

<https://doi.org/10.3176/oil.1992.3.04>

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
3. СОСТАВ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ**

К. UROV, A. SUMBERG, H. TAMVELIUS

**CORRELATIONS BETWEEN THE INDICES
OF COMPOSITION AND PROPERTIES OF OIL SHALES
AND THEIR THERMAL DECOMPOSITION PRODUCTS
3. CHEMICAL COMPOSITION OF SHALE OILS**

В продолжение предыдущих сообщений [1, 2] в настоящей работе на базе того же массива исходных данных анализируется зависимость состава смолы полукоксования горючих сланцев, основного промышленного продукта их термической переработки, от вещественного состава исходных сланцев и показателей, характеризующих выход из них продуктов полукоксования.

Принятые обозначения (в дополнение к перечисленным в [1] и [2]):

C^T , H^T , S^T , N^T , O^T — содержание соответствующего элемента в смоле полукоксования, %;

$(H/C)^T$ — атомное отношение водорода к углероду в смоле;

Ben — содержание выкипающей до 200 °С фракции (бензиновой) в смоле, % (по объему);

ρ — плотность смолы при 20 °С по отношению к плотности воды при 4 °С;

Al^T , Ar^T , Het^T , Ac^T — содержание в смоле соответственно неароматических (алифатических и нафтеновых) углеводородов, ароматических углеводородов, гетероатомных соединений (суммарно) и кислотных соединений, %.

Горючие сланцы, характеризующиеся повышенной аналитической (равновесной) влажностью, кероген которых обогащен кислородом (ур. (1.32) и (1.33) [1]) и дает при полукоксовании значительное количество пирогенетической воды (ур. (2.9) [2]), генерирует смолу, относительно бедную водородом (табл. 3.1):

$$H^T = -0,12 W^a + 10,53 \quad (n = 47; R = -0,255; s = 1,12); \quad (3.1)$$

$$(H/C)^T = -0,015 W^a + 1,52 \quad (n = 47; R = -0,248; s = 0,14). \quad (3.2)$$

Смола полукоксования карбонатных сланцев, кероген которых содержит в типичном случае больше обычного серы (ур. (1.24)—(1.28) [1]), отличается также повышенной сернистостью и содержанием углерода ниже среднестатистического:

$$S^T = 0,099 (CO_2)_M^d + 2,27 \quad (n = 60; R = 0,214; s = 2,84); \quad (3.3)$$

$$C^T = -0,088 (CO_2)_M^d + 83,51 \quad (n = 70; R = -0,245; s = 2,46). \quad (3.4)$$

Несколько лучшее приближение по сравнению с ур. (3.3) получим, если зависимость представить в виде

$$S^T = 0,51 \lg (\text{CO}_2)_M^d + 2,75 \quad (n = 60; R = 0,234; s = 2,83). \quad (3.5)$$

Смолы из таких сланцев отличаются относительно невысоким содержанием бензиновой фракции:

$$\text{Ben} = -0,39(\text{CO}_2)_M^d + 18,00 \quad (n = 22; R = -0,385; s = 6,46). \quad (3.6)$$

Плотность смолы в общем случае тем ниже, чем выше содержание органического вещества (ОВ) в сланце (и чем выше выход смолы на кероген — ур. (2.1)—(2.3) [2]):

$$\rho = -0,00048(\text{OM})^d + 0,94 \quad (n = 60; R = -0,204; s = 0,046; P > 0,80). \quad (3.7)$$

$$\rho = -0,0011T^o + 0,97 \quad (n = 60; R = -0,372; s = 0,043; P > 0,99). \quad (3.8)$$

При этом повышенное содержание карбонатов в сланце благоприятствует формированию более тяжелой смолы:

$$\rho = 0,0015(\text{CO}_2)_M^d + 0,92 \quad (n = 58; R = 0,202; s = 0,044; P > 0,80). \quad (3.9)$$

Плотность суммарной смолы положительно коррелирует с общей сернистостью сланца:

$$\rho = 1,20S_i^d + 0,90 \quad (n = 56; R = 0,534; s = 0,040), \quad (3.10)$$

хотя содержание бензиновой фракции в смоле также имеет тенденцию к возрастанию по мере осернения сланца:

$$\text{Ben} = 1,52S_i^d + 11,60 \quad (n = 21; R = 0,473; s = 5,81). \quad (3.11)$$

Смола полукоксования высокосернистых сланцев в типичном случае относительно богата и кислородом:

$$O^T = 0,26S_i^d + 2,40 \quad (n = 46; R = 0,367; s = 1,48), \quad (3.12)$$

она содержит больше обычного ароматических углеводородов:

$$Ar^T = 3,01S_i^d + 25,87 \quad (n = 39; R = 0,528; s = 10,83) \quad (3.13)$$

за счет углеводородов других классов.

Интересно, что содержание серы в смоле слабо связано с содержанием сульфидной серы в сланце (табл. 3.1), то есть сера пирита в незначительной мере переходит в смолу. Однако пирит обуславливает заметную ароматизацию смолы:

$$Ar^T = 5,85S_s^d + 25,28 \quad (n = 24; R = 0,536; s = 10,91), \quad (3.14)$$

и это в первую очередь за счет ароматических углеводородов с конденсированными ядрами:

$$Arc^T = 4,10S_s^d + 22,91 \quad (n = 17; R = 0,501; s = 9,11; P > 0,95), \quad (3.15)$$

где Arc^T — содержание в смоле би- и полициклических ароматических углеводородов, %.

Что касается влияния других содержащихся в сланцах минеральных компонентов на состав и свойства смол полукоксования, то алюмосиликаты явно способствуют снижению ее плотности

$$\rho = -0,0029\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,98 \quad (n = 35; R = -0,462; s = 0,041) \quad (3.16)$$

в отличие от карбонатов (см. также ур. (3.9)):

$$\rho = 0,00076\text{CaO} + 0,92 \quad (n = 41; R = 0,261; s = 0,044). \quad (3.17)$$

В связи с этим следует отметить, что соединения магния, в отличие от минералов кальция, коррелируют с плотностью смолы отрицательно:

$$\rho = -0,0077\text{MgO} + 0,95 \quad (n = 39; R = -0,262; s = 0,044). \quad (3.18)$$

Вышеуказанное еще раз (см. также ур. (1.25) и табл. 1.2 [1]) говорит об определенном различии путей включения кальция и магния в состав сланцев.

При этом из керогена обогащенных магнием сланцев образуется смола, содержащая меньше обычного бензиновой фракции:

$$\text{Ben} = -1,87\text{MgO} + 20,58 \quad (n = 20; R = -0,495; s = 6,37) \quad (3.19)$$

и повышенное количество кислотных соединений:

$$\text{Ac}^T = 1,87\text{MgO} - 0,30 \quad (n = 30; R = 0,427; s = 3,81). \quad (3.20)$$

Различие кальциевых и магниевых минералов отражается также в их связях с элементным составом смолы. Так, если с магнием ассоциируются богатые азотом смолы полукоксования:

$$\text{N}^T = 0,064\text{MgO} + 0,90 \quad (n = 41; R = 0,279; s = 0,44), \quad (3.21)$$

то с кальцием — осерненные смолы (о связи кальция и серы свидетельствуют также ур. (1.8), (1.25), (1.50) [1]):

$$\text{S}^T = 0,090\text{CaO} + 1,53 \quad (n = 48; R = 0,471; s = 2,61). \quad (3.22)$$

Кроме того, если содержание окиси кальция в золе сланца отрицательно коррелирует с содержанием в смоле углерода и водорода.

$$\text{C}^T = -0,096\text{CaO} + 84,52 \quad (n = 49; R = -0,574; s = 2,10); \quad (3.23)$$

$$\text{H}^T = -0,022\text{CaO} + 10,96 \quad (n = 49; R = -0,272; s = 1,21), \quad (3.24)$$

то для магния этого не наблюдается (табл. 3.1).

В отличие от соединений кальция, минералы алюминия (а это в основном алюмосиликаты) благоприятствуют обогащению сланцевой смолы углеродом и водородом и возрастанию величины атомного отношения водорода к углероду:

$$\text{C}^T = 0,20\text{Al}_2\text{O}_3 + 80,14 \quad (n = 43; R = 0,531; s = 2,20); \quad (3.25)$$

$$\text{H}^T = 0,10\text{Al}_2\text{O}_3 + 8,96 \quad (n = 43; R = 0,549; s = 1,09); \quad (3.26)$$

$$(\text{H}/\text{C})^T = 0,011\text{Al}_2\text{O}_3 + 1,35 \quad (n = 43; R = 0,475; s = 0,14). \quad (3.27)$$

Повышенное содержание в сланце таких рассеянных элементов, как V, Mo, Ni, Co, Cr и Cu, ассоциируется с обогащением смолы полукоксования (как и битумоида — см. ур. (1.43)—(1.45) [1]) азотом и снижением содержания в ней водорода. Например (содержание соответствующего элемента дано в г/т сланца):

$$N^T = 0,0018Cr + 0,83 \quad (n = 13; R = 0,476; s = 0,43; P > 0,90); \quad (3.28)$$

$$H^T = -0,075Co + 10,71 \quad (n = 11; R = -0,547; s = 0,81; P > 0,90). \quad (3.29)$$

С возрастанием содержания этих элементов в сланце связано также снижение выхода смолы на кероген (ур. (2.26) [2]); плотность смолы при этом возрастает:

$$\rho = 0,00016Ni + 0,93 \quad (n = 13; R = 0,540; s = 0,028; P > 0,90), \quad (3.30)$$

равно как и содержание в ней ароматических углеводородов:

$$Ar^T = 0,076Ni + 29,56 \quad (n = 10; R = 0,721; s = 9,38; P > 0,98). \quad (3.31)$$

Элементный состав исходного керогена и образующейся из него смолы полукоксования явно коррелируют между собой:

$$C^T = 0,10C^o + 75,77 \quad (n = 62; R = 0,284; s = 2,50); \quad (3.32)$$

$$H^T = 0,52H^o + 6,04 \quad (n = 62; R = 0,605; s = 0,95); \quad (3.33)$$

$$S^T = 0,91S^o - 0,52 \quad (n = 45; R = 0,823; s = 1,67); \quad (3.34)$$

$$N^T = 0,26N^o + 0,59 \quad (n = 51; R = 0,501; s = 0,35); \quad (3.35)$$

$$O^T = 0,11O^o + 1,39 \quad (n = 36; R = 0,438; s = 1,55). \quad (3.36)$$

Интересно, что возрастание величины атомного отношения Н/С в смоле связано с повышением содержания в керогене не только водорода, но и углерода:

$$(H/C)^T = 0,0072C^o + 1,00 \quad (n = 62; R = 0,355; s = 0,14). \quad (3.37)$$

Что касается влияния элементного состава керогена на плотность смолы, то она, согласно ожиданиям, повышается с возрастанием содержания в керогене кислорода и серы и снижается при его обогащении водородом (табл. 3.1). Отметим лишь, что плотность смолы полукоксования отрицательно коррелирует с содержанием углерода в ОБ сланца, что из имеющихся представлений непосредственно не вытекает:

$$\rho = -0,0016C^o + 1,04 \quad (n = 59; R = 0,246; s = 0,05), \quad (3.38)$$

а осернение керогена приводит не только к возрастанию плотности суммарной смолы, но и к повышению содержания в ней бензиновой фракции (ср. также ур. (3.10) и (3.11)):

$$Ben = 1,11S^o + 11,01 \quad (n = 21; R = 0,449; s = 6,41). \quad (3.39)$$

Несколько неожиданно также, что и содержание кислорода в керо-

Таблица 3.1. Коэффициенты корреляции между данными о составе и свойствах смол полукоксования и показателями состава исходных сланцев

Table 3.1. Coefficients of correlation between the indices of oil shales and their semicoking oils

	C^T	H^T	S^T	N^T	O^T	$(H/C)^T$	Ben	Q	A_1^T	A_2^T	He^T	A_3^T
W^a	-0,15	-0,26	0,13	0,05	0,08	0,24	-0,25	-0,01	0,11	-0,03	0,20	-0,03
A^d	-0,25*	-0,14	0,21	-0,15	0,14	0,06	-0,09	0,03	0,20	-0,11	0,02	-0,22
$(OM)^d$	-0,08	-0,06	0,06	-0,13	0,08	0,08	-0,05	0,20	-0,20	-0,11	0,09	0,18
S_1^d	-0,68**	-0,62**	0,70**	0,05	0,37**	0,37**	-0,52**	0,47*	0,53**	0,46**	0,53**	-0,03
S_2^d	-0,41*	-0,48*	0,32	0,13	0,38	0,38	-0,45*	0,06	0,26	-0,40	0,54**	0,02
S_3^d	-0,13	-0,46	0,09	-0,15	0,40	0,40	-0,53*	0,33	0,19	-0,23	0,31	-0,08
SSO_4	0,28*	0,38**	-0,34**	0,03	-0,34**	0,36**	-0,53*	-0,53*	0,25	0,41**	-0,12	-0,25
H^o	0,31*	0,61**	-0,32*	-0,23	-0,40**	0,61**	-0,03	-0,03	-0,52**	0,36**	-0,09	-0,28
S^o	-0,67**	-0,47**	0,82**	-0,09	0,10	-0,34*	0,45*	0,45*	0,47**	-0,35*	0,44*	-0,12
N^o	-0,03	0,00	0,05	0,50**	-0,10	0,01	-0,47*	0,49*	0,00	-0,10	-0,01	0,12
o	-0,27	-0,42**	0,20	0,03	0,44**	-0,41**	0,49*	0,49*	0,31*	-0,28	0,20	0,12
$(H/C)^o$	0,17	0,43**	-0,13	-0,30*	-0,21	0,44**	0,39	0,39	0,31**	0,18	-0,03	-0,19
SiO_2	0,58**	0,18	-0,48**	-0,03	-0,12	0,04	0,07	0,07	-0,20	0,13	-0,35	0,31
Al_2O_3	0,53**	0,55**	-0,35*	-0,26	-0,40*	0,48**	0,07	0,07	-0,46**	0,24	-0,29	-0,06
Fe_2O_3	0,09	0,17	-0,12	-0,26	-0,05	0,17	0,29	0,29	-0,15	0,31	0,07	-0,38
CaO	-0,57**	-0,27*	0,47**	0,05	0,23	-0,14	-0,06	-0,06	0,26	-0,13	0,33	0,24
MgO	0,01	0,15	-0,13	0,28	-0,09	0,17	-0,50*	-0,50*	-0,26	0,06	-0,29	0,24
SO_3	-0,48**	-0,28	0,50**	0,18	0,26	-0,19	0,26	0,26	0,29	0,25	-0,14	0,07
$K_2O + Na_2O$	-0,01	-0,20	-0,07	0,16	0,15	-0,23	0,06	0,06	0,11	-0,45	0,22	0,39

Примечание. Коэффициенты корреляции, превышающие критические значения при уровне доверительной вероятности

$R = 0,90$, даны курсивом, при $P = 0,95$ — отмечены также звездочкой, при $P = 0,99$ — двумя звездочками.

Foot-note. The values of correlation coefficients exceeding the critical ones at the confidence probability $P = 0,90$ are given in italics, those at $P = 0,95$ are designated with an asterisk and those with $P = 0,99$ with two asterisks.

Таблица 3.2. Коэффициенты корреляции между данными о составе и свойствах смол полукоксования и показателями битуменов сланцев

Table 3.2. Coefficients of correlation between the indices of bitumens and shale oils

	C^T	H^T	S^T	N^T	O^T	$(H/C)^T$	Ben	ρ	A^T	Ar^T	He^T	Ac^T
B^d	-0,09	-0,08	0,05	0,33*	-0,04	-0,06	0,02	0,11	0,04	0,03	-0,02	-0,19
B^e	-0,07	-0,15	0,04	0,50**	-0,07	-0,15	0,08	0,25	-0,05	0,02	0,02	-0,10
C^B	0,66**	0,37*	-0,71**	0,08	-0,35	0,23	0,02	-0,65**	0,48**	-0,54**	-0,08	0,25
H^B	0,38*	0,61**	-0,60**	0,17	-0,21	0,59**	-0,06	-0,55**	0,64**	-0,40*	-0,29	-0,20
S^B	-0,66**	-0,72**	0,88**	-0,41	0,11	-0,64**	0,81	0,65**	-0,55*	0,65**	0,08	0,39
N^B	-0,32	-0,18	0,36	0,52**	-0,05	-0,10	-0,05	0,34	-0,05	0,06	-0,06	-0,01
O^B	-0,75**	-0,41	0,57*	-0,23	0,31	-0,23	0,54	-0,53*	-0,61**	0,43	0,34	0,18
$(H/C)^B$	0,06	0,47**	-0,33	0,14	-0,02	0,51**	-0,14	-0,25	0,38*	-0,09	-0,26	-0,33
A^B	0,28	0,22	-0,33	0,28	0,07	0,16	-0,14	-0,04	0,11	0,05	-0,20	-0,07
Ar^B	0,25	-0,06	-0,20	0,33	-0,01	-0,14	-0,07	0,18	-0,21	0,16	0,11	-0,07
He^B	-0,20	-0,05	0,20	-0,32	-0,05	0,01	0,21	-0,14	0,07	-0,13	0,08	0,07
Ac^B	-0,40	-0,28	0,43	-0,20	0,13	-0,19	0,57	0,15	-0,22	0,39	-0,07	0,02

Примечание. См. примечание к табл.3.1.

Foot-note. See the foot-note in Table 3.1.

Таблица 3.3. Коэффициенты корреляции между данными о составе и свойствах смол полукоксования и показателями выхода продуктов полукоксования

Table 3.3. Coefficients of correlation between the indices of shale oils and the data on the semicoking products yield

	T^d	W^d	sK^d	G^d	T^o	W^o	sK^o	G^o
C^T	-0,03	-0,22	0,14	-0,21	0,05	-0,06	0,11	-0,29*
H^T	0,18	-0,24	-0,09	-0,16	0,45**	-0,03	-0,40**	-0,21
S^T	0,01	0,10	-0,10	0,14	-0,08	0,03	-0,09	0,19
N^T	-0,14	0,12	0,09	0,00	0,07	0,30*	-0,24	0,21
O^T	-0,03	0,39**	-0,12	0,14	-0,21	0,33*	0,07	0,14
$(H/C)^T$	0,22	-0,21	-0,14	-0,12	0,51**	-0,02	-0,49**	-0,15
Ben	0,08	0,35	-0,11	0,15	-0,33	0,05	0,22	0,00
e	-0,35**	0,04	0,27	-0,07	-0,37**	0,11	0,28*	0,14
Al^T	0,00	-0,02	0,14	-0,33*	0,19	0,30*	-0,18	-0,33*
Ar^T	0,01	0,03	-0,11	0,17	-0,08	-0,23	0,16	0,06
Het^T	0,07	0,14	-0,17	0,34*	-0,14	-0,13	0,07	0,36*
Ac^T	-0,09	-0,02	0,11	-0,11	-0,23	0,07	0,23	-0,10

Примечание. См. примечание к табл. 3.1.

Foot-note. See the foot-note in Table 3.1.

гене положительно коррелирует с содержанием в смоле низкокипящей фракции:

$$Ben = 0,51O^o + 6,72 \quad (n = 20; R = 0,486; s = 6,43). \quad (3.40)$$

Относительно статистической связи состава смолы полукоксования с битумоидом сланца (табл. 3.2) можно указать, что с возрастанием выхода битумоида на ОВ сланца смола обогащается азотом (см. также ур. (1.37) и (1.48) [1]), а содержание одноядерных ароматических углеводов в ней, как правило, снижается:

$$Arm^T = -0,43B^o + 11,55 \quad (n = 33; R = -0,365; s = 5,08; P > 0,95), \quad (3.41)$$

где Arm^T — содержание моноциклических ароматических углеводов в смоле, %.

Битумоиды сланцев и смолы их полукоксования тесно связаны между собой по элементному составу (по С, Н, S и N на уровне $P > 0,99$), что можно интерпретировать как указание на общность исходного материала для формирования битумоида и нерастворимой части ОВ сланца, то есть так, что в типичном случае для горючих сланцев характерны автохтонные, сингенетичные битумоиды.

В заметной мере с элементным составом битумоида связаны также плотность смолы полукоксования и ее групповой химический состав (табл. 3.2).

Из приведенных в табл. 3.3 данных о зависимости состава смолы полукоксования от выхода продуктов термодеструкции следует, что чем выше выход смолы в расчете на кероген, тем она обычно богаче водородом, тем ниже ее плотность (ур. (3.8)) и тем меньше она содержит гетероатомных, в частности кислотных, соединений:

$$H^T = 0,036T^o + 9,12 \quad (n = 70; R = 0,454; s = 1,90); \quad (3.42)$$

$$(H/C)^T = 0,0049T^o + 1,33 \quad (n = 70; R = 0,506; s = 0,13); \quad (3.43)$$

$$Het^T = -0,11T^o + 46,11 \quad (n = 49; R = -0,143; s = 12,69); \quad (3.44)$$

$$Ac^T = -0,16T^o + 11,51 \quad (n = 54; R = -0,228; s = 10,47). \quad (3.45)$$

Повышенному выходу пирогенетической воды сопутствует обогащение смолы кислородом и азотом:

$$O^T = 0,084W^o + 1,93 \quad (n = 46; R = 0,334; s = 1,46); \quad (3.46)$$

$$N^T = 0,019W^o + 0,82 \quad (n = 56; R = 0,295; s = 0,42), \quad (3.47)$$

что, по всей видимости, обусловлено своеобразием таких керогенов (см. также ур. (1.32) [1], (2.9), (2.18), табл. 2.1 [2]).

Возрастание выхода полукокса (коррелирует с содержанием кислорода в керогене — ур. (2.21) [2]) обычно сопровождается формированием относительно тяжелой, бедной водородом смолы:

$$\rho = 0,00090sK^o + 0,90 \quad (n = 48; R = 0,279; s = 0,048); \quad (3.48)$$

$$H^T = -0,033sK^o + 11,56 \quad (n = 59; R = -0,398; s = 1,14), \quad (3.49)$$

а усиленному газовыделению сопутствует образование смолы с повышенным содержанием гетероатомных соединений:

$$Het^T = 0,53G^o + 33,28 \quad (n = 42; R = 0,362; s = 11,92). \quad (3.50)$$

Что касается характера связи показателей смолы между собой, то он в большинстве случаев предсказуем; например, положительная корреляция содержания кислорода и серы в смоле с ее плотностью, обратная зависимость между сернистостью смолы и содержанием в ней водорода и т. п. Целесообразно отметить лишь некоторые статистические связи, не вытекающие из общих соображений столь явно.

Так, плотность смолы отрицательно коррелирует с содержанием в ней не только водорода, но и углерода (см. также ур. (3.38)):

$$\rho = -0,011C^T + 1,82 \quad (n = 53; R = -0,631; s = 0,035; P > 0,99), \quad (3.51)$$

а возрастание содержания водорода в смоле сопровождается также повышенным содержанием углерода:

$$C^T = 1,27H^T + 69,68 \quad (n = 70; R = 0,609; s = 2,01; P > 0,99). \quad (3.52)$$

Последнюю зависимость можно с близкой достоверной вероятностью представить также в виде

$$C^T = 70,54 \cdot 1,016H^T \quad (n = 70; R = 0,610; s = 2,01); \quad (3.53)$$

$$C^T = 29,97 \lg H^T + 52,51 \quad (n = 70; R = 0,604; s = 2,02). \quad (3.54)$$

Содержание азота в смоле статистически достоверно не связано с содержанием ни углерода и водорода, ни кислорода и серы, хотя между двумя последними имеет место определенная положительная корреляция ($P > 0,90$):

$$S^T = 0,440T^T + 1,21 \quad (n = 50; R = 0,265; s = 2,46), \quad (3.55)$$

то есть высокосернистые сланцевые смолы обычно содержат также повышенное количество кислорода.

Выводы

1. Возрастание содержания карбонатов в горючих сланцах сопровождается образованием смолы полукоксования повышенной плотности и сернистости.
2. Содержание алюмосиликатов в минеральной части сланца положительно коррелирует с содержанием в смоле углерода и водорода, а также с величиной атомного отношения Н/С и отрицательно — с плотностью смолы.
3. Сера пирита в незначительной мере участвует в формировании сернистых соединений смолы, но обуславливает ее ароматизацию. Сера смолы берет начало в основном от органической серы сланца.
4. Смола сланцев, содержащих повышенное количество ванадия, молибдена, никеля, кобальта, хрома и меди относительно обогащена азотом, имеет повышенную плотность, содержит меньше обычного водорода и заметно ароматизирована.
5. Чем выше выход смолы полукоксования в расчете на кероген, тем она в типичном случае богаче водородом, тем ниже ее плотность и тем меньше она содержит гетероатомных, в частности кислотных, соединений.
6. Плотность суммарной сланцевой смолы и содержание в ней бензиновой фракции статистически между собой не связаны. Возрастание содержания кислорода и серы в исходном керогене приводит, как правило, к формированию смолы с повышенным выходом низкокипящих фракций.
7. Нерастворимая часть органического вещества горючих сланцев, их битумоиды и смолы полукоксования тесно связаны между собой по элементному составу.
8. Повышенный выход пирогенетической воды на кероген ассоциируется с возрастанием содержания кислорода и азота в смоле полукоксования.

K. UROV, A. SUMBERG, H. TAMVELIUS

CORRELATIONS BETWEEN THE INDICES OF COMPOSITION AND PROPERTIES OF OIL SHALES AND THEIR THERMAL DECOMPOSITION PRODUCTS

3. CHEMICAL COMPOSITION OF SHALE OILS

Summary

In addition to the preceding communications on the correlations between parameters of oil shales [1, 2], in the present work the connection of the shale oils composition and properties with the other indices of shales have been characterized.

It has been shown that a high carbonates content of shales leads, as a rule, to the formation of oils of higher density and sulphur content than usual (Table 3.1). The role of pyritic sulphur in the formation of the oils sulphur compounds is insignificant but it causes a remarkable aromatization of oils; the sulphur of oils is associated mainly with the organic sulphur of shales.

Alumosilicates correlate positively with the carbon and hydrogen contents of shale oils, as well as with their atomic H/C ratio. The oils from shales that contain more chromium, cobalt, copper, molybdenum, nickel and vanadium than usual are, as a rule, of higher density, relatively enriched in nitrogen and contain hydrogen below the average. The nitrogen content of shale oils correlates also positively with the magnesium content of shales.

It has been established that the gasoline fraction content in shale oils and their density are not connected between themselves, but the latter correlates

positively with oxygen and sulphur in kerogens. The elemental composition of shale oils is strongly connected with that of kerogens and bitumens (Table 3.2). A high semicoking oil yield, kerogen basis, is usually associated with a low density of the oil formed and its high hydrogen content (Table 3.3).

There is a tendency towards increasing oxygen and nitrogen contents of oils with increasing pyrogenetic water yield on kerogen. The nitrogen content of oil does not correlate with the carbon, hydrogen, oxygen or sulphur contents, but carbon and hydrogen, on the one hand, and oxygen and sulphur, on the other, do correlate positively between themselves.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уров К. Э., Сумберг А. И., Тамвелиус Х. Я. Корреляционные связи между показателями состава и свойств горючих сланцев и продуктов их термоллиза. 1. Вещественный состав сланцев // Горючие сланцы. 1992. Т. 9, № 2. С. 103—113.
2. Уров К. Э., Сумберг А. И., Тамвелиус Х. Я. Корреляционные связи между показателями состава и свойств горючих сланцев и продуктов их термоллиза. 2. Выход продуктов полукоксования // Там же. С. 114—120.

Институт химии
Академии наук Эстонии
г. Таллинн,
Эстония

Estonian Academy of Sciences,
Institute of Chemistry
Tallinn,
Estonia

Поступила в редакцию
18.06.91

Received 18 June 1991