

О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

А. С. ФОМИНА,

кандидат технических наук

Органическое вещество прибалтийских кукерских сланцев, подобно органической части коксовых углей, при термической обработке претерпевает превращения, образуя плавкие вещества. Это свойство прибалтийских сланцев было известно давно. Так, уже в 1925 г. в Таллине была приготовлена большая партия плавленного сланца с целью проведения опытов по использованию сланца в целом для дорожного покрытия. Позднее изучению этих свойств керогена с практической и теоретической точек зрения было посвящено много работ как эстонскими исследователями, так и ленинградскими (ВНИИПС). С практической точки зрения представляло интерес выяснить влияние битуминизации керогена на пористость сланца в температурных интервалах превращения твердого керогена в расплавленное вещество битума. Можно было предполагать, что в этих зонах термических превращений пористость снижается и снова увеличивается с ростом активизации процессов последующего разложения органического вещества на летучие и кокс. Но изменение удельного веса прибалтийского сланца в процессе термического разложения осталось неизученным. Поэтому целесообразно выяснить эти изменения и вместе с тем установить пористость, исходя из истинного и кажущегося удельных весов.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала служила проба, отобранная из рядового сланца гдовских шахт и пролежавшая с момента добычи под навесом склада около трех месяцев. По внешнему виду сланец не имел каких-либо изменений, свойственных выветренному сланцу (расслаивание по плоскостям напластования). Для работы брали сланец без видимых минеральных включений, и отбирали визуально более легкие по весу куски его (признак меньшей минерализации внешне однородных кусков). При разделке пробы первое квартование было произведено на куски размером 25—30 мм. Одна половина квартовалась и дробилась далее до порошка, полностью проходящего через сито 28 меш. От второй половины пробы несколькими квартованиями была отобрана кусковая проба. Первая использовалась для характеристики исходного материала и для той части

опытов, где было целесообразнее работать с порошком, на второй, кусковой части определялось изменение кажущегося удельного веса. Показатели, характеризующие исследованный сланец, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика исходной пробы сланца

Содержание органического вещества в %	Элементарный состав в %		Выход продуктов полукоксования на органическое вещество в %			
	С	Н	смолы	пирогенной воды	полукокса	газ + потери
50,0	77,3	8,9	63,4	7,1	16,4	13,1

Для определения изменения удельных весов производилась термическая обработка сланца в интервале температур 250—750° по ступеням в 50 или 25°, в зависимости от необходимости. Эксперименты проводились в стальной реторте типа Макки, диаметром 58 мм и высотой 125 мм. Реторта имела навинчиваемую крышку с медной прокладкой. Термометр или термопара вводились в загрузку через центральную насадку в крышке, имевшую также боковой отвод для эвакуации парогазовых продуктов. Обогрев реторты в пределах температур 250—350° и 550—750° осуществлялся песчаной баней, которая обогревалась электрической печью. В области температур 350—550° реторта обогревалась свинцово-оловянной баней, также с электрическим нагревом. Поддержание температуры на необходимом уровне обеспечивалось системой реостатов. Температура замерялась как в обогревающей бани, так и в загрузке. Опыты проводились следующим образом: обогревающая баня предварительно нагревалась выше заданной (для опыта) температуры (свинцово-оловянная на 20—25°, песчаная на 50—55°), затем вставлялась реторта с загрузкой. Необходимая температура достигалась за 15—20 минут. При заданной температуре загрузка выдерживалась 2 часа. После этого реторта извлекалась из обогревающей бани и подвергалась быстрому охлаждению струей воды. После полного охлаждения твердый остаток выгружался и подвергался исследованию.

Определение истинного удельного веса производилось весовым способом в пикнометре. За основу был принят способ Вюста и Отта⁽³⁾. В качестве смачивающей жидкости применялся нефтяной керосин прямой гонки. Результаты определений истинных удельных весов образцов сланца, термически обработанных при разных температурах, приведены в таблице 2 и на рис. 1.

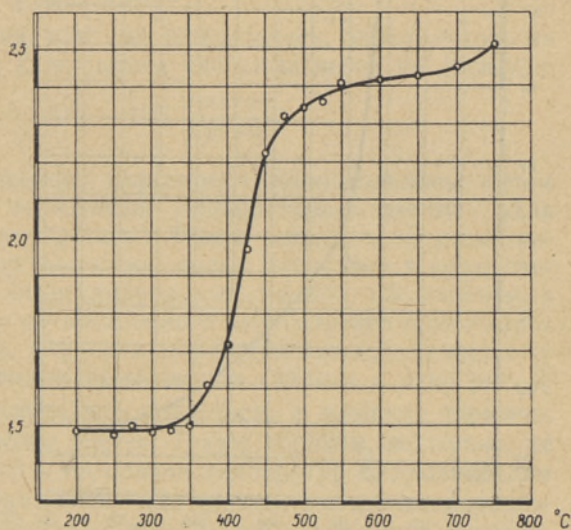


Рис. 1. Изменения истинного удельного веса сланца в процессе термической обработки.

Изменение истинного удельного веса сланца в процессе термической обработки

Температура обработки в °С	Истинный удельный вес при 15°	Температура обработки в °С	Истинный удельный вес при 15°
250	1,478	475	2,320
275	1,495	500	2,335
300	1,487	525	2,357
325	1,494	550	2,410
350	1,495	600	2,424
375	1,606	650	2,434
400	1,715	700	2,452
425	1,972	750	2,505
450	2,230	Исходный сланец	1,465

Из приведенных результатов видно, что увеличение истинного удельного веса происходит уже при 250°. Постепенные изменения имеют место в интервале 250—350°, однако резкое увеличение удельного веса происходит в области активной битуминизации керогена и последующего разложения термобитума на летучие вещества и кокс. После завершения процесса полукоксования, когда количество органических летучих веществ составляет уже незначительную долю, эти изменения снова замедляются. Поскольку истинный удельный вес керогена находится в пределах немного выше единицы, а минеральной составной — в пределах 2,4—2,5, то увеличение истинного удельного веса сланца (в целом) в процессе термической обработки происходит, несомненно, за счет изменения соотношений органической и неорганической составных. Переход органического вещества из высокомолекулярного твердого керогена в относительно низкомолекулярный термобитум даже при ароматизации новообразования не может привести к увеличению удельного веса. В интервале температур битуминизации керогена минеральная составляющая сланца не претерпевает существенных изменений. Следует отметить, что показания изменений истинного удельного веса хорошо характеризуют отдельные зоны превращений, претерпеваемых сланцем при термической обработке.

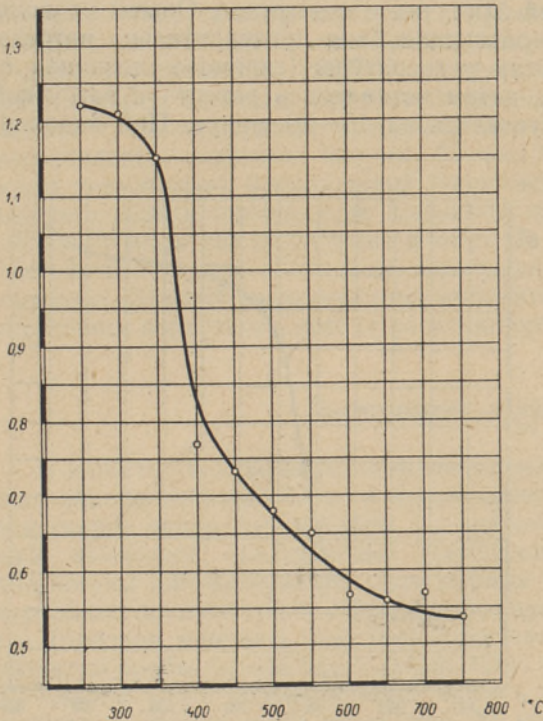


Рис. 2. Изменения кажущегося удельного веса сланца в процессе термической обработки.

Как уже ранее указывалось, для определения изменений кажущегося удельного веса термической обработке подвергался кусковой материал. Термическая обработка кусочков производилась в тех же условиях, что и для порошка. Кажущийся удельный вес определялся путем установления объема воды, вытесненной кусочками, покрытыми слоем парафина. Объем воды, вытесненный парафином, определялся на основании его веса и удельного веса. Кусочки сланца были более неоднородными по содержанию минерального вещества, чем порошкообразная часть пробы, поэтому изменения кажущегося удельного веса не имели столь характерной последовательности, как изменения истинного удельного веса. Тем не менее, общая закономерность в изменениях выявляется вполне четко. Полученные результаты определений приведены в таблице 3 и на рис. 2.

Таблица 3

Изменения кажущегося удельного веса сланца в процессе термической обработки

Температура обработки в °С	Кажущийся удельный вес	Температура обработки в °С	Кажущийся удельный вес
250	1,22	550	0,65
300	1,21	600	0,57
350	1,15	650	0,56
400	0,78	700	0,57
450	0,73	750	0,54
500	0,68		

Следует отметить, что при всех температурных условиях обработки кусочки не теряли первоначальной формы, не слипались, и в реторте не наблюдалось каких-либо выплавлений.

Приведенные результаты показывают, что наиболее интенсивное уменьшение кажущегося удельного веса происходит в интервале температур битуминизации керогена (350—400°).

Изменение пористости сланца, как уже указывалось, определялось на основании данных истинного и кажущегося удельных весов по формуле:

$$\text{проценты пористости} = 100 - 100 \frac{d \text{ кажущ.}}{d \text{ истин.}}$$

Кроме того, косвенное установление пористости производилось путем определения гигроскопичности термически обработанного сланца. Для этого равные навески сланца помещались в бюксы одинакового диаметра. Бюксы загружались в эксикатор над слоем воды. Эксикатор в свою очередь помещался в термостат, отрегулированный на 40°. В указанных условиях пробы выдерживались до постоянного веса. Привес принимался за адсорбированную влажность. Результаты расчета изменения пористости и определений гигроскопичности приведены в таблице 4 и на рис. 3.

Из приведенных данных следует, что пористость в процессе термической обработки сланца непрерывно растет. Таким образом, не только не происходит снижения пористости в интервале температур битуминизации керогена, а, наоборот, она увеличивается. По данным изменения пористости наиболее интенсивное нарастание ее происходит в интервале температур битуминизации (во всяком случае это относится к сланцу с содержанием керогена около 50% и ниже).

Изменение пористости и гигроскопичности термически обработанных образцов сланца

Температура обработки в °С	Пористость в %	Гигроскопичность в %	Температура обработки в °С	Пористость в %	Гигроскопичность в %
250	11	3,3	500	68	8,2
300	11	2,7	550	72	9,3
350	22	4,5	600	76	9,6
400	56	5,7	650	77	10,7
450	65	7,5	700	77	12,4
			750	78	17,0

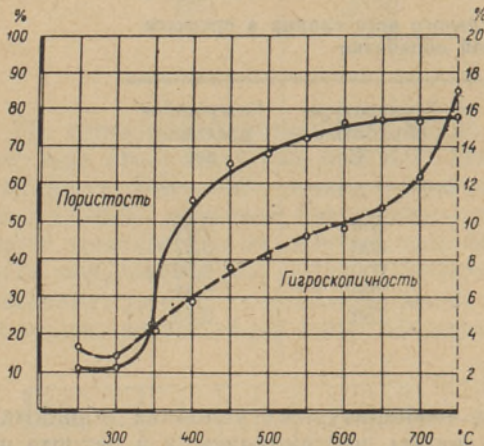


Рис. 3. Изменение пористости и гигроскопичности образцов сланца при термической обработке.

рогена, то, несомненно, оно имеет место и у сланцев с меньшим содержанием органического вещества. Возможны лишь количественные изменения в ту или иную сторону.

Увеличение пористости, несомненно, связано с процессом превращения твердого керогена в плавкий термобитум. В связи с этим представлялось целесообразным определить выход термобитума из термически обработанных образцов и некоторые характеризующие его показатели. С целью определения выхода термобитума порошкообразные образцы были подвергнуты экстрагированию бензолом по Грефе (11). После удаления растворителя и определения выхода термобитума образцы последнего подвергались физико-химической характеристике. Полученные результаты приведены в таблице 5 и на рис. 4.

Эти результаты показывают, что в условиях эксперимента максимальная битуминизация керогена происходит при 400°. Наличие термобитума (в заметных количествах) ограничивается интервалом 350—425° (при 325° только 1,01%). По данным характеристики, термобитумы всего диапазона отличаются как от битума, извлекаемого из исходного сланца, так и от самого керогена. Кроме того, термобитумы, получаемые при разных температурах, отличаются по составу и друг от друга. Рассмотрение физических констант показывает, что удельный вес термобитумов, полученных при 350—375°, близок к единице и заметно начинает нарастать при

Изменения гигроскопичности в отношении отдельных зон термических превращений менее четки, так как этот показатель является результатом большего количества слагаемых. В частности, это четко характеризуется интенсивным нарастанием гигроскопичности у образцов, термически обработанных при 650—750°. Тем не менее гигроскопичность также отражает изменения пористости образцов и подтверждает правильность расчетных данных. Поскольку нарастание пористости в зоне битуминизации было установлено на пробе сланца с содержанием 50% керо-

Таблица 5

Выход и некоторые показатели термобитумов, получающихся при различных температурах обработки сланца

Температура обработки сланца в °С	Выход битума на органическое вещество в %	Внешний вид битума	Удельный вес пиробитума при 15°	Температура плавления по Кремер-Сарнову в °С	Элементарный состав в %					Отношение С/Н
					С	Н	N	S	О по разности	
350	8,9	коричневый, тянется в нити	1,054	28,5	81,0	9,5	0,5	0,8	8,2	8,5
375	45,5	коричневато-черного цвета, хрупкий	1,050	95,0	82,5	9,1	0,5	0,9	7,0	9,1
400	64,3	черный, хрупкий	1,119	124,0	84,4	7,6	0,5	0,8	6,7	11,1
425	10,3	" "	1,147	77,5	86,9	7,1	0,6	0,9	4,5	12,2
450	1,6	Вязкий, коричневого цвета с красноватым оттенком	—	—	88,3	6,8		4,9		13,0
Битум исходного сланца	0,88	желтобурого цвета, консистенции сырого нефтяного вазелина	—	—	82,6	11,3		6,1		7,3
Исходный кероген	—	—	—	—	77,3	8,9	0,7		13,1	8,6

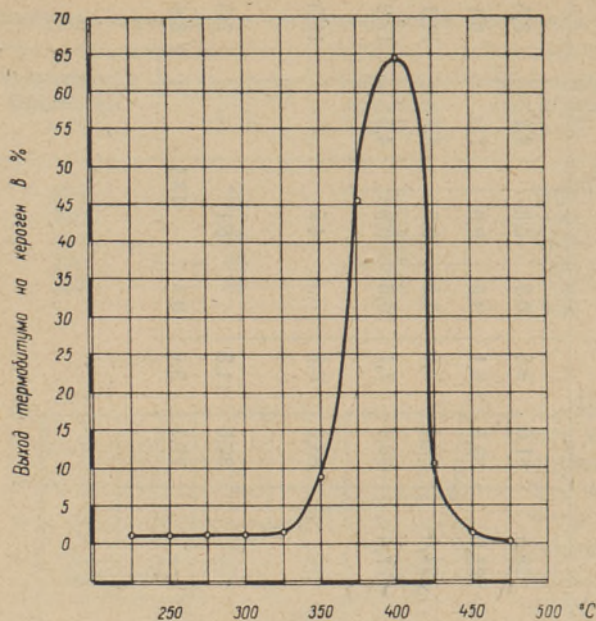


Рис. 4. Изменение выхода термобитума при различных температурах обработки сланца (на органическое вещество).

Ранее уже указывалось, что можно провести аналогию между плавлением углей при термическом разложении и плавлением керогена сланца. Поэтому для выяснения поведения сланца в интервале температур битуминизации керогена можно обратиться к работам из области коксовых углей. Еще в 1934 году Г. Л. Стадниковым ⁽¹²⁾ был собран обширный экспериментальный материал, объясняющий происходящие при этом в углях явления. По вопросу плавления углей Г. Л. Стадников делает следующие заключения: «Процесс плавления коксовых углей представляет очень сложное явление, которое состоит из процессов плавления собственно, процессов растворения трудноплавких веществ в расплавленной массе угля и диспергирования неплавких веществ в образовавшемся сложном растворе. Все эти явления сопровождаются химическими изменениями некоторых составных частей углей, что приводит, как мы уже знаем, к образованию более растворимых и легкоплавких веществ».

Все эти процессы вполне допустимы и при термическом превращении керогена кукурсита. Сланец в целом, однако, отличается от углей (не говоря о разнице в составе керогена и органической части углей) по содержанию минеральных компонентов, которые у сланца примерно в 5—10 раз больше, чем у углей. Это, несомненно, вносит свою специфику в поведение сланца в зоне битуминизации. Однако доля нерастворяющихся, а только диспергируемых компонентов играет роль и в углях. По этому вопросу Г. Л. Стадников пишет следующее: «В то время как одни угли превращаются в однородный раствор, образующий жидкий запор для газа, другие угли лишь размягчаются в большей или меньшей степени, причем в размягченной массе находится много твердых зерен, между которыми и в которых имеются капиллярные ходы для газов». Последним, очевидно, можно объяснить и то возрастание пористости, которое наблюдалось при термической обработке кусочков сланца с содержанием органического вещества около 50%. Как уже указывалось, кусочки не теряли

400°. По температурам плавления видно, что термобитумы всех температурных точек относительно низкоплавки. Следовательно, в интервале температур битуминизации керогена они — жидкости.

Что термобитумы, образующиеся из керогена кукурсита, — плавящиеся вещества, было известно давно. Определение температур плавления производилось с целью выяснения условий обработки. При сравнительно высокой температуре максимального битумообразования (400°) термобитум относительно низкоплавко (124°). В то же время, как показывает вычисление, пористость при 400° составляет 72% от общей пористости твердого остатка при 750°.

своей первоначальной формы и не слипались. Проведение опытов термической обработки этой пробы сланца с добавкой 5% пека (смолы туннельной печи) привело к полному сплавлению остатка при 375°. При этом выход термобитума на сумму кероген + пек составил 71%. Таким образом, при битуминизации керогена (если сланец содержал керогена 50% и меньше) для сланца в целом создаются условия большей газопроницаемости, чем это имело место тогда, когда органическая составляющая была в виде твердого керогена.

Как в условиях битуминизации, так и последующего разложения битума, кроме физического перехода из одного агрегатного состояния органического вещества в другое, имеет место и абсолютное уменьшение органического вещества за счет отщепления парогазовых компонентов. Сам по себе сложный процесс битуминизации керогена при переработке сланца в промышленных условиях может осложняться такими явлениями, как конденсация на сланце, до зоны или в зоне битуминизации, тяжелых фракций смоляных паров или возвратом конденсата тяжелых фракций смолы из газослива, которые могут создавать очаги сланца с высоким содержанием жидкого органического вещества, достаточного для полного диспергирования минеральных зерен сланца.

Таким образом, в зависимости от соотношения органической и минеральной составляющих и от условий термической переработки (наличие или отсутствие факторов обогащения сланца органическими плавкими компонентами) сланец в зоне битуминизации может сохранить свою конструкцию, приобрести в большей или меньшей мере пластичность или дать «плав», то есть полностью диспергировать минеральные зерна в расплавленном органическом веществе. Это заключение подтверждается и опытами Г. А. Исакова (4), в ходе которых среди кусков сланца с содержанием от 40 до 50% органического вещества были обнаружены куски, подвергшиеся при нагревании деформации, образцы, сохранившие форму, и куски, слипшиеся друг с другом, а среди кусков с содержанием выше 50% органического вещества большая часть образцов претерпевала полное «плавление». Непонятно только, для чего автор заново открывает давно доказанное свойство термобитума плавиться и отрицает пластические свойства сланца в зоне битуминизации. Как пластические свойства прибалтийских сланцев, так и их «плавкие» свойства — это частные случаи соотношений плавких и неплавких компонентов сланца, которые могут быть присущи определенным кускам сланца как таковым (содержание органического вещества выше 50%), так и кускам, дообогащенным плавящимся органическим веществом за счет привнесенных плавких частей сланцевой смолы. Для сланца это доказано опытами самого Г. А. Исакова, а дообогащение сланца (битуминизация сланца с добавками тяжелых фракций смолы) известно из серии работ, в том числе ряда авторов из ВНИИПС.

Принимая во внимание, что сланец-кукерсит многих шахтных полей (2, 10) Прибалтийского сланцевого бассейна, даже из наиболее богатых пластов (брутто), содержит не более 50% органического вещества, то свойство сланца повышать пористость в процессе термической обработки может быть распространено и на сланец почти всех пластов сланцевого бассейна.

Рассматривая далее характеристику термобитумов (табл. 5), видим, что даже при 350°, когда термобитума получается только 9%, он уже является новообразованием. При этом следует учесть, что 10% от всего термобитума составляет битум, содержащийся в исходном сланце. Битум по элементарному составу имеет высокое содержание водорода и, по исследованиям Н. А. Орлова и О. А. Радченко (9), состав его близок к кис-

лотам жирных рядов $C_nH_{2n-2}O_2$ и $C_nH_{2n-4}O_2$. Повышение температуры в условиях опыта хотя и приводит к увеличению битуминизации керогена, однако термобитум все более обедняется водородом и при 400° , когда количество термобитума составляет 64,3% от исходного керогена, ненасыщенность его настолько увеличивается, что отношение C/H возрастает до 11,1, против 8,6 для исходного керогена. При этом содержание гетероатомов снижается с 14% для керогена до 8% для термобитума.

При сопоставлении выходов и свойств термобитумов, полученных в разных условиях термической обработки сланца, глубокие изменения в составе керогена при битуминизации становятся еще более очевидными (табл. 6).

Таблица 6

Выход и элементарный состав термобитумов, получающихся из керогена кукерских сланцев в различных условиях термической обработки

Показатели	Данные автора		Данные К. А. Каска (6)		Данные Н. М. Караваева и И. В. Венера (7)	
	Исходный кероген сланца	Температура опыта 400° , длительность — 2 часа	Исходный кероген сланца	Температура опыта 300° , длительность — 387 часов	Исходный кероген сланца	Температура опыта $350-360^\circ$, в автоклаве — 6—8 часов
Выход пиробитума на кероген сланца в %	—	64,3*	—	69,8*	—	71,3
Элементарный состав в %						
С	77,3	84,4	77,2	85,1	76,7	81,8
Н	8,9	7,6	9,6	8,8	9,4	8,7
(O+S+N) по разности	13,8	8,0	13,2	6,1	13,9	9,5
Отношение C/H	8,6	11,1	8,0	9,7	8,2	9,4

* Взяты результаты опытов, в которых битуминизация происходит в значительной части керогена.

Из сравнительных данных таблицы 6 прежде всего следует, что термическая битуминизация керогена для подавляющей части вещества может быть достигнута за счет ряда факторов. Одни и те же примерно выходы термобитума при низких температурах получены за счет длительности термического воздействия (К. А. Каска), при несколько более высокой температуре — сочетанием взаимодействия смоляных составных и времени (Н. М. Караваев и И. В. Венер) и за сравнительно короткое время — за счет повышения температуры (400°). Затем, из этих данных следует, что, независимо от температуры термической обработки (в интервале $300-400^\circ$), битуминизация керогена связана с предварительной его дегидрогенизацией. В зависимости от изменения отдельных факторов состав термобитумов несколько меняется, тем не менее обеднение термобитума водородом вполне четко выявляется во всех экспериментах.

Нужно отметить, что термобитум в исследованиях Н. М. Караваева и И. В. Венер является продуктом *suí generis*, результатом еще более сложного процесса, продуктом взаимодействия битума, превращающегося

в битум керогена и смолы (соединений, получающихся в результате последующего разложения термобитума). Этому продукту нельзя даже приписать той «первичности», которая допускается по отношению к битуму, получаемому при атмосферном давлении с эвакуацией парогазовых продуктов термического разложения керогена. Исходя только из результатов битуминизации керогена при атмосферном давлении с эвакуацией парогазовых продуктов, можно увидеть эту обязательную для керогена предварительную дегидрогенизацию. Это вполне понятно, так как к моменту битуминизации керогена выделяется значительное количество летучих соединений, дегидрирующих остаток.

Так, В. А. Ланин и В. П. Цыбасов (7) при изучении термического разложения гдовских сланцев показали, что в интервале температур 225—250° из сланца выделяется, помимо CO₂, еще H₂S и CO. В интервале температур 250—275°, кроме вышеуказанных компонентов, выделяются тяжелые углеводороды и водород. При 275—300° выделяется также и метан.

И. П. Нихамов (8), исследовавший составы газов, выделяющихся при различных температурах из гдовских сланцев, также установил, что при 250° выделяются CO и H₂, при 300° — CO, H₂ и CH₄.

Я. И. Хисин (13) о кукерских сланцах пишет:

«1) Пирогенная вода к началу процесса битумообразования выделяется на 80%, в то время как выделение смолы равно лишь 14—15% от предельного;

2) Значительная часть газа выделяется в начале образования пиробитума, после чего выделение газа замедляется и снова увеличивается при разложении пиробитума.»

По данным А. Я. Аарна (1) при 300° выделяется уже 60% пирогенной воды и 46,7% газа, от предельно возможных при 440°. Если же учесть, что в его опыте осталось неизменного керогена 8,7%, то выходы воды и газа на прореагировавший кероген увеличиваются, соответственно, до 65 и 51%. Кроме того, при этой температуре образуется уже 15% смолы с содержанием практически предельных количеств легких фракций (11%). В опыте К. А. Каска при 275° (456 часов) при образовании 17,9% термобитума выделяется 9,5% летучих веществ. При этом нерастворимый остаток составляет 72,6%. По данным К. А. Каска элементарный состав остатка почти не отличается от исходного керогена. А раз так, то вполне оправдан расчет выхода продуктов на прореагировавший кероген. В этом случае выход летучих веществ составляет уже 35%, а битума 65%. Ниже приводится сопоставление элементарного состава этого битума и исходного керогена:

Кероген концентрата	Термобитум (из опыта при 275°)
Углерод в % — 77,2	83,0
Водород в % — 9,6	10,1
(O + S + N) по разности в % — 13,2	6,9
Отношение C/H — 8,0	8,3

Это сопоставление показывает, что переход керогена в термобитум даже при 275° связан с потерей гетероатомов и водорода, с повышением ненасыщенности остатка. В самом деле, пирогенная вода в данном случае — не гидратная вода, а результат отщепления гидроксила и водорода; сероводород также отнимает водород, не говоря уже о выделении элементарного водорода. Образование метана и предельных углеводородов смолы также связано не только с удалением более богатых водородом соединений, но и с обеднением остатка водородом при насыщении отрывающихся радикалов до устойчивой насыщенной формы углеводородов.

Заключение

Изучение изменений истинного и кажущегося удельных весов сланца-кукерсита (50% керогена) при термической обработке показало интенсивное увеличение пористости не только в зоне полукоксования, но и в зоне битуминизации керогена. Установление этого свойства на пробе сланца с содержанием около 50% органического вещества показывает, что в практических условиях Прибалтийского сланцевого бассейна эти результаты могут быть отнесены к сланцам всех шахтных полей и почти всех пластов (брутто). Несмотря на переход твердого вещества керогена в жидкий термобитум (в зоне битуминизации), увеличение пористости сланца в целом обеспечивается наличием высокого содержания минеральных зерен, полное диспергирование которых происходит при содержании керогена выше 50%, или более 35% жидкого термобитума. В зависимости от соотношений органической и минеральной составляющих, сланец в зоне битуминизации или полностью сохраняет первоначальную структуру, или становится пластичным, или «расплавляется». В условиях промышленной переработки «плавиться» может и сланец с более низким содержанием органического вещества вследствие конденсации или орошения его тяжелыми фракциями сланцевой смолы до зоны или в зоне битуминизации.

Обширный материал по изучению термических превращений керогена сланца-кукерсита в интервале температур 200—400° показывает, что переход высокомолекулярного твердого керогена в относительно низкомолекулярный, плавкий термобитум связан с предварительной дегидрогенизацией этого сложного вещества. Повышение температуры обработки сланца ускоряет процесс битуминизации керогена и накладывает на него свой отпечаток в виде дальнейших превращений термически неустойчивых в данных условиях соединений, таких как пиробитум, а также и сам кероген.

Последние работы А. Я. Аарна и К. А. Каска показывают, что и при термическом разложении керогена сланца-кукерсита происходят постепенные превращения от сложного к простому (неразложившиеся остатки при низких температурах 275—300° по составу не отличаются от исходного керогена), указывающие, как и перманганатное окисление, на унификацию основной структуры керогена.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
10 I 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Аарна, Изотермическое разложение прибалтийского горючего сланца, Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 57, 1954.
2. А. Ф. Добрянский, Горючие сланцы СССР, Госоптехиздат, Л., 1947.
3. О. Зиммербах и Г. Шнейдер, Основы химии кокса, ОНТВУ, Киев, 1933.
4. Г. А. Исаков, О плавких свойствах горючих сланцев Эстонского месторождения, Автореферат кандидатской диссертации, Москва, 1955.
5. Н. М. Караваев, И. В. Венер, О битуме гдовского сланца, Труды Института горючих ископаемых АН СССР, т. II, 1950.
6. К. А. Каск, О битуминизации керогена сланца-кукерсита, Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 63, 1955.
7. Б. А. Ланин и В. П. Цыбасов, Термическое разложение гдовского горючего сланца, «Химия твердого топлива», т. VII, № 4, стр. 334, 1936.
8. И. П. Нихамов, «Горючие сланцы», № 4, 1932.

9. Н. А. Орлов и О. А. Радченко, Опыт химического исследования органической массы кукурсита, «Химия твердого топлива», т. 5, вып. 6, стр. 506, 1934.
10. X. T. Раудсепп, А. С. Фомина, Б. К. Торпан и Х. К. Норман, Технохимическая характеристика кукурского сланца западного крыла эстонского сланцевого бассейна, Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 57, 1954.
11. Г. Л. Стадников, Анализ горючих сланцев, Госхимтехиздат, Л., 1933.
12. Г. Л. Стадников, Химия коксовых углей, ОНТИ, Госхимтехиздат, М.—Л., 1934.
13. Я. И. Хисин, Термическое разложение горючих сланцев, Гостоптехиздат, 1948.

KUKERSIIDI MÕNINGATEST OMADUSTEST

A. FOMINA,

tehniliste teaduste kandidaat

Resümee

Käesolevas töös esitatakse eksperimentaalsel teel saadud andmeid erinevatel temperatuuridel termiliselt töödeldud kukersiidi tõelise ja näiva erikaalu muutumise määramise kohta (tab. 2 ja 3, joon. 1 ja 2). Tõelise ja näiva erikaalu määramise andmete alusel on välja arvatud erinevate temperatuuride juures töödeldud põlevkivi poorsuse protsent. On määratud termiliselt töödeldud põlevkivi hügroskoopsus (tab. 4, joon. 3). Juba ammu on teada, et kukersiidis leiduv orgaaniline aine muutub üle 300° kuumutamisel tahkest aineks vedelaks termobituumeniks. Sellepärast oleks võinud eeldada, et poorsus kerogeeni bituminiseerumise tsoonis langeb ja ühes sellega langeb ka gaaside läbitungivus põlevkivist, hakates tõusma poolkoksistumise tsoonis, kus termobituumen laguneb lenduvateks aineteks ja koksiks. Teostatud katsed aga näitasid, et kerogeeni bituminiseerumise tsoonis ei toimu poorsuse langust, vaid vastupidi ootusele — põlevkivi poorsuse protsent tõuseb intensiivselt nii poolkoksistamise kui ka bituminiseerumise tsoonis. See kehtib põlevkiviproovide kohta, mille kerogeenisaldus on umbes 50%. Järelikult kehtib sama seaduspärasus ka vähem orgaanilist ainet sisaldava põlevkivi kohta. Autori poolt teostati katseid sama põlevkiviga, millele oli lisatud 5% tunnelahju tõrvaineid. Sel puhul saadi bituumeni maksimaalne saak (71%) 375-kraadise temperatuuri juures, kusjuures retorti jäi välimuselt ühtlane sula mass. Nii viib siis põlevkivi rikastamine sulava ainega üle selle piiri, mis annab 50% kerogeeni, põlevkivi mineraalse koostisosa osakeste täielikule disperseerumisele. Arvestades seda asjaolu, et balti basseini põlevkivid enamikus ja peaaegu kõigis kihtides (bruto) ei sisalda üle 50% kerogeeni, võib fikseeritud seaduspärasusi lugeda kehtivaks kogu basseini põlevkivide kohta. Kuna põlevkivi tõelise erikaalu suurenemine termilisel töötlemisel on peamiselt orgaanilise ja mineraalse koostisosa vahekorras toimuvatest muutustest, millede esimene aste muutub märgatavaks bituminiseerumise tsoonis, siis pakuks huvi põlevkivist erinevatel temperatuuridel töötlemisel saadud termobituumenite mõningate karakteristikute esitamine, mida on tehtud tabelis 5 ja joonisel 4. Neist näiteist selgub, et termobituumeni sulamistemperatuur tõuseb koos tema tekkimistemperatuuriga kuni teatud piirini ja hakkab siis jälle langema vastavalt edasistele muutustele, mis on seotud lenduvate ainete ja lahustamatu poolkoksi tekkimisega. Tabelis 6 võrreldakse terve rea autorite poolt mitmesugustes tingimustes saadud

termobituumeneid. Analüüsidest olemasolevaid materjale kogu ulatuses, jõuab autor järeldusele, et kerogeeni üleminekul ühest agregaatsest seisundist teise (bituminiseerumine) teeb ta esialgu läbi dehüdreerumise ja alles selle järel omandab võime muutuda tahkest kõrgmolekulaarsest kerogeenist suhteliselt madalmolekulaarseks, sulavaks ja orgaanilistes lahustajates lahustuvaks termobituumeniks. Analüüsidest viimasel ajal balti põlevkivi kerogeeni termilise bituminiseerumise protsessi kohta teostatud uurimusi, tuleb autor järeldusele, et kukersiidi kerogeeni termilisel lagunemisel kui ka hapendamisel permangaaniga käitub see nagu unifikatsiooniga põhistruktuuriga kõrgmolekulaarne aine.

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut*

Saabus toimetusse
10. I 1956

SOME PROPERTIES OF THE BALTIC OIL SHALE

A. FOMINA

Summary

The fore-going article presents the results obtained by the author when investigating the changes that take place in the virtual and apparent specific gravity of the Baltic oil shale kukersite, when thermally treated. As the experiments have shown, at the stage when the kerogen is undergoing bitumenization and semicoking, there is an increase in the real specific gravity, whereas the apparent specific gravity decreases. In the light of the data obtained, changes in the porosity of the oil shale have been computed.

The experiments show that the porosity of oil shale containing 50% kerogen tends to increase not only during the stage of semicoking, but also during that of bitumenization. This is due to the fact that the fusible bitumen formed from the original kerogen does not suffice to bring about the complete dispersion of the mineral grains contained in the inorganic material.

The author obtained complete fusion of the oil shale by adding to the original sample 5% tunnel-oven shale-oil pitch. With this addition, the bitumenization of the kerogen shifted into the region of lower temperatures (complete fusion and a yield of thermobitumen to the amount of 71% was achieved at 375° C).

The data presented show that the thermobitumen is not identical with the original kerogen, but is a product of the pre-dehydrogenation of the kerogen (resulting from the dissociation of pyrogenous water, hydrosulphur, elementary hydrogen and the saturation of detached hydrocarbonic radicals of the methyl type and its homologues).

As a result, it becomes possible for the organic matter to change from one aggregate state into another (i. e. into thermobitumen), of relatively low molecularity, fusible and soluble in organic solvents.

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry*

Received
Jan. 10, 1956