

Р. КОХ, К. КИИС

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОЦЕССА ТЕРМОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА АРГИЛЛИТА — ДИКТИОНЕМО- ВОГО СЛАНЦА МААРДУСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

4. МЕЖЭЛЕМЕНТНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ В СОСТАВАХ СМОЛ

(Представил О. Киппет)

С точки зрения познания природы диктионемового сланца несомненный интерес представляет взаимозависимость составных элементов смолы диктионемового сланца и его ОВ-концентратов в различных условиях термоллиза последних (температура термоллиза, содержание органического вещества в исходном для термоллиза материале и т. д.).

Данные об исходных материалах приведены в табл. 1 [1]. Они были математически обработаны — подвергнуты регрессионному анализу, проведенному в секторе математического моделирования Института химии АН ЭССР. Ниже будут рассмотрены отношения слагающих смолу элементов попарно.

Пара водород—углерод. По количественному содержанию в смолах эта пара элементов является определяющей (каркасной). Математической обработкой экспериментальных данных установлено, что динамика взаимосвязи между содержаниями этих элементов в смолах пробы 0, полученных при термоллизе необогащенного диктионемового сланца в температурном интервале 400—600 °С, описывается уравнением

$$[C_0] = 91,87 - 3,59 \ln [H_0] \quad (1)$$

с коэффициентом корреляции $K_0 = 99,99\%$.

Для проб I и II (ОВ-концентраты диктионемового сланца) в тех же условиях были получены уравнения:

$$[C_1] = 95,32 - 5,21 \ln [H_1] \quad (2)$$

и

$$[C_2] = 95,85 - 5,43 \ln [H_2] \quad (3)$$

с коэффициентами корреляции $K_1 = 94,86\%$ и $K_2 = 99,89\%$ соответственно.* Как видно, K_1 отличается от K_0 и K_2 довольно сильно — на величину порядка 5%, что говорит о больших погрешностях в проведении опытов и анализов с пробой I, чем с пробами 0 и II, хотя ошибки опытов не должны оказывать заметного влияния на результаты межэлементных отношений. И все же 5%-ное расхождение между коэффициентами корреляции нельзя считать плохим. С помощью уравнений (1)—(3) были построены графики (рис. 1). Уменьшение содержания C_0 с увеличением содержания H_0 в смоле 0 происходит более плавно, чем в смолах I и II.

* Индексы 0, 1, 2 при названиях элементов и коэффициентах регрессии соответствуют номерам проб 0, I, II.

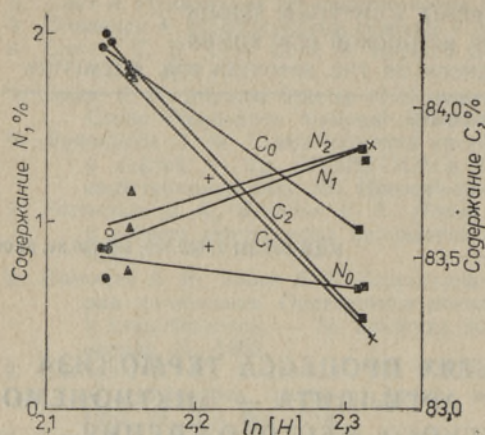


Рис. 1. Изменение содержаний в смоле углерода и азота с изменением $\ln[H]$, где $[H]$ — содержание водорода. Обозначения температур термоллиза (здесь и на последующих рисунках): 350 (X), 400 (■), 450 (+), 500 (▲), 550 (○), 600 °C (●).

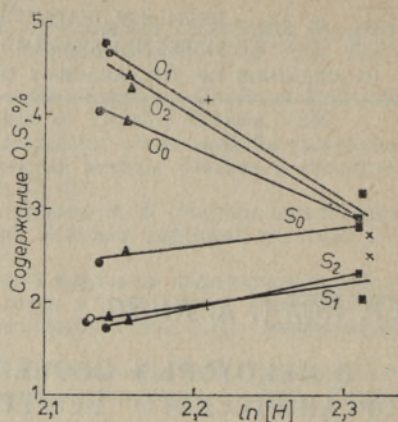


Рис. 2. Изменение содержаний в смоле кислорода и серы с изменением $\ln[H]$.

При уменьшении содержания водорода эта разница в содержаниях углерода в смолах все более стирается, и выше 500° прямая C_2 идет уже выше прямой C_0 . Пересечение прямых C_1 и C_0 произойдет только при температуре выше 600°. Можно предположить, что при наибольшем содержании водорода в смоле 0, благодаря влиянию минеральной компоненты сланца, отношение лабильных, менее карбонизированных групп в молекуле керогена сланца происходит активнее, чем в молекулах керогена ОВ-концентратов, в результате чего содержание углерода в смоле 0 увеличивается. С повышением температуры термоллиза минеральный компонент в ОВ-конcentратах также начинает все более эффективно карбонизировать (или дегидрировать) смолу.

Пара водород—азот. Изменение содержания азота на фоне содержаний водорода в смолах рассматриваемых трех проб подчиняется следующим закономерностям:

$$[N_0] = 2,95 - 1,005 \ln [H_0], \quad (4)$$

$$[N_1] = 3,27 \ln [H_1] - 6,17, \quad (5)$$

$$[N_2] = 2,44 \ln [H_2] - 4,24 \quad (6)$$

с коэффициентами корреляции $K_0 = 86,01\%$, $K_1 = 92,16\%$ и $K_2 = 85,75\%$ соответственно. Характер этих функций графически представлен на рис. 1. С уменьшением содержания водорода в смоле, что достигается повышением температуры термоллиза, содержание азота увеличивается в случае диктионемового сланца и резко уменьшается в случае его ОВ-концентратов. Далее, чем богаче исходная проба органическим веществом, тем выше (относительно водорода) содержание азота в смоле.

Коэффициенты корреляции здесь значительно ниже (~ 86 — 92%), чем для пары водород—углерод. По нашему мнению, причина кроется в больших погрешностях определения азота.

Пара водород—кислород. Здесь прослеживается следующая закономерность: с увеличением содержания водорода в смоле уменьшается содержание кислорода в ней, и наоборот (рис. 2). На фоне содержания водорода, кислорода немного в смоле 0, больше — в смоле II и еще больше — в смоле I. Эти относительные изменения описываются уравнениями:

$$[O_0] = 13,35 - 6,69 \ln [H_0], \quad (7)$$

$$[O_1] = 26,22 - 10,05 \ln [H_1], \quad (8)$$

$$[O_2] = 25,21 - 9,65 \ln [H_2] \quad (9)$$

с $K_0 = 99,98\%$, $K_1 = 98,32\%$ и $K_2 = 99,24\%$. Высокие коэффициенты корреляции свидетельствуют о малых погрешностях в выполнении анализа и подчиненности взаимосвязи между этими элементами уравнениям (7) — (9). Кроме того, можно предположить, что уход из смолы водорода компенсируется привнесом в ее состав кислорода или, что вероятнее, в исследуемом температурном поле $400\text{--}600^\circ$ кислород удерживается в составе смолы более прочно, чем водород. Наименьшее относительно водорода содержание кислорода характерно для смолы 0, более высокое — для смол II и I, отчего прямые O_2 и O_1 идут параллельно, а прямая O_0 в сравнении с ними имеет меньший наклон. При более низкой температуре смолообразования (400° и ниже) относительные к водороду содержания кислорода в смоле 0 становятся равными его содержанию сначала в смоле II, а затем и в смоле I, что также можно объяснить меньшим каталитическим влиянием минеральной части в исходном для термоллиза материале.

Пара водород—сера. Поведение серы во всех трех смолах характеризуется почти одним и тем же наклоном прямых (рис. 2), причем прямая S_0 на фоне $\ln [H]$ отстоит значительно выше от оси абсцисс, чем прямые S_1 и S_2 , практически слившиеся вместе. Содержание серы во всех трех рассматриваемых случаях снижается с уменьшением содержания в них водорода. Отсюда следует вывод, что уходящий во время термоллиза водород захватывает с собой и серу, оставляя большую часть кислорода нетронутой. Взаимосвязь содержаний этих двух элементов описывается уравнениями:

$$[S_0] = 2,01 \ln [H_0] - 1,83, \quad (10)$$

$$[S_1] = 2,67 \ln [H_1] - 3,93, \quad (11)$$

$$[S_2] = 3,34 \ln [H_2] - 5,40 \quad (12)$$

с $K_0 = 96,40\%$, $K_1 = 83,48\%$ и $K_2 = 99,99\%$.

Пара углерод—азот. С увеличением концентрации углерода в смоле растёт содержание азота только в смоле 0, а в смолах I и II, наоборот, падает (рис. 3). По абсолютному содержанию $N_2 > N_1$. Можно предположить, что в случае смолы из необогащенного сланца под каталитическим влиянием его минеральной массы происходит образование термически устойчивых углеродноазотистых соединений типа пиридина, хинолина и т. д., остающихся в смоле. В случае же смол из ОВ-концентратов больше образуется летучих N-соединений ($NH_3, \dots$). Динамика изменения содержаний N в смоле на фоне изменений углерода выражается в виде следующих зависимостей:

$$[N_0] = 23,64 \ln [C_0] - 103,99, \quad (13)$$

$$[N_1] = 236,17 - 53,09 \ln [C_1], \quad (14)$$

$$[N_2] = 171,86 - 38,55 \ln [C_2] \quad (15)$$

с $K_0 = 86,52\%$, $K_1 = 98,06\%$ и $K_2 = 88,04\%$. Как видно, уравнения (13) и (15) характеризуются значительно меньшими коэффициентами корреляции, что, вероятно, обусловлено большей ошибкой анализа проб 0 и II, чем пробы I.

Пара углерод—кислород. В этом случае прослеживается прямо пропорциональная (и притом круто выраженная) зависимость содержания кислорода от содержания углерода (рис. 4). По абсолютному содержа-

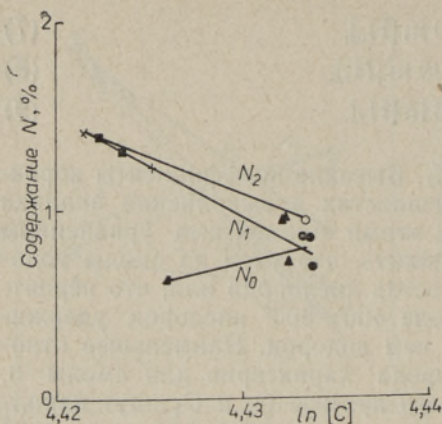


Рис. 3. Изменение содержания в смоле азота с изменением $\ln [C]$.

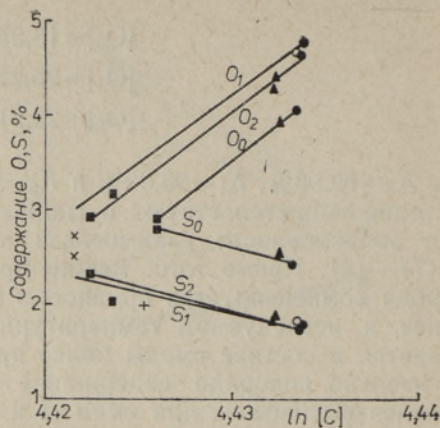


Рис. 4. Изменение содержаний в смоле кислорода и серы с изменением $\ln [C]$.

нию $[O_0] \ll [O_2] < [O_1]$. Как уже отмечалось, специфика такого графического построения обусловлена присутствием прочных C—O-соединений, образующихся в основном в результате термического преобразования исходного керогена и, в меньшей мере, за счет привлечения постороннего кислорода.

Взаимосвязь этой пары элементов такова:

$$[O_0] = 156,5 \ln [C_0] - 689,72, \quad (16)$$

$$[O_1] = 144,7 \ln [C_1] - 636,78, \quad (17)$$

$$[O_2] = 149,3 \ln [C_2] - 657,54 \quad (18)$$

с $K_0 = 99,95\%$, $K_1 = 92,79\%$ и $K_2 = 99,70\%$. Коэффициенты корреляции свидетельствуют о высокой достоверности связей, выражаемых уравнениями (16)—(18). Все три прямые строго параллельны (рис. 4). Как видно, прямо пропорциональная зависимость этих двух элементов выдержана строже, чем элементов H—O (рис. 2).

Пара углерод—сера. Изменение содержания серы с изменением содержания углерода, точнее — $\ln [C]$, выражается обратно пропорциональной зависимостью, причем прямые для смол из ОВ-концентратов почти сливаются, а прямая S_0 , с одной стороны, и прямые S_1 , S_2 , с другой, параллельны между собой (рис. 4). По абсолютному значению $[S_0] \gg [S_1, S_2]$. Зависимость C—S также несколько более пропорциональна, чем в случае H—S (рис. 2).

Уравнения, связывающие эту пару элементов:

$$[S_0] = 211,61 - 47,18 \ln [C_0], \quad (19)$$

$$[S_1] = 184,75 - 41,27 \ln [C_1], \quad (20)$$

$$[S_2] = 229,96 - 51,47 \ln [C_2] \quad (21)$$

с $K_0 = 96,66\%$, $K_1 = 84,43\%$ и $K_2 = 99,95\%$. Коэффициент корреляции для пробы II очень высок (связь достоверна), для пробы 0 — несколько ниже, что можно объяснить, вероятно, погрешностями анализа.

Пара кислород—азот. С увеличением значения $\ln [O]$ содержание азота растет в пробе 0, а в пробах I и II, напротив, падает. Прямые N_1 и N_2 примыкают друг к другу более тесно (рис. 5), чем в случае элементной пары C—N (рис. 3). Взаимозависимость O—N выражается уравнениями:

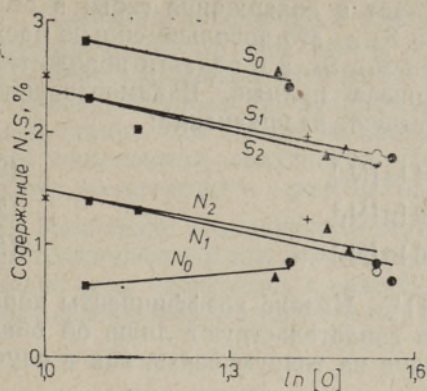


Рис. 5. Изменение содержаний в смоле азота и серы с изменением $\ln[O]$.

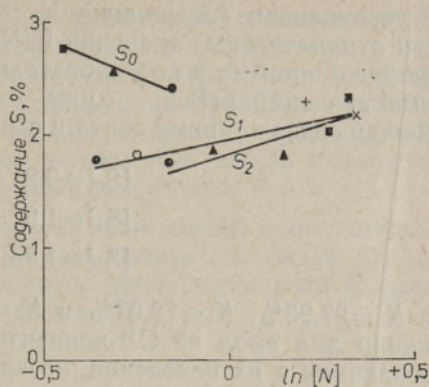


Рис. 6. Изменение содержания серы в смоле в зависимости от содержания $\ln[N]$.

$$[N_0] = 0,50 \ln [O_0] - 0,10, \quad (22)$$

$$[N_1] = 2,61 - 1,13 \ln [O_1], \quad (23)$$

$$[N_2] = 2,44 - 0,96 \ln [O_2] \quad (24)$$

с $K_0 = 84,33\%$, $K_1 = 89,23\%$ и $K_2 = 89,89\%$. Судя по коэффициентам корреляции, связь между кислородом и азотом менее достоверна, чем в случае других пар элементов. Возможную погрешность в определении азота обуславливает наблюдаемый разброс в значениях K . Но, несмотря на это, прослеживается общая тенденция в поведении этой пары элементов.

Пара кислород—сера. В исследованном диапазоне изменений концентраций кислорода в смоле (в температурном интервале $400\text{--}600^\circ$) прямые S_0 и S_2 расположены более или менее параллельно друг другу, прямая же S_1 сходится с прямой S_2 под небольшим углом (рис. 5). Практически можно принять, что прямые S_1 и S_2 представляют собой общую прямую. Расстояние между прямой S_0 и прямыми S_1 и S_2 довольно значительно: $\sim 0,7\%$ абсолютных или $\sim 22\text{--}25\%$ относительных содержаний серы в смолах. С увеличением содержания кислорода в смоле ($= \ln[O]$), что равносильно увеличению температуры термоллиза, содержание серы в ней падает.

Эта пара элементов, таким образом, играет в процессе термоллиза прямо противоположную роль, способствующую сохранению равновесия и стабильности химического состава смолы. Сера, по-видимому, удаляется преимущественно в виде H_2S , в меньшей мере — в виде меркаптанов. Взаимосвязь в поведении кислорода и серы в смолах исследованных проб выражается уравнениями:

$$[S_0] = 3,90 - 1,02 \ln [O_0], \quad (25)$$

$$[S_1] = 3,44 - 1,06 \ln [O_1], \quad (26)$$

$$[S_2] = 3,66 - 1,26 \ln [O_2] \quad (27)$$

с $K_0 = 95,49\%$, $K_1 = 92,93\%$ и $K_2 = 99,74\%$. Достоверность взаимосвязи между кислородом и серой, согласно полученным коэффициентам корреляции, не вызывает сомнений.

Пара азот—сера. Картина взаимосвязи этих двух элементов такова: S_0 имеет вид ниспадающей прямой (рис. 6), т. е. с ростом концентрации N_0 содержание S_0 уменьшается. В случае же смол из ОВ-концентратов

с увеличением содержания N возрастает и содержание серы: в области отрицательных значений $\ln[N]$ S_1 и S_2 — это довольно сильно расходящиеся прямые в последовательности $S_1 > S_2$, а в области положительных значений $\ln[N]$ — уже сходящиеся прямые. Взаимоотношения между содержаниями азота и серы явствуют из уравнений:

$$[S_0] = 2,21 - 1,24 \ln [N_0], \quad (28)$$

$$[S_1] = 1,97 + 0,72 \ln [N_1], \quad (29)$$

$$[S_2] = 1,85 + 1,06 \ln [N_2] \quad (30)$$

с $K_0 = 97,93\%$, $K_1 = 79,07\%$ и $K_2 = 83,11\%$. Низкие коэффициенты корреляции для смол из ОВ-концентратов свидетельствуют лишь об общей тенденции в их поведении, не претендуя на точную связь, как в случае смолы из необогащенного сланца.

Выводы

1. Для более глубокого понимания происходящих при термоллизе горючих ископаемых (в данном случае — диктионемового сланца) процессов, предложена методика их оценки с помощью попарных процентных соотношений атомов элементного состава смолы.
2. По данной методике произведена оценка взаимных содержаний элементов в смолах из необогащенного диктионемового сланца и полученных из него флотацией ОВ-концентратов.
3. Математическая обработка опытных данных с помощью регрессионного анализа показала, что соотношения между содержаниями элементов в смоле выражаются полулогарифмической зависимостью $C_i = a + b \ln C_j$.
4. Рассмотрены взаимоотношения между содержаниями: 1) углерода, азота, кислорода и серы в зависимости от величины $\ln[H]$; 2) азота, кислорода и серы в зависимости от величины $\ln[C]$; 3) азота и серы в зависимости от величины $\ln[O]$ и 4) серы в зависимости от величины $\ln[N]$.
5. Анализ полученных данных показал следующее: 1) с увеличением значения $\ln[H]$ уменьшаются содержания углерода C_0, C_1, C_2 , азота N_0, N_1, N_2 , серы S_0, S_1, S_2 ; 2) с увеличением значения $\ln[C]$ уменьшаются содержания азота N_1, N_2 и серы S_0, S_1, S_2 , но возрастают содержания азота N_0 и кислорода O_0, O_1, O_2 ; 3) с ростом величины $\ln[O]$ уменьшаются содержания азота N_1, N_2 и серы S_0, S_1, S_2 , но возрастает содержание азота N_0 ; 4) с ростом величины $\ln[N]$ уменьшается содержание серы S_0 , но увеличиваются содержания серы S_1 и S_2 .
6. С увеличением содержания углерода в смолах, происходящем при повышении температуры термоллиза, в смолах всех исследованных проб строго пропорционально увеличивается содержание кислорода, из чего можно заключить, что оставшийся в смолах после разложения керогена кислород должен быть непосредственно связан с углеродом, поскольку теряются только те группы кислорода, которые непосредственно не связаны с углеродом или находятся в лабильном положении. Можно предположить, что в данном случае в веществе смол в пределах исследованных температур существует строго определенная удельная кислородная нагрузка в расчете на углерод, составляющая, примерно, 15—20% от концентрации углерода в смоле, так как $[O] = \sim 150 \ln[C] - 650$ (см. уравнения (16) — (18)).

7. Совместно с водородом убывает содержание серы, образующей H_2S . Возможно, часть серы может элиминироваться и в виде меркаптанов. По мере увеличения кислорода в смоле убывают сера и азот (в смолах ОВ-концентратов). По-видимому, под влиянием минеральной составляющей сланца азот в ходе термоллиза переходит в пиридин, хинолин и другие циклические соединения. Поэтому в веществе смолы содержание азота увеличивается с ростом содержания в нем углерода.

8. Изменение концентрации серы в смолах тоже строго пропорционально изменению содержания водорода, из чего можно заключить, что удаление серы происходит в виде H_2S (обратно пропорционально возрастной содержанию в смолах углерода и кислорода).

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
2/II 1984

[R. KOCH] , K. KIIS

MAARDU LEIUKOHA ARGILLIIDI — DIKTÜONEEMAKILDA — ORGAANILISE AINE TERMOLÜÜSI MÕNINGATEST ISEÄRASUSTEST

4. Elementidevaheline sõltuvus õlides

Artiklis on käsitletud regressioonanalüüsi abil selgunud elementidevahelist sõltuvust rikastamata diktüoneemakilda ja sellest floteeritud orgaanilise aine kontsentratsioonide termolüüsil saadud õlides. Diktüoneemakilda ja selle orgaanilise aine kontsentratsioonide termolüüsil temperatuuril 400—600 °C saadud õlides kehtib range vastavus süsiniku ja hapniku ning vesiniku ja väävli kontsentratsioonide vahel. See asjaolu näitab, et mõlemal juhul toimub monotoonne reaktsioon.

[R. KOCH] , K. KIIS

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

4. Relationships between the elements in alum shale oils

The authors discuss the relationships between the elements established by regression analysis in the oils obtained by thermolysis of alum shale and its floated organic matter concentrates. It was observed that in the oils obtained by thermolysis of alum shale and its organic matter concentrates within the temperature range 400—600 °C the concentrations of carbon and oxygen on the one hand and those of hydrogen and sulfur on the other are in good accordance. This indicates that monotonous reactions take place in both cases.