

УДК 665.7.032.57 : 543.8

*Leho RÜNDAL, Ello MAREMÄE, Leida RANNULA*

## KEROGEENI SISALDUSE MÄÄRAMINE KUKERSIIDI RIKASTUSPRODUKTIDES NENDE TIHEDUSE KAUDU

(Esitanud O. Kirret)

Eri kvaliteediga põlevkivide paljude analüüside alusel on esitatud mitmeid empiirilisi valemeid kukersiitse põlevkivi kerogeeni sisalduse arvutamiseks põlevkivi töelise tiheduse kaudu. Valemitest tuntumad on [1]:

1. D. Engelhardt'i valem

$$K = \frac{165,8}{d} - 61,6, \quad (1)$$

kus  $K$  on kerogeeni sisaldus põlevkivis protsentides,  $d$  põlevkivi tihedus  $\text{g/cm}^3$ . Valem eeldab, et põlevkivi kerogeeni tihedus on 1,026 ja mineraalse osa tihedus 2,69.

2. S. Baukovi valem

$$K = \frac{180}{d} - 67. \quad (2)$$

Selle valem järgi on puhta kerogeeni tihedus 1,08, mineraalse osa tihedus 2,686.

3. D. Kollerovi valem

$$K = \frac{162,5}{d} - 59,6. \quad (3)$$

Valem järgi on puhta kerogeeni tihedus siin 1,02 ja mineraalse osa tihedus on 2,727.

Kirjanduse [2] andmetel on saadud kukersiidi kerogeeni keskmiseks tiheduseks  $1,11_{-0,07}^{+0,03}$ . B. Torpani [3] ja N. Dilaktorski [4] analüüside järgi arvutatud kukersiidi anorgaanilise osa keskmise tihedus on vastavalt 2,75 ja 2,81 (tab. 1).

Esitatud kolmes empiirilises valemis (1)–(3) on kukersiidi kerogeeni tihedus ja mineraalosa tihedus hinnatud madalaks, seetõttu osutuvad ka kerogeeni sisalduse määramisel tulemused väiksemaks katsetulemustest.

Uue valem koostamisel oli autoritel kasutada 22 erineva kerogeeni sisaldusega põlevkivi rikastusprodukti, millel oli määratud tihedus ja põlemisväärthus  $Q_\delta^c$ . Põlemisväärtsuse kaudu arvutatakse põlevkivi kerogeeni sisaldus protsentides valemiga

$$K = \frac{Q_\delta^c}{8900} \cdot 100, \quad (4)$$

kus 8900 on kukersiidi kerogeeni põlemisväärthus [5]. Valem (4) on ligikaudne, sest  $Q_\delta^c$  ei peegelda täpselt proovis oleva kerogeeni põlemisväärstust: osa soojust kulub kukersiidis oleva kaltsiidi ja magnesiidi osaliseks lagundamiseks ning põlevkivis olev väavel oksüdeerub osaliselt  $\text{SO}_3\text{-ks}$  andes lisasoojust. Nimetatud soojushulgad on vastasmärgilised ja valemiga (4) arvutatud kerogeeni sisaldus rahuldab praktilisi vajadusi.

Tabel 1

Kukersiidi anorgaanilise osa mineraloogiline koesseis ja komponentide tihedus

Komponent	Tihedus g/cm <sup>3</sup> [6]	Sisaldus %		Arvutatud osatihedus	
		Torpani järgi [3]	Dilaktorski järgi [4]	Torpani järgi	Dilaktorski järgi
Kaltsiit	2,71	64,0	56,8	1,7344	1,5393
Magnesiit	3,04	1,9	5,2	0,0578	0,1581
Kvarts	2,65	8,5	14,7	0,2253	0,3895
Hüdrovilk	2,50	—	11,4	—	0,2850
Al-silikaat	2,50	12,6	—	0,3150	—
Ortoklaas	2,55	8,5	4,7	0,2167	0,1198
Limoniiit	3,75	—	2,7	—	0,1012
Kips	2,32	0,8	—	0,0185	—
Markasiit	4,87	—	4,5	—	0,2192
Püriit	5,00	3,1	—	0,1550	—
CaO { orgaanilises aines	3,37	0,4	—	0,0135	—
MgO { orgaanilises aines	3,58	0,2	—	0,0071	—
	100,0	100,0		2,7534	2,8121

Kukersiidi rikastusproduktide tihedus määratati püknameetrilisel teel, kasutades täitevedelikuna keemiliselt puast benseeni. 25-milliliitrise mahutavusega ja kitsa kaelaga tareeritud möötkolbi kaaluti 3,000 g peenestatud ja termostaadis konstantse kaaluni kuumutatud (105 °C) põlevkivi. Kolvis olevale põlevkivile kallati ~10 ml benseeni ja kolvid asetati vakuumeksikaatorisse; seal hoiti proove 1/2 tundi hõrendusel, mille puhul benseen parajasti kees. Nii vabastati proovid neis olevast õhust. Seejärel täideti kolvid 20,0 °C juures hoitud benseeniga ja temperatuuri ühtlustamiseks seisid kolvid veel 1/2 tundi õhktermostaadis. Pärast 20,0 °C temperatuuri saavutamist täideti kolvid kriipsuni benseeniga. Proovide töeline tihedus arvutati valemiga

$$\frac{(g_2 - g_0) \cdot 0,878}{(g_1 + g_2) - (g_3 + g_0)} + 0,001, \quad (5)$$

kus  $g_0$  on õhuga täidetud püknameetri kaal  $g$ ,  $g_1$  benseeniga täidetud püknameetri kaal  $g$ ,  $g_2$  püknameetri kaal koos kaalutud prooviga,  $g_3$  püknameetri kaal koos proovi ja kriipsuni täidetud benseeniga.

Tabelis 2 on esitatud põlevkivi rikastusproduktide põlemisväärtsus ja tihedus. Tihedus on määratud kahel paralleelkatsel ja tulemustest on võetud keskmise ( $d_k$ ). Keskmise tiheduse suhtes on arvutatud üksikmääramiste variatsioon. Mõõdetud proovide üldine keskmise tihedus on 1,77 ja keskmise variatsioon on  $\pm 0,018$  (~1%). Tabelis 2 on ka proovide keskmise tiheduse pöördväärtused ja kerogeeni sisaldus proovides, viimane arvutatuna nii autorite tuletatud valemi (8) järgi kui ka proovi põlemisväärtsuse põhjal. Lisatud on saadud tulemuste vahe.

Vähimruutude meetodil on arvutatud kukersiidi kalorimeetrilise väärtsuse  $Q_\delta^c$  ja tiheduse pöördväärtuse  $\frac{1}{d}$  vaheline lineaarne seos

$$\frac{1}{d} = 0,3594 + 0,00005926 Q_\delta^c \quad (6)$$

või

$$Q_\delta^c = \frac{16875}{d} - 6065. \quad (7)$$

## Kukersiitse põlevkivi rikastusproduktide omadusi ja kerogeeni sisaldusi

Põlemisväärtus $Q_{\delta}^c$ cal/g	Tihedus g/cm <sup>3</sup>			Tihe-duse variat-sioon	$\frac{1}{d_h}$	Kerogeeni sisaldus %		Vahe
	I katse	II katse	kesk-mine $d_h$			$\frac{189,7}{d_h} - \frac{Q_{\delta}^c}{8900} \cdot 100$		
7870	1,213	1,222	1,217	$\pm 0,005$	0,8217	87,7	88,4	-0,7
7330	1,254	1,276	1,265	$\pm 0,011$	0,7905	81,8	82,4	-0,6
7200	1,272	1,274	1,273	$\pm 0,001$	0,7855	80,8	80,9	-0,1
6590	1,321	1,339	1,330	$\pm 0,009$	0,7519	74,4	74,0	+0,4
5910	1,418	1,418	1,418	$\pm 0$	0,7052	65,6	66,4	-0,8
5730	1,421	1,427	1,424	$\pm 0,003$	0,7022	65,0	64,4	+0,6
5110	1,505	1,528	1,516	$\pm 0,012$	0,6596	56,9	57,4	-0,5
4770	1,524	1,557	1,541	$\pm 0,017$	0,6489	54,9	53,6	+1,3
4530	1,624	1,539	1,582	$\pm 0,042$	0,6321	51,7	50,9	+0,8
4460	1,593	1,596	1,595	$\pm 0,003$	0,6270	50,7	50,1	+0,6
4160	1,641	1,661	1,651	$\pm 0,010$	0,6057	46,7	46,7	0
3970	1,668	1,648	1,658	$\pm 0,010$	0,6031	46,2	44,6	+1,6
3410	1,746	1,787	1,767	$\pm 0,021$	0,5659	39,2	38,3	+0,9
3020	1,862	1,869	1,865	$\pm 0,004$	0,5362	33,5	33,9	-0,4
2670	1,931	1,996	1,963	$\pm 0,033$	0,5094	28,4	30,0	-1,6
2530	1,976	2,006	1,991	$\pm 0,015$	0,5023	27,1	28,4	-1,3
2060	1,999	2,152	2,076	$\pm 0,077$	0,4817	23,2	23,2	0
1810	2,100	2,182	2,141	$\pm 0,041$	0,4671	20,4	20,3	+0,1
1375	2,267	2,279	2,273	$\pm 0,006$	0,4399	15,2	15,4	-0,2
1050	2,365	2,371	2,368	$\pm 0,003$	0,4223	11,9	11,8	+0,1
900	2,377	2,490	2,433	$\pm 0,057$	0,4110	9,8	10,1	-0,3
800	2,427	2,471	2,449	$\pm 0,022$	0,4083	9,3	9,0	+0,3
Keskmene			1,766	$\pm 0,018$			Keskmene	$\pm 0,7$

Lähtudes valemist (6) saab kukersiidi kerogeeni tiheduseks põlemisväärtusel  $Q_{\delta}^c = 8900$  cal/g 1,128 ja kukersiidi mineraalse osa tiheduseks (kui  $Q_{\delta}^c = 0$ ) 2,782. Saadud tiheduse põhjal on tuletatud kukersiidi kerogeeni sisalduse ( $K$  %) määramise valem kukersiidiproovi tiheduse ( $d$ ) kaudu:

$$K = \frac{189,7}{d} - 68,2. \quad (8)$$

Valemi (8) abil kukersiidi rikastusproduktide kerogeeni sisalduse määramisel proovide tiheduse piirkonnas 1,23—2,45 erinevad tulemused põlemisväärtuse kaudu arvutatud tulemustest  $\pm 0,7\%$  (tab. 2).

## Tulemused

1. Katseandmetest on tuletatud kukersiitse põlevkivi rikastusproduktide tiheduse ja põlemisväärtuse vaheline seos

$$Q_{\delta}^c = \frac{16875}{d} - 6065.$$

2. On leitud kukersiitse põlevkivi kerogeeni töeline tihedus 1,128 g/cm<sup>3</sup> ja mineraalse osa tihedus 2,782 g/cm<sup>3</sup>.

3. On esitatud kukersiitse põlevkivi kerogeeni määramise metodika ja proovi tiheduse mõõtmisel rajanev empiiriline valem

$$K = \frac{189,7}{d} - 68,2.$$

## KIRJANDUS

- Барщевский М. М., Безмозгин Э. С., Шапиро Р. Н. Справочник по переработке горючих сланцев. Л., 1963, 68.
- Липпмаа Э. Т. Показатели светопреломления и молекулярная рефракция керогена // Тр. Таллинн. политехн. ин-та, сер. А, 1958, № 153, 124.
- Торпан Б. К. О химическом и минералогическом составе пластов и пропластов кукараита // Тр. Таллинн. политехн. ин-та, сер. А, 1954, № 57, 22—31.
- Дилакторский Н. Л., Галибина Е. А. К вопросу о процессах минералообразования, протекающих при нагревании сланцевой золы и твердении гидратированных продуктов обжига // Сланцевольные материалы в строительстве. Таллинн, 1955, 31—46.
- Luts, K. Der estländische Brennschiefer-Kukersit, seine Chemie, Technologie und Analyse. Tartu, 1944.
- Справочник химика. II. Л.; М., 1964, 48, 50—52.

Eesti Teaduste Akadeemia  
Keemia Instituut

Toimetusse saabunud  
28. VI 1989

Eesti Teaduste Akadeemia  
Keemilise ja Bioloogilise Füüsika  
Instituut

Лехо РЮНДАЛ, Элло МАРЕМЯЭ, Лейда РАННУЛА

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КЕРОГЕНА В ПРОДУКТАХ ОБОГАЩЕНИЯ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА ЧЕРЕЗ ПЛОТНОСТЬ

Приведена эмпирическая зависимость между истинной плотностью и теплотворной способностью продуктов обогащения сланца-кукерсита, выраженная уравнением

$$Q_c^e = \frac{16875}{d} - 6065. \quad \text{Установлено, что средняя истинная плотность керогена сланца-кукерсита равна } 1,128 \text{ г/см}^3, \text{ а его минеральной части — } 2,782 \text{ г/см}^3.$$

Зависимость между процентным содержанием керогена в сланце-кукерсите и его истинной плотностью выражается уравнением  $K = \frac{189,7}{d} - 68,2$ . При этом содержание

керогена, рассчитанное по приведенной формуле, отличается от определяемого по теплотворной способности сланца не более чем на  $\pm 0,7\%$ .

Leho RUNDAL, Ello MAREMAE and Leida RANNULA

### DETERMINATION OF KEROGEN CONTENT IN KUKERSITE'S ENRICHMENT PRODUCTS THROUGH THEIR DENSITY

On the basis of test results the correlation between kukersite's enrichment products' real density and combustion value  $Q_c^e = \frac{16875}{d} - 6065$  is presented in the present paper. The obtained real density of kerogen in kukersite was  $1.128 \text{ g/cm}^3$  and the real density of the anorganic part was  $2.782 \text{ g/cm}^3$ . The correlation  $K = \frac{189,7}{d} - 68,2$

is developed between the kerogen content in kukersite (%) and the sample's real density. The results differ  $\pm 0,7\%$  if compared to the kerogen content obtained through the sample's combustion value.