

Р. КОХ, К. КИИС

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОЦЕССА ТЕРМОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА АРГИЛЛИТА — ДИКТИОНЕМОВОГО СЛАНЦА МААРДУСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

1. ВЫХОД ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА

(Представил О. Куррет)

Существуют две противоположные точки зрения на влияние минерального компонента в составе ископаемого горючего на процесс его термолита. Одни, например [1-3], утверждают, что минеральная часть керогенсодержащего сырья совсем не влияет на течение процесса или, если влияет, то лишь в очень малой степени, другие [4-9], наоборот, в полной мере признают это каталитическое влияние неорганического вещества в горючем ископаемом. Теоретической стороне этого влияния посвящено также значительное число работ, например [10, 11]. Экспериментально установили [8] следующую эффективность каталитического воздействия отдельных минералов на процесс термолита горючего сланца: иллит > Ca²⁺-бентонит > монтмориллонит > каолинит (Марокко) > Na⁺-бентонит > CaCO₃ (Merck) > гипс > каолинит (Франция). Аналогично для смесей угольного мацерала с минералами установили [9], что при их термолите каталитическая активность минералов убывает в ряду Al₂O₃ > бентонит > каолинит > CaCO₃.

При термолите горючего сланца кашпирского месторождения установили [12], что при увеличении содержания органического вещества (ОВ) в термолитируемом сланце с 1,5 до 36% (в 24 раза) выход смолы (на ОВ) возрастает с 13 до 42% при одновременном изменении состава получаемых продуктов. Авторы [12] предполагают, что минеральное вещество в этом процессе играет роль адсорбента, способствующего увеличенному образованию газа и органического остатка в полукоксе. В противоположность А. Я. Аарна [13], отрицавшему указанное влияние, К. Лутс [14] и Я. И. Хисин [15], а позже и В. М. Ефимов с сотр. [16] нашли, что минеральная часть горючего сланца-кукерсита оказывает каталитическое влияние на процесс его термолита. Так, при увеличении содержания ОВ в кукерсита с 26,8 до 68,6% выход смолы (на ОВ) увеличивается с 62,2 до 66,8%. Исследуя диктионемовый сланец, А. К. Сийрде [17] пришла к заключению, что минеральная масса в сланце не оказывает заметного влияния на выход продуктов термического разложения. Результаты нашего исследования не подтверждают этой точки зрения.

ОВ диктионемового сланца представлено альгоколлинитом и мало изменившимися в ходе диагенеза остатками граптолитов [18].

По данным А. А. Кордикова [19] и устному сообщению Х. Г. Палмре, минеральная часть сланца представлена ортоклазом, альбитом, кварцем, опалом, иллитом, мусковитом, биотитом, хлоритом, каолинитом, пиритом, рутилом, ильменитом, кальцитом, доломитом, гипсом. В тяжелой фракции присутствуют турмалин, циркон, апатит, гранат, а в виде аксессуариев — ставролит, эпидот, дистен, анатаз, окислы и гидроокислы

железа, амфиболы, пироксены, глауконит. Из числа микроэлементов в сланце присутствуют Li, Be, B, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Cd, In, TR, Pb, W. Сообщается о наличии урана [20]. В определенной мере перечисленные элементы могут также каталитически воздействовать на процесс термоллиза, тем более что, например, V, Mn, Co, Ni, Mo, W и др. входят в состав ряда промышленных катализаторов.

Экспериментальная часть

В опытах по термоллизу использовали небогащенный диктионемовый сланец маардуского месторождения (проба 0) и два полученных из него флотационных концентрата I (проба I) и II (проба II).^{*} Термоллиз проводили в цилиндрической (частично покрытой алюминиевой оболочкой) стальной реторте диаметром 106 мм, высотой 180 мм и объемом 1,59 л. Температуру внутри реторты измеряли с помощью термопар. За температуру термоллиза принимали температуру в центре реторты. Летучие продукты удалялись из верхней части реторты и конденсировались водяным холодильником. Жидкие продукты скапливались в приемнике, а газ — в газгольдере.

Подвергаемый термоллизу материал, тониной — 200 меш (—74 мкм), агломерировали согласно технологии, практиковавшейся в секторе обогащительных процессов Института химии Академии наук ЭССР, в шарики диаметром 10—15 мм и сушили до постоянного веса при 105°С. Регулирование температуры термоллиза проводили вручную. Скорость подъема температуры составляла 2 град/мин. По приближении температуры к заданному значению скорость ее повышения снижали до ~1 град/мин с целью выравнивания ее по всей массе. Несмотря на приложенные усилия, полного выравнивания температуры по всему объему реторты достигнуто не было. Например, в конце процесса термоллиза температура у стенок реторты была на 20° выше, чем в центре. За температуру термоллиза принимали температуру в центре реторты.

С исходным небогащенным диктионемовым сланцем опыты были проведены при 410, 490 и 600°, с концентратом I — при 350, 400, 450, 500, 550°, с концентратом II — при 400, 500 и 600°. Содержание в пробах отдельных химических компонентов определяли следующим образом: С, Н — по методу [21]; S_{общ} — с помощью модифицированного метода Гроте (температура в процессе анализа достигала 1200°); S_{пир} и S_{сульф} — по видоизмененному методу Повелла и Парра [22]; S_{орг} — по разности: S_{орг} = S_{общ} - (S_{пир} + S_{сульф}); N — по методу Кьельдаля; сумму (O + Cl) — из разности: (O + Cl) = OB - (C + H + S + N); потерю при прокаливании (п.п.п.) — прокаливанием пробы при 800°; содержание CO_{2 мин} — ее абсорбцией аскаритом и взвешиванием последнего; H₂O_{конст} — графически [23]; OB в сланце и концентратах — по формуле [23]: OB = п.п.п. - (H₂O_{конст} + 0,625S_{пир} + CO_{2 мин}); плотность смол — пикнометрическим методом.

Химический состав исходных материалов для термоллиза дается в табл. 1. Здесь обращает на себя внимание тот факт, что флотационное обогащение диктионемового сланца ведет к некоторому изменению состава его OB (табл. 1) — в нем изменяется количество С, S, N и суммы (O + Cl). Лучше всего это заметно по соотношению составляющих органическое вещество элементов, а именно:

^{*} В дальнейшем данная нумерация сохраняется и распространяется на все продукты термоллиза (газ 0, смола I, вода II и т. д.).

Атомное соотношение	Проба 0	Проба I	Проба II
H/C	1,25 ($K=1$)	1,15 ($K=0,92$)	1,16 ($K=0,93$)
S/C	0,019 ($K=1$)	0,009 ($K=0,474$)	0,011 ($K=0,579$)
N/C	0,024 ($K=1$)	0,019 ($K=0,792$)	0,018 ($K=0,75$)
(O+Cl)/C	0,1 ($K=1$)	0,12 ($K=1,2$)	0,12 ($K=1,2$)

где K — коэффициент, показывающий степень изменения рассматриваемых соотношений с углублением обогащения диктионемового сланца. Таким образом, при переходе от сланца к концентратам ОВ атомные соотношения элемента в органическом веществе изменяются: H/C — примерно в 0,92; S/C — 0,53; N/C — 0,77; (O+Cl)/C — в 1,2 раза. Сумму (O+Cl) можно приблизительно рассматривать только как кислород благодаря незначительности содержания Cl в ОВ.

Стандартными температурами проведения опытов по термолизу были избраны 400, 500 и 600°. Для приведения к стандартным температур 410 и 490° использовали метод экстраполяции. При этом считалось, что в пределах десятиградусного отклонения от экспериментальных данных в этой области температур не происходит резкого изменения выходов продуктов термолиза. Для получения расчетным путем данных о выходах продуктов термолиза пробы I при 600° графически определяли выход продуктов при 550° для пробы II. Затем делением выходов продуктов пробы II при 600° на выходы при 550° получали коэффициент, используемый для вычисления перехода от выхода при 550° к выходу при 600° для пробы I. Потери в опытах колебались в пределах 0,45—5,52%. Для упрощения баланса материала в опытах эти потери элиминировали их пропорциональным распределением между полученными продуктами.

С целью получения истинного значения содержания ОВ в полукорке из экспериментально полученных значений ОВ вычитали содержание

Таблица 1

Химическая характеристика исходных проб *

Название компонента	Содержание, %		
	проба 0 (диктионемовый сланец)	проба I (концентрат I)	проба II (концентрат II)
Потеря при прокаливании	19,27	43,76	50,22
CO ₂ минеральная	0,19	0,12	0,11
H ₂ O конституционная	1,85	1,30	1,20
S _{общая}	2,56	2,76	3,27
S _{спиритная}	1,65	1,82	2,09
S _{органическая}	0,60	0,77	1,03
S _{сульфатная}	0,31	0,17	0,15
Органическое вещество (ОВ)	16,20	41,20	47,60

Элементный состав:

	на пробу	на ОВ	на пробу	на ОВ	на пробу	на ОВ
C	11,53	71,17	31,60	76,69	36,40	76,47
H	1,20	7,41	3,04	7,38	3,52	7,39
S	0,60	3,70	0,77	1,87	1,03	2,16
N	0,32	1,98	0,69	1,68	0,74	1,56
(O+Cl)	2,55	15,74	5,10	12,38	5,91	12,42
Итого:	16,20	100,00	41,20	100,00	47,60	100,00

* Анализы проведены К. Кийс.

Характеристика процесса термоллиза в зависимости от различного содержания ОВ в исходном материале

Номера опытов	Условия проведения опытов		Величина потеря, %	Выход, %							
	температура, °С	продолжительность, мин		смолы		газа		воды		органического остатка в полукоксе	
				на пробу	на ОВ	на пробу	на ОВ	на пробу	на ОВ		
Проба 0 — диктеномывый сланец ($\alpha_0 = 16,2\%$ ОВ)											
4	410	180	0,50	1,88	11,60	1,73	10,68	1,77	10,93	10,82	66,79
	400*			1,80	11,11	1,65	10,18	1,72	10,62	11,03	68,09
6	490	215	0,26	2,63	16,23	2,38	14,69	2,18	13,46	9,01	55,62
	500*			2,71	16,73	2,46	15,18	2,23	13,76	8,80	54,32
11	600	330	0,77	2,85	17,59	3,12	19,26	2,51	15,49	7,72	47,65
Проба I — флотационный концентрат I ($\beta_1 = 41,2\%$ ОВ)											
1	350	340	1,30	1,58	3,83	0,92	2,23	1,34	3,25	37,36	90,70
3	400	350	1,55	3,74	9,08	2,72	6,60	1,78	4,32	32,96	80,00
5	450	360	1,88	7,15	17,35	4,26	10,34	2,10	5,10	27,69	67,21
8	500	350	0,45	8,54	20,73	6,57	15,95	2,32	5,63	23,77	57,69
9	550	350	1,67	11,34	27,52	8,14	19,76	2,75	6,67	18,97	46,04
	600**			11,79	28,62	8,79	21,33	2,90	7,04	17,72	43,00
Проба II — флотационный концентрат II ($\beta_2 = 47,6\%$ ОВ)											
2	400	325	5,52	7,38	15,50	2,56	5,38	1,94	4,08	35,72	75,04
7	500	420	3,28	12,82	26,93	6,93	14,56	2,67	5,61	25,18	52,90
10	600	420	3,29	14,48	30,42	8,75	18,38	3,09	6,49	21,28	44,71

* Расчетные данные выходов получены экстраполированием.

** Данные выходов получены графическим и расчетным путем.

кристаллизационной воды гипса, количество которого рассчитывали на основании содержания сульфатной серы. После этого из последней цифры вычли содержание минеральной составляющей соответствующего исходного материала. Таким путем получили значение термически модифицированного органического вещества в полукоксе. Соответствующие выходы продуктов термоллиза представлены в табл. 2 и на рис. 1—12.

Процесс термоллиза во времени продолжался до полного прекращения выделения смолы. Это объясняет различную продолжительность отдельных опытов по термоллизу исследуемых проб.

Обсуждение результатов

Выход продуктов термоллиза в пределах температур 400—600°

Первые капли смолы при термоллизе пробы I были отмечены при 330°, а при 350° выход смолы составлял уже 1,58% в расчете на исходный материал (табл. 2), что равнялось 14% ее выхода при 550°. По [17], первые капли смолы при термоллизе маардуского диктионемового сланца появлялись при 370°. На всех приведенных рисунках выходы продуктов термоллиза даны в пересчете на ОВ в исходном материале.

Смола. Как видно из табл. 2 и рис. 1 и 2, выходы смолы тем выше, чем выше температура термоллиза и чем выше в исходной пробе содержание ОВ. Представленная на рис. 1 кривая выходов смолы из сланца значительно более пологая, чем те же почти параллельно и более круто идущие кривые для концентратов. Разрыв между выходами смолы из сланца и концентратов начинает резко увеличиваться при температурах термоллиза выше 400°: $\gamma_c^0 \ll \gamma_c' < \gamma_c''$, где γ_c^i — выход смолы из i -й пробы.

Особенно резкое увеличение выходов смолы наблюдается при переходе от пробы I к пробе II в изотермах 400 и 500°. При 600° изотерма выхода смолы идет равномерно круто. Возможное объяснение поведения изо-

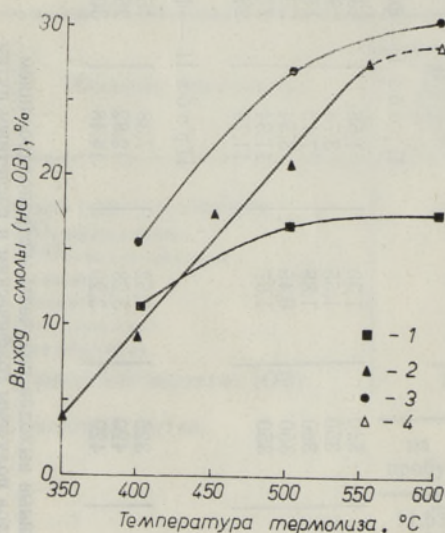


Рис. 1. Выход смолы из необогащенного диктионемового сланца (1) и полученных из него флотацией концентратов ОВ I (2) и II (3) в зависимости от температуры термоллиза; расчетный выход — 4.

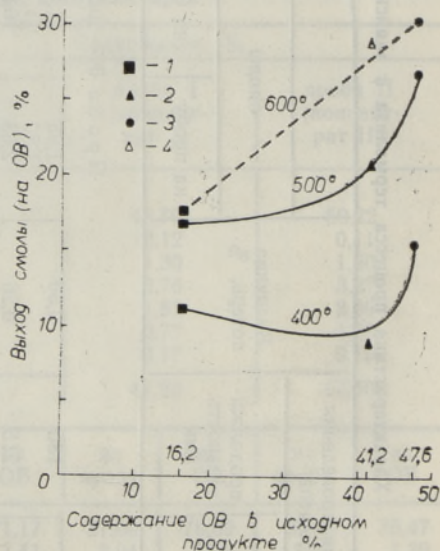


Рис. 2. Изотермы выходов смолы из необогащенного диктионемового сланца (1) и концентратов ОВ I (2) и II (3) в зависимости от содержания в них ОВ; расчетный выход — 4.

терм заключается в том, что в пробе I содержится несколько больше тонкодисперсного глинистого материала, способного адсорбировать большее количество термолизата, чем в пробе II. В табл. 3 представлена картина превышения выходов смолы при термоллизе концентратов I и II.

По рис. 3 и 4 видно, что плотности смол I и II, полученных при 400°,

имеют более низкое значение ($d=893, \dots \text{кг/м}^3$), чем плотность смолы 0. Еще более низка плотность смолы I, образующейся при 350° ($d=882,9 \text{ кг/м}^3$). Плотность смол, полученных при более высоких температурах (500—600°), тем выше, чем выше содержание ОВ в исходной пробе. Это можно объяснить тем, что при 400° наблюдается менее глубокое разложение ОВ концентратов I и II, тогда как в исходном сланце — каталитически активированное более глубокое его разложение. При более высоких температурах глубина разложения ОВ увеличивается, особенно сильно — в случае концентрата II, характеризующегося наименьшим содержанием минерального компонента. Можно думать, что компоненты минеральной части проб 0 и I в ходе термолиза отчасти качественно играют одну и ту же роль.

На рис. 5 и 6 представлены данные по содержанию в смоле углерода и водорода и их соотношения С/Н. Сравнивая рис. 3 и 5, увидим, что кривые плотностей смол аналогичны кривым содержания углерода в смолах, ход которых после 500° имеет асимптотический характер. Наименьшее содержание углерода характерно для смолы I, полученной при 350°. Ход кривых содержания водорода в смолах представляет собой

Температура термолиза, °С	Кратность превышения выходов смолы, раз		
	проба I к пробе 0	проба II к пробе 0	проба II к пробе I
400	0,82	1,39	1,71
500	1,24	1,61	1,30
600	1,64*	1,73	1,06*

* Выход смолы для пробы I при 600° получен расчетным путем.

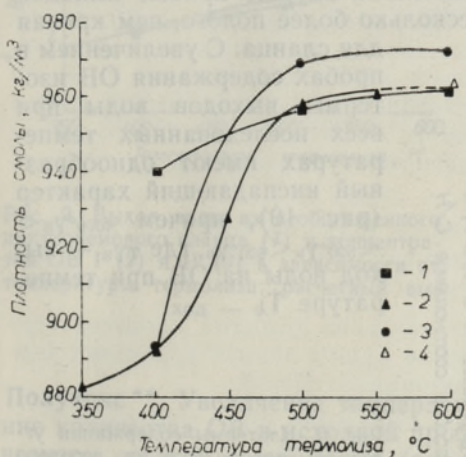


Рис. 3. Плотность смолы из необогатенного диктионемового сланца (1) и концентратов ОВ I (2) и II (3) в зависимости от температуры термолиза; расчетный выход — 4.

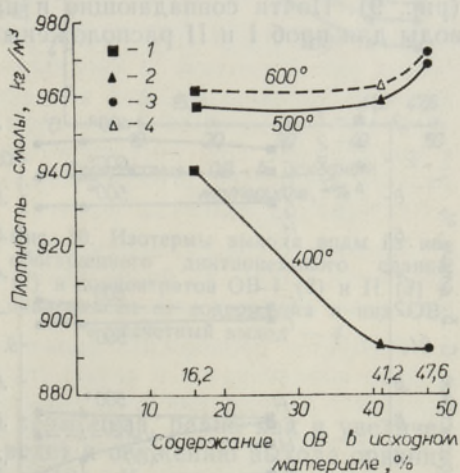


Рис. 4. Изотермы плотности смолы из необогатенного диктионемового сланца (1) и концентратов ОВ I (2) и II (3) в зависимости от содержания в них ОВ; расчетный выход — 4.

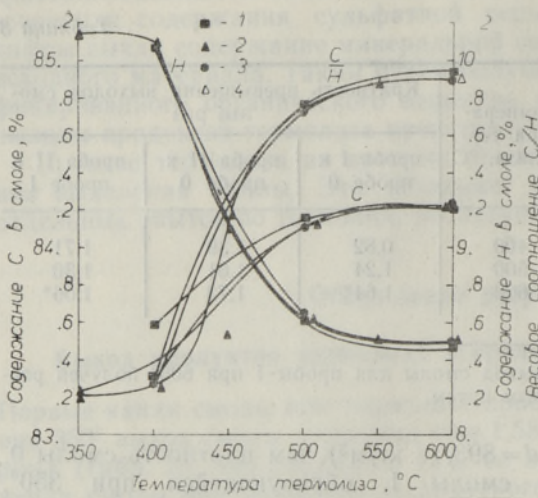


Рис. 5. Содержание углерода, водорода и их весовое соотношение в смоле из необогащенного диктyonемового сланца (1) и концентратов ОВ I (2) и II (3) в зависимости от температуры термоллиза; расчетный выход — 4.

увеличенное зеркальное отражение хода кривых содержания углерода. Ход кривых соотношения C/H в смолах в основном повторяет ход кривых плотностей.

С увеличением содержания органического вещества в термолизируемой пробе (рис. 6): 1) уменьшается содержание

углерода в смоле (с повышением температуры процесса это уменьшение становится менее интенсивным и далее наступает инверсия); 2) содержание в смоле водорода при всех температурах несколько возрастает и $[H]_{400^\circ} \gg [H]_{500^\circ} > [H]_{600^\circ}$, где $[H]_T$ — содержание водорода при температуре T; 3) величина соотношения C/H убывает, причем $(C/H)_{400^\circ} \ll (C/H)_{500^\circ} < (C/H)_{600^\circ}$.

Газ. В исследуемом диапазоне температур наименьшее количество газа образуется при термоллизе концентрата II (рис. 7). Несколько больший выход газа (до 475°) характерен для пробы I, за которой (также до 475°) следует проба 0. Выше 475° последние две пробы меняются местами. С увеличением количества ОВ в пробе изотерма выходов газа (рис. 8) при 400° круто спадает, а при более высоких температурах уменьшение выходов газа замедляется. Исключение составляет проба I, в случае которой выход газа близок к выходу газа для пробы 0 (влияние минеральной части в пробе I).

Вода. Максимальный выход воды термоллиза характерен для пробы 0 (рис. 9). Почти совпадающие и параллельно идущие полого, чем кривая

для сланца. С увеличением в пробах содержания ОВ изотермы выходов воды при всех исследованных температурах имеют однообразный ниспадающий характер (рис. 10), причем $4000^\circ \gamma_{\text{в}} < < 500^\circ \gamma_{\text{в}} < 600^\circ \gamma_{\text{в}}$, где $\gamma_{\text{в}}$ — выход воды на ОВ при температуре T.

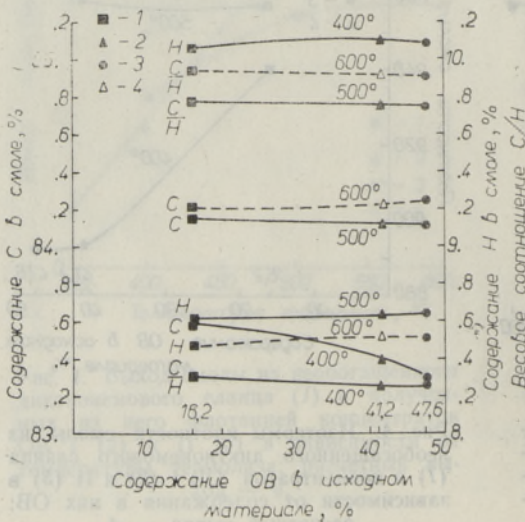


Рис. 6. Изотермы содержания углерода, водорода и их весового соотношения в смоле из необогащенного диктyonемового сланца (1) и концентратов ОВ I (2) и II (3) в зависимости от содержания в них ОВ; расчетный выход — 4.

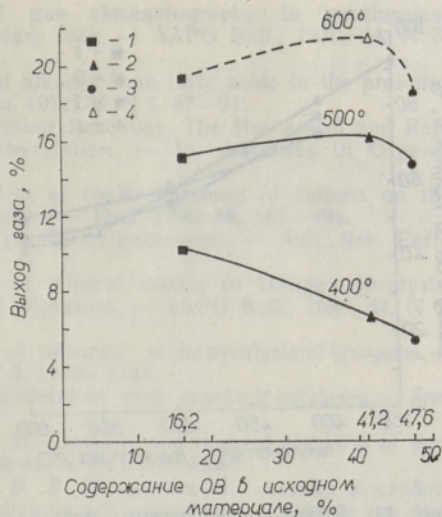
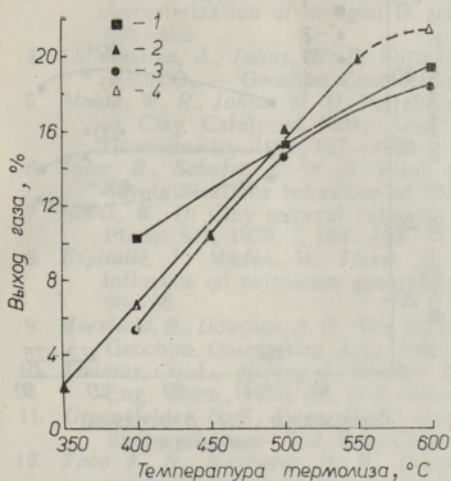


Рис. 7. Выход газа из необогащенного диктионемового сланца (1) и концентратов ОВ I (2) и II (3) в зависимости от температуры термоллиза; расчетный выход — 4.

Рис. 8. Изотермы выхода газа из необогащенного диктионемового сланца (1) и концентратов ОВ I (2) и II (3) в зависимости от содержания в них ОВ; расчетный выход — 4.

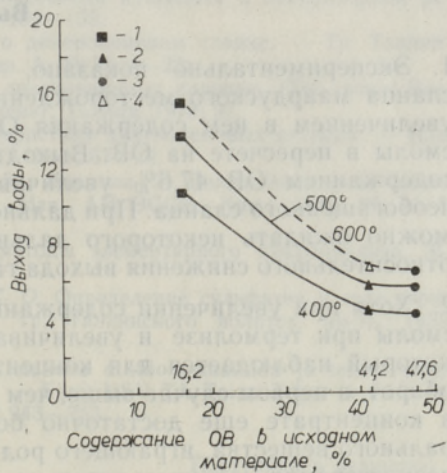
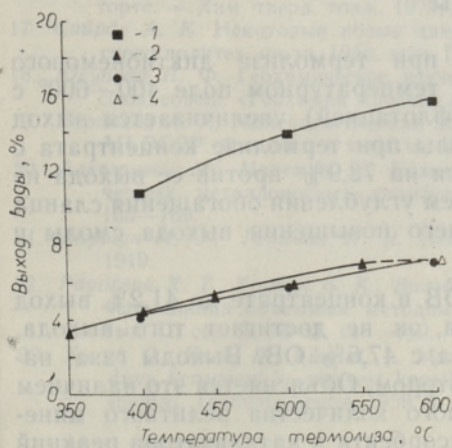


Рис. 9. Выход воды из необогащенного диктионемового сланца (1) и концентратов ОВ I (2) и II (3) в зависимости от температуры термоллиза; расчетный выход — 4.

Рис. 10. Изотермы выхода воды из необогащенного диктионемового сланца (1) и концентратов ОВ I (2) и II (3) в зависимости от содержания в них ОВ; расчетный выход — 4.

Полукок.** Увеличение температуры термоллиза, равно как и увеличение количества ОВ в исходной пробе, ведет к снижению выхода органического остатка в полукоксе (рис. 11 и 12). Каталитическое влияние минеральной части в термолизируемых пробах начинается, по-видимому, при температуре 500° и выше.

** Имеется в виду ОВ, заключенное в полукоксе.

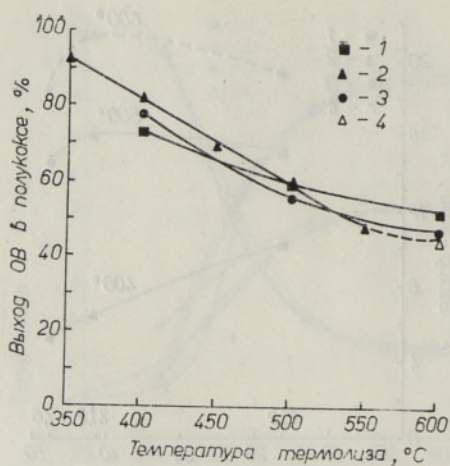


Рис. 11. Выход органического остатка в полукоксе после термоллиза необогащенного диктионемового сланца (1) и концентратов ОВ I (2) и II (3) в зависимости от температуры процесса; расчетный выход — 4.

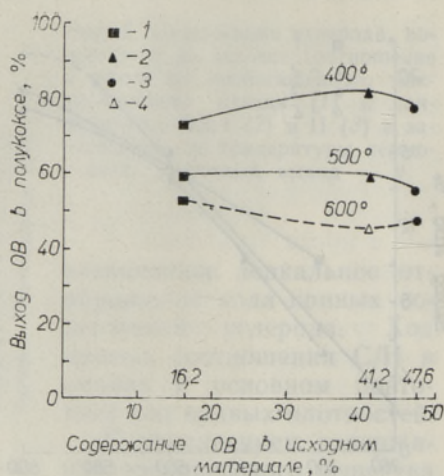


Рис. 12. Изотермы выхода органического остатка в полукоксе после термоллиза необогащенного диктионемового сланца (1) и концентратов ОВ I (2) и II (3) в зависимости от содержания в них ОВ; расчетный выход — 4.

Выводы

1. Экспериментально показано, что при термоллизе диктионемового сланца маардуского месторождения в температурном поле 400—600° с увеличением в нем содержания ОВ (флотацией) увеличивается выход смолы в пересчете на ОВ. Выход смолы при термоллизе концентрата с содержанием ОВ 47,6% увеличивается на 72,9% против ее выхода из необогащенного сланца. При дальнейшем углублении обогащения сланца можно ожидать некоторого дальнейшего повышения выхода смолы и относительного снижения выхода газа.
2. Хотя при увеличении содержания ОВ в концентрате до 41,2% выход смолы при термоллизе и увеличивается, он не достигает того выхода, который наблюдается для концентрата с 47,6% ОВ. Выходы газа, наоборот, в первом случае выше, чем во втором. Объясняется это наличием в концентрате еще достаточно большого количества пелитного минерального вещества, играющего роль адсорбента и катализатора реакций дезинтеграции молекулы керогена.
3. Плотность смолы, полученной из более богатого концентрата, выше плотности смолы из более бедного концентрата и одновременно имеет несколько меньшее значение соотношения С/Н.
4. Требуется продолжить дальнейшее изучение химизма процесса термоллиза концентратов с целью углубления наших знаний о деталях термического разложения керогена диктионемового сланца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hoering, T. C., Abelson, P. H. Hydrocarbons from kerogen. — Yb. Carnegie Inst., Washington, 1963, 62, 510—515.
2. Mitterer, R. M., Hoering, T. C. Production of hydrocarbons from the organic matter in a recent sediment. — Yb. Carnegie Inst., Washington, 1968, 66, 510—514.

3. Giraud, A. Application of pyrolysis and gas chromatography to geochemical characterization of kerogen in sedimentary rock. — AAPG Bull., 1970, 54, N 3, 439—455.
4. Shimoyama, A., Johns, W. D. Formation of alkanes from fatty acids in the presence of CaCO₃. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1972, 36, N 1, 87—91.
5. Almon, W. R., Johns, W. D. Petroleum Forming Reactions: The Mechanism and Rate of Clay Catalyzed Fatty Acid Decarboxylation. — In: Advances in Organic Geochemistry, 1975, 157—177.
6. Tyler, R., Schafer, H. N. S. Flash pyrolysis of coals: influence of cations on the devolatilisations behaviour of brown coals. — Fuel, 1980, 59, 487—494.
7. Johns, W. D. Clay mineral catalysis and petroleum generation. — Ann. Rev. Earth Planet Sci., 1979, 7, 183—198.
8. Espitalié, J., Madec, M., Tissot, B. Role of mineral matrix in kerogen pyrolysis: influence on petroleum generation and migration. — AAPG Bull., 1980, 64, N 1, 59—66.
9. Horsfield, B., Douglas, A. G. The influence of minerals on the pyrolysis of kerogens. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1980, 44, N 8, 1119—1131.
10. Thomas, Ch. L., Hickey, J., Stecker, G. Chemistry of clay cracking catalysts. — Ind. Eng. Chem., 1950, 42, N 5, 866—871.
11. Greensfelder, B. S., Voge, H. H., Good, G. M. Catalytic and thermal cracking of pure hydrocarbons. — Ind. Eng. Chem., 1949, 41, N 11, 2573—2584.
12. Уров К. Э., Клесмент И. Р., Высоцкая В. В. О зависимости состава и свойств органического вещества горючих сланцев от его содержания в породе (на примере сланцев Кашпирского месторождения). (Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Геохимия горючих сланцев»). Таллин, 1978, 94—96.
13. Аарна А. Я. О влиянии минеральной массы при термическом разложении кукурситного горючего сланца. — Тр. Таллинского политех. ин-та, 1953, сер. А, № 48, 11.
14. Luts, K. Der estländische Brennschiefer-Kukersit, seine Chemie, Technologie und Analyse. Tartu, 1934.
15. Хисин Я. И. Термическое разложение горючих сланцев. М.—Л., 1948.
16. Ефимов В. М., Дойлов С. К., Кундель Х. А., Пурре Н. А. Исследование физико-химических свойств продуктов полукоксования кукурсита в лабораторной реторте. — Хим. тверд. топл., 1979, № 2, 150—159.
17. Сийрде А. К. Некоторые новые данные о диктионемовом сланце. — Тр. Таллинского политех. ин-та, 1956, вып. III, сер. А, № 73, 3—22.
18. Юсупов И. Ф. Геохимическое изучение диктионемовых сланцев. (Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Геохимия горючих сланцев»). Таллин, 1978, 97.
19. Кординов А. А. Минералогическая характеристика диктионемовых сланцев. — Изв. АН ЭССР. Физ.-мат. и техн. н., 1962, 11, № 1, 67—72.
20. Альтгаузен М., Маремяэ Э., Иоханнес Э., Липпмаа Э. Гипергенное разложение черных металлоносных сланцев. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, 29, № 3, 165—169.
21. Коршун М. О., Гельман Н. Э. Новые методы элементарного микроанализа. М., 1949.
22. Раудсепп Х. Т., Торпан Б. К., Вильбок Х. О. Определение сульфатов в золе горючего сланца объемным методом. — Тр. Таллинского политех. ин-та, 1955, вып. II, сер. А, № 63, 145—159.
23. Kirret, O., Koch, R., Ründal, L. Maardu leiukoha diktüoneemakilda ja temas sisalduva kerogeni keemiliselst koostisest. — Eesti NSV TA Toim. Tehn. ja Füüsikalise-Mat. Teaduste Seeria, 1959, 8, nr. 4, 243—253.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
30/IV 1982

R. KOCH, K. KIIS

MAARDU LEIUKOHA ARGILLIIDI — DIKTÜONEEMAKILDA — ORGAANILISE AINE TERMOLÜÜSI MÕNINGATEST ISEÄRASUSTEST

Maardu leiukoha rikastamata diktüoneemakilda (proov 0, orgaanilise aine sisaldus 16,2%) ja temast floteeritud orgaanilise aine kontsentratsioonide (proovid I ja II, orgaanilise aine sisaldus vastavalt 41,2 ja 47,6%) termolüüsil temperatuuril 400—600 °C ilmnes, et mida suurem on proovi orgaanilise aine sisaldus, seda suurem on õlisaagis orgaanilisele ainele arvestatuna. Suurem mineraalainesisaldus suurendab orgaanilise aine jääki poolkoksiks.

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

At the thermolysis of the Maardu nonbeneficated alum shale (sample 0) and its flotation concentrates (samples I and II) with an organic matter content of 16.2, 41.2 and 47.6%, respectively, in the temperature range of 400-600°C, it was found that the yield of shale oil (kerogen basis) in the initial samples rises with the increase of the organic matter content in the material thermolyzed.

The higher the content of mineral matter in the thermolyzed material, the higher the content of organic matter residue in the semi-coke.