

<https://doi.org/10.3176/chem.1978.3.13>

УДК 548.32

Хилья ТААЛ, Айме СЮГИС-РУЛЛИ, Х. ПАЛМРЕ

О ДЕРИВАТОГРАММАХ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА КУКЕРСИТА

Hilja TAAL, Aime SUGIS-RULLI, H. PALMRE. KUKERSIITPOLEVKIVI DERIVATOGRAMMIDEST

Hilja TAAL, Aime SUGIS-RULLI, H. PALMRE. DERIVATOGRAMMES OF OIL SHALE KUKERSITE

Определением вещественного состава сланца-кукерсита занимались многие авторы, применяя химический, минерало-петрографический и термический анализы [1-3].

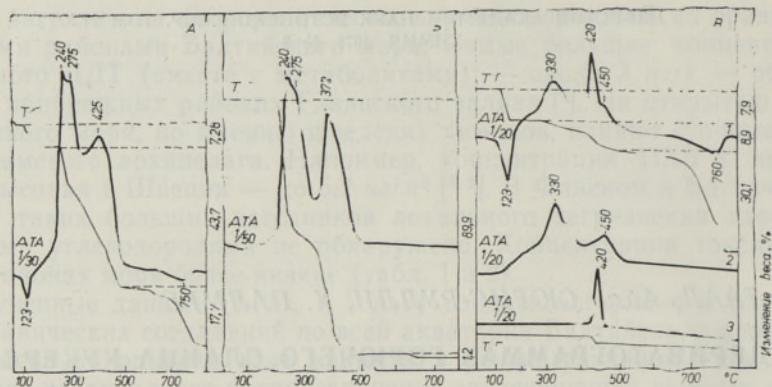
Термическое исследование разложения кукерсита проводилось при различных условиях: без доступа кислорода воздуха [2, 3] и в воздушной атмосфере [4]. В первом случае разложение органического вещества (ОВ) горючего сланца представляет собой эндотермический процесс, во втором случае происходит окисление горючего сланца — экзотермический процесс.

Нами изучена возможность определения состава кукерсита (гигроскопической воды, ОВ, карбонатного CO_2) при помощи дериватограмм, используя кривые дифференциально-термического анализа (ДТА) и кривые термогравиметрии (ТГ). Для проведения опытов применялся технологический отсев сланца Сланцеперерабатывающего комбината «Кохтла-Ярве» им. В. И. Ленина и его флотационные продукты, полученные в Институте химии АН ЭССР.

Исследование проводилось на венгерском дериватографе ОД-102 с навесками в 450 мг, распределенными равномерно на пяти платиновых тарелочках, в слабом токе воздуха при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. В качестве эталонного и разбавляющего вещества использовался предварительно прокаленный при 1200°C Al_2O_3 (оч).

Всем дифференциально-термическим эффектам (ДТА) горючего сланца соответствуют определенные потери веса (ТГ), по которым определяли количественное содержание гигроскопической воды, ОВ, карбонатного CO_2 .

При температуре 123° (рисунок, А, В, кривая ДТА) на кривой ТГ зафиксированы потери веса кукерсита и флотационного остатка, которые, вероятно, принадлежат гигроскопической воде минеральных образований. Сильные экзотермические эффекты на кривых ДТА кукерсита и флотационного концентрата (рисунок, А, Б) показывают, что разложение ОВ в атмосфере воздуха в интервале температур $200-480^\circ$ происходит по двум ярко выраженным ступеням, что отличается от ранее известных данных [4], где в том же температурном диапазоне имеется один расплывчатый максимум. Явно выраженные экзотермические эффекты возникают благодаря хорошему доступу воздуха к равномерно распределенному тонкому слою материала. Инфракрасные спектры про-



Дериватограммы: А — кукурсита; Б — флотационного концентрата; В — флотационного остатка (1); Al_2O_3 , содержащего 6,7% флотационного концентрата (2); Al_2O_3 , содержащего 6% пирита (3).

дуктов термического анализа при 340° (между двумя экзотермическими эффектами) позволяют в некоторой мере объяснить экзотермические эффекты ДТА — процесса окисления ОВ. После первого экзотермического пика (275°) ОВ (рисунок, А, Б) в ИК-спектрах поглощения исчезают колебания гидроксильных групп и алифатных групп типа CH_2 . Остаток ОВ, вероятно, состоит из малореакционного кокса. На кривой ДТА флотационного остатка в этом же температурном интервале имеет место экзотермический эффект с максимумом при 420° (рисунок, В, кривая 1). Этот эффект не принадлежит ни окислению ОВ (рисунок, В, кривая 2), ни флотореакентам, так как аналогичная дериватограмма получается и при разложении песков гидроциклонирования с почти таким же содержанием ОВ и не содержащих флотореактивов. Известно, что кукурсит содержит пирит [1], который при малых концентрациях дает экзотермический эффект (рисунок, В, кривая 3) в том же интервале температур. При небольших количествах ОВ горючего сланца можно определить содержание ОВ сравнением энтальпии по ДТА процессов окисления пирита и флотационного концентрата, соответственно разбавленных Al_2O_3 , с процессом окисления ОВ в исследуемом материале (рисунок, В).

Полученные данные содержания ОВ кукурсита подтверждаются результатами, полученными при определении по удельному весу, в обоих случаях погрешность определения составляет $\pm 1\%$ (см. таблицу). Большие расхождения определения ОВ в кукурсите по дериватограммам и по

Состав горючего сланца по дериватограммам

Продукт и его влияние	Чувствительность ДТА	Содержание, %						
		Гидроскопическая вода	ОВ по ТГ	Карбонаты		Терригенный материал		Содержание ОВ по уд. весу, %
				CO_2	в пересчете на $CaCO_3$	FeS_2	силикаты	
Исходный сланец	1/30	7,3	43,7	17,7	43,4	5,6	38,5	
Флоац. конц.	1/50		89,9	1,2	8,9	1,2	89,3	
Флоац. остаток	1/20	7,9	6,7	30,1	74,0	6,0	8,0	

удельному весу обусловлены, по-видимому, тем, что в исходном кукурсите содержится пирит, а также гидросиликаты с конституционной водой, которые разлагаются в том же интервале температур и покрываются эффектами ОВ.

На кривых ДТА (рисунок, А, В, кривая 1) появляется эндотермический эффект с максимумом при 750° , 760° , вызванный разложением карбонатов. По кривым ТГ можно установить количество CO_2 разложения карбонатов.

При помощи дериватограмм оказывается возможным определить основной вещественный состав горючего сланца-кукурсита и его продуктов обогащения. По кривым ТГ определяется содержание гигроскопической воды, ОВ, карбонатного CO_2 , а при небольших количествах ОВ — и содержание пирита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Торпан В. К. О химическом и минералогическом составе пластов и пропластов кукурсита. — Тр. Таллинск. политехн. ин-та, сер. А, № 57. Сб. статей по химии и технологии горючего сланца. с. 22—31.
2. Луцковская Н. Л., Казаков Е. И. Комплексное термографическое и химическое исследование эстонского сланца-кукурсита. — Изв. АН ЭССР, сер. физ.-мат. и техн. н., 1956, т. 5, № 2, с. 129—139.
3. Дилакторский Н. Л., Киррет О. Г., Эйзен Ю. И. Термический анализ горючего сланца-кукурсита. — Изв. АН ЭССР, сер. физ.-мат. и техн. н., 1953, т. 2, № 2, с. 130—133.
4. Grassely, Gy., Hetényi, M., Agócs, M. Contributions to the alkaline permanganate oxidation of the kerogen, lignite and peat. — Acta Mineral.-Petrograph., 1973, v. 21, N 1, p. 55—71.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
21/XI 1977