

*К. Э. УРОВ, А. И. СУМБЕРГ, Х. Я. ТАМВЕЛИУС, И. Ф. ВЛЯХИНА*

**КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ СВЯЗИ МЕЖДУ ПОКАЗАТЕЛЯМИ  
СОСТАВА И СВОЙСТВ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ  
И ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМОЛИЗА  
4. ГАЗООБРАЗНЫЕ ПРОДУКТЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ**

*K. UROV, A. SUMBERG, H. TAMVELIUS, I. BLYAKHINA*

**CORRELATIONS BETWEEN THE INDICES  
OF COMPOSITION AND PROPERTIES OF OIL SHALES  
AND THEIR THERMAL DECOMPOSITION PRODUCTS  
4. GASEOUS PRODUCTS OF THERMOLYSIS**

В заключение серии статей [1—3] о корреляционных связях между показателями, характеризующими горючие сланцы, рассмотрим зависимость состава газа полукоксования от других показателей сланцев.

Принятые обозначения (в дополнение к приведенным в [1—3]):  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$  — содержание соответствующего компонента в газе полукоксования (в пересчете на безвоздушный газ), % по объему.

Сланцы, отличающиеся повышенной влажностью в воздушно-сухом состоянии, продуцируют при полукоксовании газ, богатый двуокисью углерода (табл. 4.1):

$$\text{CO}_2 = 2,68W^a + 16,19 \quad (n = 29; R = 0,524; s = 24,18). \quad (4.1)$$

Это, очевидно, связано с обогащенностью керогена таких сланцев кислородом (ур. (1.32) [1]), что в свою очередь обуславливает повышенный выход пирогенетической воды при полукоксовании (ур. (2.9) [2]) и более низкое, по сравнению со среднестатистическим, содержание водорода в смоле полукоксования (ур. (3.1) [1]).

Возрастание содержания керогена в сланце сопровождается снижением концентрации водорода в газе полукоксования и некоторым повышением содержания метана и этилена:

$$\text{H}_2 = -0,33(\text{OM})^d + 31,15 \quad (n = 42; R = -0,406; s = 11,60); \quad (4.2)$$

$$\text{CH}_4 = 0,24(\text{OM})^d + 15,64 \quad (n = 44; R = 0,322; s = 12,73); \quad (4.3)$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 = 0,13(\text{OM})^d - 0,12 \quad (n = 39; R = 0,449; s = 4,70). \quad (4.4)$$

По сравнению с ур. (4.2) немного лучшее приближение дает зависимость вида

$$\text{H}_2 = 12,62 + 197,3/(\text{OM})^d \quad (n = 42; R = 0,432; s = 11,45). \quad (4.5)$$

Явная положительная корреляция между общей сернистостью сланца и содержанием сероводорода в газе не требует дополнительных объяснений, снижение содержания водорода в газе

Таблица 4.1. Коэффициенты корреляции между данными о составе газообразных продуктов полукоксования и показателями состава исходных сланцев

Table 4.1. Coefficients of correlation between the indices of oil shales and their semicoking gases

	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
W <sup>a</sup>	0,52**	-0,20	0,13	-0,15	0,00	-0,25	-0,30	-0,26	0,13	-0,34	-0,14
A <sup>d</sup>	0,20	-0,14	-0,22	0,35*	-0,39**	-0,23	-0,02	0,01	-0,45**	-0,08	-0,01
(CO <sub>2</sub> ) <sup>d</sup>	-0,11	-0,01	-0,18	0,12	0,11	0,30*	0,34*	0,29	-0,07	0,24	0,27
(OM) <sup>d</sup>	-0,14	0,14	0,32	-0,41**	0,32*	0,07	-0,17	-0,14	0,45**	-0,06	0,11
S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	-0,15	-0,06	0,69**	-0,29	-0,03	-0,11	-0,08	-0,13	-0,29	-0,18	0,24
S <sub>d</sub> <sup>d</sup>	0,59*	0,19	0,39	0,22	0,28	0,12	-0,01	-0,02	-0,27	-0,07	-0,16
S <sub>SO</sub> <sup>d</sup>	-0,12	0,41	0,20	-0,24	0,24	-0,41	-0,56	-0,57	-0,39	-0,35	-0,58
C <sup>e</sup>	-0,33	-0,19	-0,26	0,08	0,18	0,30	0,30	0,35	0,32	0,23	0,36
H <sup>o</sup>	-0,26	-0,11	-0,29	0,38*	-0,13	0,00	0,19	-0,33	0,35*	0,16	0,42*
S <sup>o</sup>	0,14	-0,04	0,46*	-0,15	-0,23	-0,37	-0,08	-0,06	-0,39	-0,12	-0,10
N <sup>o</sup>	0,06	0,20	-0,28	0,19	0,33	0,25	0,05	-0,04	-0,14	0,13	-0,08
O <sup>o</sup>	0,34	-0,03	0,15	-0,04	-0,28	-0,59**	-0,46*	-0,48*	-0,25	-0,40	-0,48
(H/C) <sup>o</sup>	-0,06	0,00	-0,15	0,39*	-0,30	-0,22	-0,01	0,12	0,16	0,01	0,22
SiO <sub>2</sub>	0,17	0,14	-0,16	0,01	-0,18	-0,40	-0,33	-0,31	-0,27	-0,29	0,27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,01	0,09	-0,25	0,31	-0,04	-0,03	-0,25	0,07	0,08	0,14	0,36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,13	-0,29	0,21	-0,10	-0,18	-0,27	-0,43	-0,18	-0,18	-0,19	-0,04
CaO	-0,14	-0,16	0,23	-0,10	0,11	0,28	0,26	0,22	0,16	0,21	0,16
MgO	-0,16	0,25	-0,35	0,23	0,07	0,29	0,06	0,09	0,18	0,05	0,15
SO <sub>3</sub>	0,60**	0,04	-0,14	-0,08	0,21	0,20	0,18	0,11	0,11	0,15	0,03
K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	-0,10	0,13	0,08	-0,14	0,29	0,13	0,29	0,44	0,15	0,43	0,64**

Примечание. Коэффициенты корреляции, превышающие критические значения при уровне доверительной вероятности  $P = 0,90$ , 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 as well and those with  $P = 0,99$  with two asterisks.

$$H_2 = -1,70S_t^d + 26,12 \quad (n = 38; R = -0,293; s = 12,34), \quad (4.6)$$

по всей видимости, связано с расходом части водорода на формирование сероводорода, в частности за счет серы пирита.

Положительная связь концентрации сероводорода в газе полукоксования с содержанием органического вещества (ОВ) в сланце

$$H_2S = 0,28(OM)^d + 6,60 \quad (n = 32; R = 0,315; s = 12,30) \quad (4.7)$$

согласуется с тем (ур. (1.4) [1]), что более высокому содержанию керогена обычно соответствует также повышенное содержание сульфидной серы в сланце.

Содержание двуокиси углерода в газе отрицательно связано с содержанием серы в сланце, особенно сульфидной:

$$CO_2 = -7,74S_s^d + 37,06 \quad (n = 18; R = -0,587; s = 11,54), \quad (4.8)$$

что можно интерпретировать как результат разбавления газа сероводородом.

Ресурсы структур керогена, продуцирующих при термолизе двуокись углерода, ограничены и определяются наличием соответствующих кислородсодержащих группировок. Поэтому понятно, почему концентрация двуокиси углерода в газе полукоксования положительно коррелирует с содержанием кислорода в керогене:

$$CO_2 = 0,51O^o + 15,06 \quad (n = 26; R = 0,342; s = 10,70). \quad (4.9)$$

С углеродом связь отрицательная:

$$CO_2 = -0,49C^o + 56,13 \quad (n = 34; R = -0,331; s = 10,63). \quad (4.10)$$

Концентрация углеводородов, особенно предельных  $C_2$ — $C_4$  и непредельных  $C_3$ — $C_4$ , в газе полукоксования имеет тенденцию к снижению по мере обогащения керогена кислородом (табл. 4.1).

С содержанием в сланце растворимых органических соединений (битумоида) состав газа полукоксования связан слабо (табл. 4.2). Более заметна корреляция состава газа с элементным составом битумоида. Так, концентрация сероводорода в газе положительно связана не только с содержанием серы в битумоиде (а значит, и в ОВ сланца в целом — см. ур. (1.40) [1]), но и кислорода:

$$H_2S = 2,16O^B - 8,45 \quad (n = 10; R = 0,659; s = 13,70), \quad (4.11)$$

что закономерно, учитывая взаимосвязь концентраций этих элементов в битумоидах (ур. (1.49) [1]).

Возрастанию содержания углерода в битумоиде сопутствует снижение концентрации сероводорода в газе:

$$H_2S = -2,18C^B + 176,5 \quad (n = 18; R = -0,755; s = 10,00). \quad (4.12)$$

Содержание в газе углеводородов, за исключением  $C_2H_4$ , положительно коррелирует с содержанием в битумоиде (то есть и в керогене — ур. (1.4) [1]) азота, что еще раз указывает на своеобразие обогащенных азотом сланцев.

Интересно, что наивысшая концентрация этилена в газе полукоксования приурочена к сланцам с повышенным содержанием водорода в битумоиде (а значит, и в ОВ сланца в целом — см. ур. (1.38) [1]):

Таблица 4.2. Коэффициенты корреляции между данными о составе газообразных продуктов полукоксования и показателями битумоидов  
 Table 4.2. Coefficients of correlation between the indices of bitumens and the shales semicoking gases

	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
B <sup>d</sup>	0,09	-0,06	-0,10	-0,22	0,42*	0,21	0,02	-0,07	0,26	0,05	-0,03
B <sup>e</sup>	0,25	-0,20	-0,27	-0,05	0,24	0,28	0,16	0,05	-0,06	0,16	0,08
C <sup>B</sup>	0,19	0,13	-0,76**	-0,08	0,06	-0,04	-0,11	-0,04	0,28	0,01	-0,04
H <sup>B</sup>	-0,04	-0,16	-0,25	0,14	-0,12	0,02	0,00	0,08	0,53**	0,06	0,17
S <sup>B</sup>	0,09	-0,13	0,65*	-0,43	-0,21	-0,35	-0,23	-0,32	-0,35	-0,38	-0,29
N <sup>B</sup>	0,01	0,27	-0,17	0,19	0,36	0,58**	0,44*	-0,23	-0,23	0,43*	0,20
O <sup>B</sup>	0,04	0,04	0,66*	-0,53	0,08	0,20	0,34	0,27	-0,41	0,23	0,17
(H/C) <sup>B</sup>	-0,17	-0,27	0,20	0,18	-0,18	0,03	0,06	0,10	0,44*	0,05	0,20
A <sup>B</sup>	-0,28	-0,17	-0,17	0,18	0,29	0,23	0,10	0,11	0,29	0,19	0,03
A <sub>r</sub> <sup>B</sup>	-0,23	-0,15	-0,34	0,32	-0,04	0,17	0,04	0,01	-0,14	0,12	0,03
He <sup>B</sup>	0,22	0,24	0,30	-0,31	-0,02	-0,19	-0,07	-0,07	0,12	-0,16	-0,01
Ac <sup>B</sup>	0,25	0,03	0,40	-0,24	0,02	-0,42	-0,27	-0,23	-0,11	-0,32	-0,23

Примечание. См. примечание к табл. 4.1.  
 Foot-note. See the foot-note in Table 4.1.

$$C_2H_4 = 2,44H^B - 18,62 \quad (n = 28; R = 0,533; s = 5,07); \quad (4.13)$$

$$C_2H_4 = 14,34(H/C)^B - 17,42 \quad (n = 28; R = 0,440; s = 5,39). \quad (4.14)$$

Химический состав газа полукоксования в известной мере связан также с выходом продуктов термодеструкции из сланца (табл. 4.3). Так, содержание двуокиси углерода в газе отрицательно коррелирует с выходом смолы полукоксования на кероген:

$$CO_2 = -0,34T^o + 36,94 \quad (n = 40; R = 0,422; s = 11,84) \quad (4.15)$$

и положительно — с выходом полукокса и, особенно, пирогенетической воды:

$$CO_2 = 0,95W^o + 14,44 \quad (n = 36; R = 0,450; s = 11,70). \quad (4.16)$$

Таблица 4.3. Коэффициенты корреляции между данными о составе газообразных продуктов полукоксования и выходе продуктов полукоксования

Table 4.3. Coefficients of correlation between the indices of semicoking gases and the data on the semicoking products yield

	$T^d$	$W^d$	$sK^d$	$G^d$	$T^o$	$W^o$	$sK^o$	$G^o$
CO <sub>2</sub>	-0,37*	0,23	0,23	-0,17	-0,42**	0,45**	0,35*	-0,14
CO	0,08	-0,10	-0,14	0,34*	0,02	-0,26	-0,20	0,51**
H <sub>2</sub> S	0,27	0,26	-0,36	0,36	-0,07	0,06	-0,14	0,29
H <sub>2</sub>	-0,16	-0,15	0,19	-0,36*	0,37*	0,05	-0,31	-0,23
CH <sub>4</sub>	0,24	0,30	-0,26	0,40*	-0,10	0,13	-0,11	0,46**
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,13	0,09	-0,09	0,11	0,15	0,18	-0,46**	0,43**
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-0,08	0,03	0,08	-0,05	0,19	0,20	-0,47**	0,34*
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-0,04	-0,06	0,08	-0,07	0,27	0,09	-0,45*	0,26
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,53*	0,05	-0,55**	0,60**	0,27	-0,08	-0,30	0,26
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,01	0,05	0,08	-0,05	0,13	0,24	-0,46**	0,36*
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,03	-0,03	0,02	-0,03	0,36*	0,10	-0,51**	0,28

Примечание. См. примечание к табл. 4.1.  
Foot-note. See the foot-note in Table 4.1.

Последнее увязывается с ранее выявленными зависимостями (ур. (1.32) [1], (2.9) [2], (4.1) и (4.9)).

Несколько сложнее объяснить положительную корреляцию содержания водорода в газе с выходом смолы полукоксования на кероген

$$H_2 = 0,26T^o + 12,31 \quad (n = 41; R = 0,365; s = 10,67), \quad (4.17)$$

что не вполне увязывается с ранее полученными зависимостями (ур. (2.1) [1] и (4.2)). Полагаем, что это обусловлено конкурирующим влиянием нескольких факторов: природой керогена, степенью развития вторичных реакций при термолизе и др.

Что касается связи состава газа с показателями выхода других продуктов полукоксования, то возрастанию выхода полукокса на кероген сопутствует уменьшение содержания углеводородов в газе, а повышению выхода суммарного газа — возрастание их концентрации (табл. 4.3). Обильное газообразование обычно сопровождается также обогащением газа окисью углерода:

$$CO = 0,30G^o + 1,46 \quad (n = 34; R = 0,508; s = 3,86). \quad (4.18)$$

Таблица 4.4. Коэффициенты корреляции между данными о составе газообразных продуктов полукоксования и показателями смолы полукоксования  
 Table 4.4. Coefficients of correlation between the indices of shale oils and semicoking gases

	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
C <sup>T</sup>	-0,13	0,05	-0,56**	0,15	-0,02	-0,05	-0,06	0,03	0,20	0,05	0,09
H <sup>T</sup>	-0,10	0,13	-0,48**	0,44**	-0,18	0,11	0,14	0,23	0,20	0,20	0,29
S <sup>T</sup>	0,14	-0,21	0,67**	-0,28	-0,04	-0,09	-0,05	-0,12	-0,35	-0,15	-0,21
N <sup>T</sup>	0,02	0,02	-0,20	0,46*	0,12	0,18	0,08	0,05	0,02	0,05	0,08
O <sup>T</sup>	-0,04	-0,12	0,44	-0,31	0,14	0,02	-0,04	-0,16	0,06	-0,05	-0,13
(H/C) <sup>T</sup>	-0,07	0,13	-0,39*	0,47**	-0,19	0,14	0,19	0,26	0,17	0,21	0,32
Ben	-0,03	-0,25	0,40	-0,24	-0,04	-0,29	-0,39	-0,52	0,05	-0,29	-0,51
o	0,23	0,31	0,54*	-0,31	-0,11	-0,11	-0,12	-0,17	-0,50**	-0,23	-0,25
Al <sup>T</sup>	-0,04	-0,22	-0,36	0,19	-0,02	0,07	0,05	0,10	0,26	0,11	0,04
Ar <sup>T</sup>	-0,06	-0,33	0,48*	0,20	-0,12	-0,24	-0,12	-0,10	-0,22	-0,29	-0,12
He <sup>T</sup>	0,25	0,45*	-0,20	-0,33	0,16	0,12	0,00	-0,07	0,22	0,09	0,06
Ac <sup>T</sup>	0,16	0,32	0,13	-0,35	-0,02	-0,10	-0,13	-0,11	-0,11	-0,01	0,17

Примечание. См. примечание к табл. 4.1.

Foot-note. See the foot-note in Table 4.1.

Судя по приведенным в табл. 4.4 данным, состав газа полукоксования в определенной степени связан также с показателями смолы, образующейся в этом процессе.

Поскольку высокий выход смолы на кероген ассоциируется с повышенным содержанием этилена в газе (табл. 4.3), а плотность смолы отрицательно коррелирует с ее выходом (ур. (3.8) [3]), то трюднообъяснимая на первый взгляд обратная связь между плотностью смолы полукоксования и содержанием в газе этилена

$$\rho = -0,0037C_2H_4 + 0,95 \quad (n = 30; R = -0,501; s = 0,038) \quad (4.19)$$

представляется вполне закономерной.

Так как концентрация сероводорода в газе связана с содержанием серы в смоле полукоксования:

$$H_2S = 2,90S^T + 4,37 \quad (n = 24; R = 0,671; s = 10,34), \quad (4.20)$$

то, учитывая положительную корреляцию плотности смолы с ее сернистостью

$$\rho = 0,010S^T + 0,90 \quad (n = 47; R = 0,650; s = 0,034; P > 0,99), \quad (4.21)$$

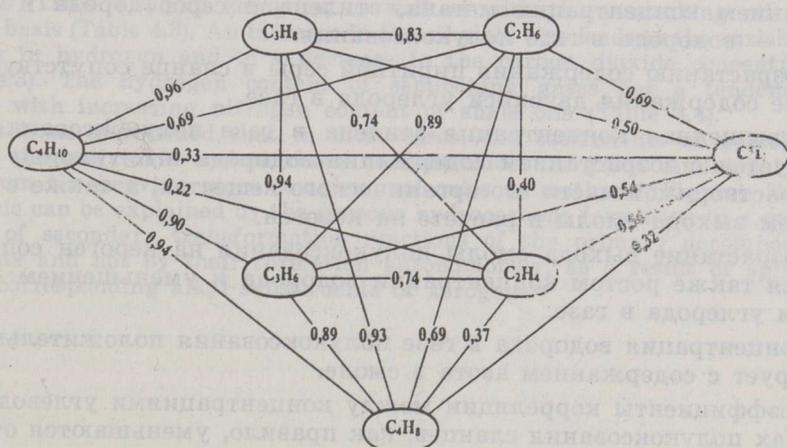
закономерна и зависимость

$$\rho = 0,0015H_2S + 0,93 \quad (n = 22; R = 0,536; s = 0,033). \quad (4.22)$$

Менее очевидна обратная зависимость между содержанием в газе сероводорода и содержанием в смоле углерода и водорода:

$$H_2S = -2,82C^T + 246,6 \quad (n = 30; R = -0,558; s = 10,93); \quad (4.23)$$

$$H_2S = -5,26H^T + 67,96 \quad (n = 30; R = -0,478; s = 11,57). \quad (4.24)$$



Коэффициенты парной корреляции между концентрациями индивидуальных углеводородов в газах полукоксования горючих сланцев

Coefficients of a pair correlation between the concentrations of various hydrocarbons in the oil shales semicoking gases

Обогащению смолы водородом сопутствует возрастание концентрации водорода в газе:

$$H_2 = 4,17H^T - 21,98 \quad (n = 38; R = 0,441; s = 9,59), \quad (4.25)$$

что согласуется с ур. (3.42) [3] и (4.17).

Своеобразие обогащенных азотом керогенов проявляется в их повышенной способности продуцировать водород при термоллизе:

$$H_2 = 9,56N^T + 9,16 \quad (n = 31; R = 0,458; s = 9,50). \quad (4.26)$$

Относительно взаимной связи отдельных компонентов газа полукоксования получим любопытную картину, если сравним между собой коэффициенты корреляции, характеризующие связь концентраций различных газообразных углеводородов (рисунок). По мере удаления от наиболее «тяжелого»  $C_4H_{10}$  к простейшему  $CH_4$  коэффициенты корреляции между соседними компонентами в большинстве случаев уменьшаются, и это независимо от выбранного пути. При этом все коэффициенты положительны и, кроме одного случая ( $C_4H_{10}-C_2H_4$ ), больше критического значения при  $P = 0,90$  ( $C_4H_8-CH_4$ ),  $P = 0,95$  ( $C_4H_{10}-CH_4$ ,  $C_4H_8-C_2H_4$ ) или  $P = 0,99$  (остальные 17 зависимостей).

По нашему мнению, вышеуказанное свидетельствует о том, что газообразные углеводороды имеют не автономное происхождение (из соответствующих алкильных заместителей в керогене), а образуются в общем каскаде реакций термического преобразования первичных продуктов термодеструкции керогена.

## Выводы

1. Газ полукоксования сланцев, характеризующихся повышенной аналитической влажностью, относительно обогащен двуокисью углерода.
2. Увеличение содержания керогена в сланце сопровождается возрастанием концентрации метана, этилена и сероводорода и снижением — водорода в газе полукоксования.
3. Возрастанию содержания пиритной серы в сланце сопутствует снижение содержания двуокиси углерода в газе.
4. Повышенная концентрация этилена в газе полукоксования ассоциируется с возрастанием содержания водорода в битумоиде сланца и нерастворимой части его органического вещества, а также с увеличением выхода смолы в расчете на кероген.
5. Возрастание выхода смолы полукоксования на кероген сопровождается также ростом концентрации водорода и уменьшением — двуокиси углерода в газе.
6. Концентрация водорода в газе полукоксования положительно коррелирует с содержанием азота в смоле.
7. Коэффициенты корреляции между концентрациями углеводородов в газах полукоксования сланцев, как правило, уменьшаются от более сложных к простейшим соединениям. Это свидетельствует в пользу их образования в общем каскаде реакций термического преобразования первичных осколков деструкции керогена, а не автономным путем — отщеплением соответствующих алкильных заместителей.

## Закключение

Настоящая работа (сообщения [1—4]) в значительной мере представляет собой сводку справочного материала для последующей работы по характеристике горючих сланцев. Ввиду ограниченного объема статей в виде регрессионных уравнений приведены лишь наиболее существенные и значимые (в аспекте уровня достоверной вероятности) зависимости между показателями состава и свойств горючих сланцев. В виде выводов выделены те из них, которые, по мнению авторов, по-новому освещают взаимосвязь характеристик этого вида каустобиолитов. Значение выявленных зависимостей подробнее не обсуждаются, полученные результаты не сопоставляются с литературными данными; и то и другое предполагается более детально проанализировать в ходе дальнейшей работы.

K. UROV, A. SUMBERG, H. TAMVELIUS, I. BLYAKHINA

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

### 4. GASEOUS PRODUCTS OF THERMOLYSIS

#### Summary

As a continuation of the previous communications on correlations between the composition and properties of oil shales [1—3], those concerning the composition of semicoking gas has been examined in the present work. It has been established that an increase in the analytical (equilibrium) moisture content of shales is usually accompanied by enrichment of semicoking gases in carbon dioxide (Table 4.1), while an increase in the organic content is associated with a decrease in the hydrogen concentration in thermolysis gases and their enrichment in methane, ethylene and hydrogen sulphide.

The pyritic sulphur content of shales correlates negatively with the carbon dioxide concentration in semicoking gases. It has also been demonstrated that the ethylene content of gases is associated with that of hydrogen in the shales bitumens (Table 4.2) and kerogens, as well as with the semicoking oil yield, kerogen basis (Table 4.3). An increase in the oil yield also leads to the enrichment of gases in hydrogen and to a decrease in the carbon dioxide concentration (Table 4.3). The hydrogen content of semicoking gases has a tendency to increase with increasing nitrogen content of shale oils (Table 4.4).

It has been established that in most cases, the coefficients of correlation between the individual hydrocarbons concentrations in gases diminish in the order from the heavier, more complex molecules to methane (Figure). To our mind, this can be explained by the gaseous hydrocarbons formation in a general cascade of secondary transformation reactions of the primary decomposition fragments and not by their formation autonomously, as a result of splitting off the corresponding alkyl substituents of kerogens.

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.
3. Уров К. Э., Сумберг А. И., Тамвелиус Х. Я. Корреляционные связи между показателями состава и свойств горючих сланцев и продуктов их термоллиза. 3. Состав смолы полукоксования // Там же. № 3. С. 231—240.

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