — содержание кобальта в сланце, г/т.

Одновременно это заставляет с осторожностью относиться к утверждениям о благоприятствующем смолообразованию каталитическом влиянии подобных примесей в процессах термической деструкции каустобиолитов.

Что касается характера связи показателей выхода продуктов полукоксования между собой (табл. 2.3), то он в большинстве случаев понятен. Например, повышенному выходу смолы на кероген сопутствует выход пирогенетической воды и полукокса ниже среднего и т. п. Следует, однако, отметить, что выход газа практически не связан с выходом смолы и воды разложения и отрицательно коррелирует лишь с выходом полукокса:

$$G^o = -0,23 sK^o + 25,29 \quad (n = 80; R = -0,406; s = 7,74). \quad (2.27)$$

Таблица 2.3. Коэффициенты корреляции между данными о выходе продуктов полукоксования

Table 2.3. Correlation coefficients between the data on the yield of semicoking products from oil shales

	W^d	sK^d	G^d	T^o	W^o	sK^o	G^o
T^d	0,16	-0,95**	0,57**	0,64**	-0,43**	-0,47**	-0,05
W^d		-0,35**	0,35**	-0,20	0,49**	-0,01	0,06
sK^d			-0,78**	-0,49**	0,35**	0,45**	-0,14
G^d				0,10	-0,26*	-0,32**	0,57**
T^o					-0,37**	-0,76**	-0,15
W^o						0,02	0,00
sK^o							-0,41**

См. примечание к табл. 2.1.

See the note in Table 2.1.

Выход пирогенетической воды, наоборот, с выходом полукоккса достоверно не связан.

Выводы

1. Возрастанию содержания органического вещества в горючих сланцах сопутствует увеличение выхода смолы полукоксования в расчете на кероген.
2. Выход смолы полукоксования на кероген определяется в основном содержанием в нем водорода и коррелирует положительно также с содержанием углерода. Обогащенные азотом керогены характеризуются пониженным смоляным потенциалом.
3. Возрастание содержания карбонатов в сланце сопровождается увеличением способности керогена генерировать смолу при полукоксовании, а повышенное содержание сульфатной серы связано со снижением смоляного потенциала керогена.
4. Высокая аналитическая влажность сланца ассоциируется с повышенным выходом пирогенетической воды в расчете на его органическое вещество.
5. Содержание битумоида в органической массе сланца статистически не связано с выходом смолы полукоксования на кероген.

SUMMARY

To follow the previous communication on correlations between the oil shales components [1], in this work an attempt has been made to evaluate connections of semicoking products yields from oil shales with their composition. It has been established that the yield of shale oil, kerogen basis, is clearly dependent on the organic content of shales (Table 2.1). Kerogens of a high oil potential are associated with shales enriched in carbonates while the higher sulphates concentration than usual is connected with a low oil yield on kerogen. Shales with a high equilibrium moisture content contain, as a rule, the kerogen that produces a considerable amount of pyrogenetic water on semicoking.

As to the kerogens elemental composition, hydrogen shows a strong positive correlation with the oil yield, kerogen basis (Table 2.2), the latter correlating also with the carbon content of shales organic matter. Kerogens rich in nitrogen are usually characterized by a relatively low oil yield, while those containing more oxygen than the average amount give by semicoking a higher yield of

semicoke on kerogen than shales usually do; at the same time, the carbon content of kerogens correlates negatively with the semicoke yield.

The content of soluble organic substances (bitumen) in the organic part of shales is not statistically connected with the oil yield, kerogen basis. Correlations between the indices characterizing the thermal destruction products yield, between themselves (Table 2.3) are in most cases self-explaining.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уров К. Э., Сумберг А. И., Тамвелиус Х. Я. Корреляционные связи между показателями состава и свойств горючих сланцев и продуктов их термолитиза. 1. Вещественный состав сланцев // Горючие сланцы. 1992. Т. 9, № 2 С. 103—113.
2. Уров К. Э., Сумберг А. И. Характеристика горючих сланцев и сланцеподобных пород известных месторождений и проявлений. — Таллинн, 1992.

Институт химии
Академии наук Эстонии
г. Таллинн,
Эстонская Республика

Поступила в редакцию
14.07.91

Estonian Academy of Sciences,
Institute of Chemistry
Tallinn,
Republic of Estonia

Received 14 June 1991