

<https://doi.org/10.3176/chem.1984.1.02>

УДК 662.62

Р. КОХ, К. КИИС

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОЦЕССА ТЕРМОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА АРГИЛЛИТА—ДИКТИОНЕ- МОВОГО СЛАНЦА МААРДУСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

2. ДИНАМИКА ВЫХОДА ПРОДУКТОВ

(Представил О. Киррет)

В целях рациональной характеристики термолиза горючих сланцев и расширения наших представлений о существовании процесса в данной статье предлагается использовать наряду с обычным статическим методом [1] и динамический. Если при статическом методе оперируют абсолютными выходами в расчете на исходный продукт или на органическое вещество (ОВ), то при динамическом выходе конкретного продукта γ_i рассматривают в виде функции от независимого переменного — выхода другого положенного в основу продукта γ_j , т. е. $\gamma_i = f(\gamma_j)$. Такой подход позволяет лучше понять механизм термолиза горючего сланца в каждом конкретном случае, глубже проникнуть в химизм процесса, а также избежать многих случайных помех, обусловленных отклонением параметров от заданных.

Если термолиз горючих сланцев осуществлять в строго стандартных условиях, то выходы продуктов должны в количественном и качественном отношении всегда оставаться постоянными. Однако в каждом конкретном случае характер процесса определяется не только условиями его проведения, но и химическим составом и строением керогена термолизируемого сланца, а также спецификой и количеством его минеральной части, играющей при этом роль катализатора. Таким образом, предлагаемые для характеристики термолиза выходы имеют здесь относительный характер.

В рамках данной статьи с привлечением экспериментального материала из [1] и динамического метода будут рассмотрены относительные выходы газа, воды и остатков ОВ в т. н. полукочке в зависимости от выходов смолы; относительные выходы воды и остатков ОВ в полукочке в зависимости от выхода газа и, наконец, выход остатка ОВ в полукочке в зависимости от выхода воды.

Качественная и количественная характеристики выходов смолы и газа весьма индивидуальны для каждого вида ОВ. Они как чувствительный индикатор позволяют осуществлять (в определенных пределах) диагностику исходного материала и отображать условия проведения процесса. Естественно, не уменьшается при этом и значение выходов воды и остатка ОВ в полукочке.

Исходным материалом термолиза, как и в [1], служили: проба 0 — необогащенный диктионемовый сланец ($\alpha_0 = 16,2\%$ ОВ), проба 1 — ОВ-концентрат 1 ($\beta_1 = 41,2\%$ ОВ) и проба 2 — ОВ-концентрат 2 ($\beta_2 = 47,6\%$ ОВ). Температуру процесса поднимали от 400 до 600 °С через

каждые 100°, а в случае пробы 1 от 350 до 550° через каждые 50°. Результаты термолитза пробы при 600° получали экстраполированием.

Опытные данные подвергали регрессионному анализу*, показавшему, что в случае функций $\gamma_{гс}$, $\gamma_{вс}$ и $\gamma_{пс}$ ** коэффициенты корреляции для пробы 0 значительно ниже, чем для проб 1 и 2. Так, для пробы 0 они составляют 94,19; 97,24 и 97,94% соответственно, а для проб 1 и 2 находятся на уровне 99%. Поэтому функции $\gamma_{гс}^0$, $\gamma_{вс}^0$ и $\gamma_{пс}^0$ были нанесены на рисунки без предварительной математической обработки, а для проб 1 и 2 были использованы результаты регрессионного анализа. Графический вид функции $\gamma_{гс}^0$ — кривая, а функций $\gamma_{гс}^1$ и $\gamma_{гс}^2$ — прямые (рис. 1).

Для пробы 1 коэффициент корреляции равен 99,01% и функция $\gamma_{гс}^1 = a_1 \gamma_c^1 + b_1$. Подставив найденные значения a_1 и b_1 , получим $\gamma_{гс}^1 = 0,7569 \gamma_c^1 - 0,8132$. Для пробы 2: коэффициент корреляции составляет 99,79% и $\gamma_{гс}^2 = 0,8544 \gamma_c^2 - 7,974$.

Из рис. 1 явствует, что кривая функции $\gamma_{гс}^0$ непосредственно после 500° резко возрастает, в то время как функции $\gamma_{гс}^1$ и $\gamma_{гс}^2$ представляют собой почти параллельные прямые. Следовательно, специфика кривой функции $\gamma_{гс}^0$ обусловлена только минеральной частью сланца. В случае же проб 1 и 2 газообразование прямо пропорционально смолообразованию в течение всего процесса, чего, как видно, нельзя сказать о пробе 0.

Судя по рис. 1, термолитз пробы диктионемового сланца после 500° сопровождается обильным газовыделением при весьма незначительном образовании смолы. Термолитз же ОВ-концентратов может протекать с повышением температуры и далее, позволяя получать дополнительное количество смолы на фоне относительно низкого газовыделения. Следовательно, чем богаче концентрат ОВ, тем больше можно извлечь из него

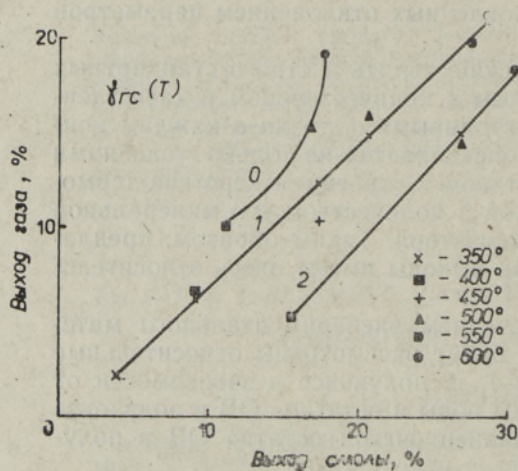


Рис. 1. Зависимость выхода газа от выхода смолы при термолитзе необогащенного диктионемового сланца (0) и его ОВ-концентратов (1, 2) в пределах температур 400 (350)—600°С (здесь и далее на рисунках).

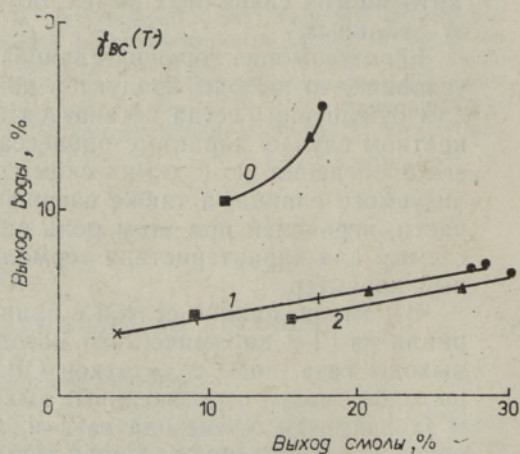


Рис. 2. Зависимость выхода воды от выхода смолы.

* Проведен в секторе математического моделирования Института химии АН ЭССР.

** Обозначения индексов и их сочетаний при γ : г — газ, в — вода, п — полукокс, гс — газ на фоне смолы, вс — вода на фоне смолы и т. д.

«относительной» смолы. Кроме того, можно предположить, что в случае более высоких концентраций ОВ в образцах зависимость между выходами газа и смолообразованием будет стремиться к постоянному значению, не изменяющемуся при дальнейшем увеличении содержания ОВ в концентратах. Это значение $\gamma_{гс}(T)$ будет индивидуальным для каждого вида горючего сланца, точнее — для каждого типа керогена.

Поведение функции $\gamma_{вс}^0$ также резко отличается от поведения функций $\gamma_{вс}^1$ и $\gamma_{вс}^2$ (рис. 2). Кривая функции $\gamma_{вс}^0$ и здесь вычерчена на основании непосредственных опытных данных, так как коэффициент корреляции при приведении ее к прямой равен 97,24%. Функции же $\gamma_{вс}^1$ и $\gamma_{вс}^2$ — в графическом представлении — параллельные прямые, полученные нанесением данных регрессионного анализа. Коэффициенты корреляции для них равны 99,34 и 98,97% соответственно. Их уравнения: $\gamma_{вс}^1 = 0,1432\gamma_c^1 + 2,7786$ и $\gamma_{вс}^2 = 0,1547\gamma_c^2 + 1,6378$.

В области температур 500—600° (рис. 2) кривая 0 делает резкий скачок вверх — относительно смолы начинает больше выделяться воды. На температурном участке 400—500° в случае того же необогащенного сланца имеет место также значительное повышение относительного (удельного) выхода воды на фоне выхода смолы. Прямые функций $\gamma_{вс}(T)$ ОВ-концентратов полого возрастают, но коэффициент прироста весьма незначителен.

Рассмотрим теперь поведение функции $\gamma_{пс}$ (рис. 3). Функция $\gamma_{пс}^0$ представлена кривой, построенной с помощью необработанных опытных данных, так как коэффициент корреляции при спрямлении этой кривой составляет 97,94%. Для проб 1 и 2 коэффициенты корреляции равны 99,81 и 99,93% соответственно. Поэтому для построения прямых 1 и 2 были использованы экспериментальные данные, обработанные регрессионным анализом. Прямой 1 отвечает уравнение $\gamma_{пс}^1 = 98,045 - 1,901\gamma_c^1$ и прямой 2 — уравнение $\gamma_{пс}^2 = 106,34 - 2,009\gamma_c^2$. Обе прямые в исследованном диапазоне температур идут почти параллельно.

С повышением температуры термолiza (и увеличением смолообразования) функция $\gamma_{пс}(T)$ закономерно уменьшается. Далее, с увеличением в исходных пробах ОВ удельное (к смоле) образование органического остатка в полукорке на фоне смолообразования уменьшается и

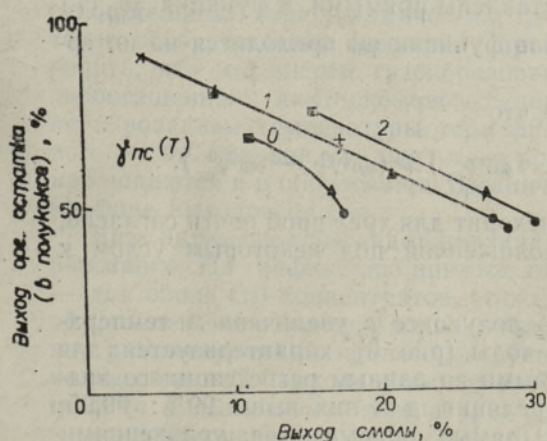


Рис. 3. Зависимость выхода органического остатка в полукорке от выхода смолы.

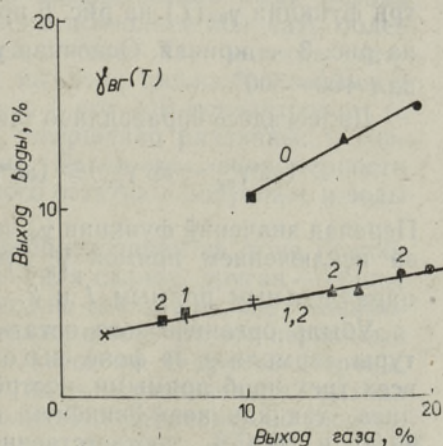


Рис. 4. Зависимость выхода воды от выхода газа.

может достигнуть предела уже для ОВ-концентратов, предположительно, с 55—60%-ным содержанием в них ОВ.

Прямые, характеризующие выходы воды на фоне газообразования (рис. 4), построены по результатам регрессионного анализа, так как коэффициенты корреляции для всех трех проб превышают 99%. Видно, что с увеличением газообразования (с ростом температуры) выходы воды из сланца и из его ОВ-концентратов совершенно различны. Функции $\gamma_{\text{вг}}^1$ и $\gamma_{\text{вг}}^2$ совпадают во всем температурном интервале 400—600°, их прямые сливаются. Следовательно, механизм (=химизм) образования воды здесь тесно связан с механизмом (=химизмом) образования газа. Для самого же сланца рассмотренная зависимость проявляется гораздо сильнее, чем для его ОВ-концентратов, — образование воды подчиняется в этом случае другой закономерности.

Если сравнить выходы воды в интервале 400—600° по отдельным пробам, то выясняется, что для проб 0, 1 и 2 они составляют 4,87; 2,72 и 2,41% соответственно, т. е. между выходами воды и количеством в пробе минерального вещества существует определенная пропорциональная зависимость. Если же теперь сравнить количество выделившейся в интервале 400—600° воды с образовавшимся в этом же интервале температур газом, то соответствующие цифры такого отношения будут 53,6; 18,5 и 18,5%, т. е. из ОВ-концентратов выделяется в три раза меньше «относительной» воды, чем из самого сланца. Уравнения для рассматриваемых трех проб следующие:

$$\gamma_{\text{вг}}^0 = 0,5397\gamma_{\text{г}}^0 + 5,2622, \quad \gamma_{\text{вг}}^1 = 0,1868\gamma_{\text{г}}^1 + 2,9619,$$

$$\gamma_{\text{вг}}^2 = 0,1819\gamma_{\text{г}}^2 + 3,0693.$$

Графики выходов органического остатка в полукоксе на фоне газообразования $\gamma_{\text{пг}}$ при различных температурах термоллиза (рис. 5) построены с помощью обработанных регрессионным анализом данных, так как коэффициенты корреляции превышают во всех случаях 99%: для пробы 0 — 99,03%, для пробы 1 — 99,67% и для пробы 2 — 99,97%. Уравнения следующие: $\gamma_{\text{пг}}^0 = 90,445 - 2,270\gamma_{\text{в}}^0$, $\gamma_{\text{пг}}^1 = 95,642 - 2,483\gamma_{\text{в}}^1$, $\gamma_{\text{пг}}^2 = 87,536 - 2,348\gamma_{\text{в}}^2$.

Сравнивая два графика (рис. 3 и 5), можно видеть, что убыль относительного выхода органического остатка в полукоксе лучше коррелирует на фоне газообразования, чем на фоне смолообразования: все три функции $\gamma_{\text{пг}}(T)$ на рис. 5 представлены прямыми, а функция $\gamma_{\text{пг}}^0(T)$ на рис. 3 — кривая. Основная убыль функции $\gamma_{\text{пг}}$ приходится на интервал 400—500°.

Далее, здесь справедливо также, что

$$(400^\circ\gamma_{\text{пг}}^1 - 600^\circ\gamma_{\text{пг}}^1) > (400^\circ\gamma_{\text{пг}}^2 - 600^\circ\gamma_{\text{пг}}^2) \gg (400^\circ\gamma_{\text{пг}}^0 - 600^\circ\gamma_{\text{пг}}^0).$$

Перепад значений функции $\gamma_{\text{пг}}$ происходит для трех проб почти согласно, за исключением прямой $\gamma_{\text{пг}}^0$, расположенной под некоторым углом к параллельным прямым 1 и 2.

Убыль органического остатка в полукоксе с увеличением температуры термоллиза на фоне выходов воды (рис. 6) характеризуется для всех трех проб прямыми, построенными по данным регрессионного анализа, так как коэффициенты корреляции для них выше 99%: 99,95; 99,56 и 99,45% соответственно. Прямые описываются уравнениями $\gamma_{\text{пв}}^0 = 112,77 - 4,22\gamma_{\text{в}}^0$, $\gamma_{\text{пв}}^1 = 134,29 - 13,16\gamma_{\text{в}}^1$, $\gamma_{\text{пв}}^2 = 126,56 - 12,80\gamma_{\text{в}}^2$ и графически четко различаются между собой: прямая для сланца пони-

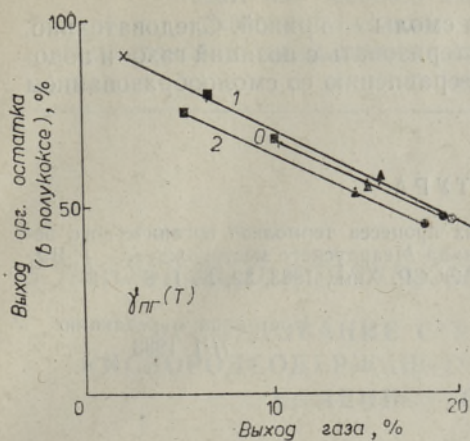


Рис. 5. Зависимость выхода органического остатка в полукоксе от выхода газа.

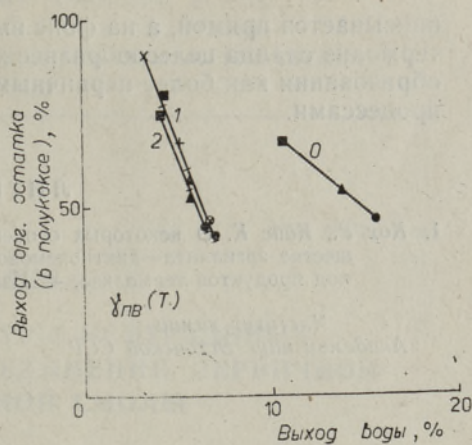


Рис. 6. Зависимость выхода органического остатка в полукоксе от выхода воды.

жается положе круто нисходящих параллельных прямых для ОВ-концентратов.

Зависимость взаимного образования продуктов термоллиза на скрытом фоне содержания ОВ в исходных пробах имеет сложный характер. С помощью предлагаемого динамического метода она графически изображается малоудобными ломаными линиями и поэтому в данной работе не используется.

Заключение

Регрессионный анализ относительных выходов продуктов при термоллизе диктионемового сланца Маардуского месторождения показал, что коэффициенты корреляции для ОВ-концентратов находятся на уровне $\geq 99\%$, а для самого сланца, как правило, значительно ниже, что можно объяснить каталитическим влиянием его минеральной части на ход процесса, ведущим к криволинейной зависимости.

Оценка термоллиза сланца с помощью предлагаемого нами метода относительных, или динамических, факторов позволяет получать более точно отображающие специфику процесса данные. Так, удалось установить, что механизмы газообразования на фоне смолообразования у небогатенного диктионемового сланца и у его ОВ-концентратов (с варьированием температуры термоллиза) совершенно различны: у первого — это кривая, у других — прямые. Такие же закономерности наблюдаются и в образовании органического остатка в полукоксе и воды на фоне выходов смолы.

Еще интереснее выглядит картина водообразования на фоне газообразования. На графике две прямые: одна — для сланца, другая — общая — для обоих ОВ-концентратов. Отсюда можно сделать вывод о взаимобусловленности выходов воды и газа, а также о том, что это первичный внутримолекулярный процесс разрушения керогена. С другой стороны, количественный выход «относительной» воды с увеличением выхода газа (с повышением температуры термоллиза) постепенно, но закономерно уменьшается.

В случае небогатенного диктионемового сланца относительный выход органического остатка в полукоксе на фоне выходов газа и воды

описывается прямой, а на фоне выхода смолы — кривой. Следовательно, термоллиз сланца целесообразнее характеризовать с позиций газо- и водобразования как более первичными по сравнению со смолообразованием процессами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кох Р., Кийс К. О некоторых особенностях процесса термоллиза органического вещества аргиллита—диктионемового сланца Маардуского месторождения. 1. Выход продуктов термоллиза. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 1, 8 — 18.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
7/II 1983

R. KOCH, K. KIIS

MAARDU LEIUKOHA ARGILLIIDI — DIKTÜONEEMAKILDA — ORGAANILISE AINE TERMOLÜÜSI MÕNINGATEST ISEÄRASUSTEST

2. Produktide saagise dünaamika

Diktüoneemakilda ja tema orgaanilise aine kontsentratsioonide termolüüsi mehhanismi detailsemaks uurimiseks rakendatud dünaamiline meetod seisneb selles, et ühe lõpp-produkti saagist väljendatakse teise lõpp-produkti saagise kaudu: $\gamma_i = f(\gamma_j)$.

Andmete matemaatiline töötlemine (regressioonanalüüs) näitas, et orgaanilise aine kontsentratsioonide puhul on tegemist lineaarse sõltuvusega, diktüoneemakilda puhul esinevad ka kõverad. On koostatud sirgete võrrandid.

R. KOCH, K. KIIS

PECULIARITIES OF THERMOLYSIS OF ORGANIC MATTER IN ALUM SHALE (ARGILLITE)

2. The dynamics of the yield of products

The thermolysis mechanism of alum shale and its organic matter concentrates was studied by using a dynamic method. The yield of one thermolysis final product was expressed by that of the other.

Mathematical data processing (regression analysis) demonstrated that in the case of organic matter concentrates there exists a linear relationship while with alum shale we deal with a quadric curve. Equations for the curves have been derived.