

<https://doi.org/10.3176/tech.phys.math.1956.2.03>

КОМПЛЕКСНОЕ ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭСТОНСКОГО СЛАНЦА-КУКЕРСИТА *

Н. Л. ЛУЦКОВСКАЯ,
кандидат технических наук

Е. И. КАЗАКОВ,
доктор технических наук

Термографический метод кривых нагревания и охлаждения получил в нашей стране широкое и успешное развитие после создания в 1903 году Н. С. Курнаковым (4) универсального регистрирующего пирометра.

В настоящее время термография, как один из важнейших методов физико-химического анализа, широко применяется при изучении термических свойств ряда солевых и металлических систем, при проведении анализа осадочных пород, руд, солей и т. п.

Вместе с тем работ по изучению термического разложения горючих ископаемых с помощью метода дифференциальных кривых нагревания проведено сравнительно мало. В частности, в отечественной литературе имеется всего лишь три работы по исследованию горючих сланцев указанным методом: П. К. Когермана (5), Б. К. Климова (3) и Н. Л. Дилакторского, О. Г. Киррета и Ю. И. Эйзен (2).

Ввиду сравнительно малой изученности данного вопроса нами было предпринято исследование горючего сланца-кукерсита в процессе его термического разложения, для чего был применен термографический метод дифференциальных кривых нагревания в сочетании с химическим анализом.

Термографическое исследование проводилось на самопишущем пирометре Н. С. Курнакова. Равномерный нагрев печи с заданной скоростью обеспечивался применением программного регулятора конструкции ИГИ АН СССР 1950 года. Основным руководством при проведении эксперимента на термографической установке служила книга Л. Г. Берга и Г. Г. Цуринова (1). В зависимости от интересующей нас конечной температуры нагревания, опыты проводились с хромель-алюмелевой или платина-платинородиевой термопарами, смонтированными в комбинированные термопары, как это показано на рис. 1. Горячий спай ветви комбинированной термопары, в которую включен гальванометр простой

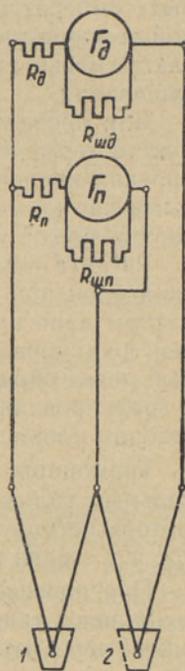


Рис. 1. Схема включения комбинированной термопары. 1 — исследуемый образец; 2 — эталон.

* Статья написана по материалам диссертации Н. Л. Луцковской.

записи, помещался в исследуемое вещество. Запись производилась в координатах: температура — время (простая запись) и разность температур — время (дифференциальная запись). Хорошая воспроизводимость термограмм получалась при работе с кварцевыми чехлами и тиглями предложенной нами конструкции (рис. 2). Эти приспособления обеспечивают положение горячего спая термопары строго в центре навески и предохраняют стенки тиглей от случайного соприкосновения с металлическим блоком. При работе всегда соблюдалась тщательная изоляция исследуемого образца от воздуха.

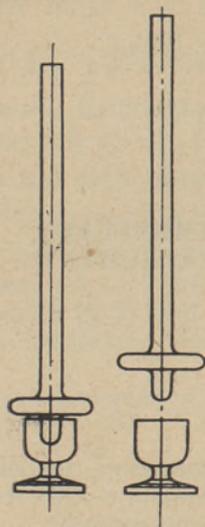


Рис. 2. Кварцевые чехлы и тигли.

В результате предварительных опытов было установлено, что наиболее контрастные дифференциальные кривые нагревания горючих сланцев получаются при проведении опыта с навеской около 1 г, при использовании в качестве эталона окиси алюминия и при скорости нагревания 6—12°/мин. Все приведенные ниже термограммы получены в этих условиях.

Для объяснения зафиксированных на дифференциальных кривых нагревания характерных точек производилось изучение процессов битуминизации и выделения летучих из навески образца в условиях стандартной термографической съемки. Это достигалось путем резкого прерывания опыта при различных

температурах, взвешиванием изменившейся при нагревании до данной температуры навески, ее последующей экстракцией в аппарате Сокслета смесью спирт—бензол (1 : 1) и повторным взвешиванием после высушивания.

Для проведения опытов с улавливанием жидких и газообразных продуктов термического разложения исследуемого вещества была сконструирована кварцевая реторта емкостью 90 мл, снабженная двумя кварцевыми карманами для термопар (один карман расположен в центре реторты, другой у стенки реторты).

Реторта помещалась в ту же печь, в которой нагревался металлический блок при проведении термографических исследований. Схема аппаратуры дана на рис. 3. К отводной трубке реторты на шлифе присоединен градуированный приемник 4 (для улавливания воды и дегтя), который через обратный холодильник 5 и водный манометр 6 соединяется с градуированным газометром 7, наполненным насыщенным водным раствором хлористого натрия и сообщающимся с уравнительной склянкой 8.

Термопары, помещаемые в карманы реторты, приключались к зеркальным гальванометрам, с помощью которых в процессе нагревания на фоторегистрирующей камере фиксировались температуры сланца в центре и у стенки реторты.

При проведении опытов в реторте режим нагревания по возможности сохранялся таким же, как и в случае термографирования. В течение всего опыта через каждые 5—7 минут для установления температуры исследуемого вещества в каждый данный момент выключались осветители на 10—12 сек. (после проявления термограммы, температуры, полученные во время выключения осветителей белых точек, устанавливались по температурной линейке), одновременно под соответствующим порядковым номером записывались уровни воды и дегтя в приемнике, а также количество газа, находящееся в газометре к моменту данного замера (при атмосферном давлении). На основании этих данных составлялись таблицы для каждого исследуемого образца.

Из продуктов разложения сланца, полученных при этих опытах, наиболее подробно анализировался состав газа, характерный для различных температур.

Термографическому исследованию было подвергнуто 24 образца эстонского сланца-кукерсита. Наиболее полно исследовались средняя проба (2 кг, отобранная из 500 кг) обогатленного вручную сланца пласта кукуресского горизонта, пачек *A, B, C, D, E* шахты «Кява-2» треста «Эстонсланец» и проба этого же сланца, обогатленного флотацией (зольность 12,5%).

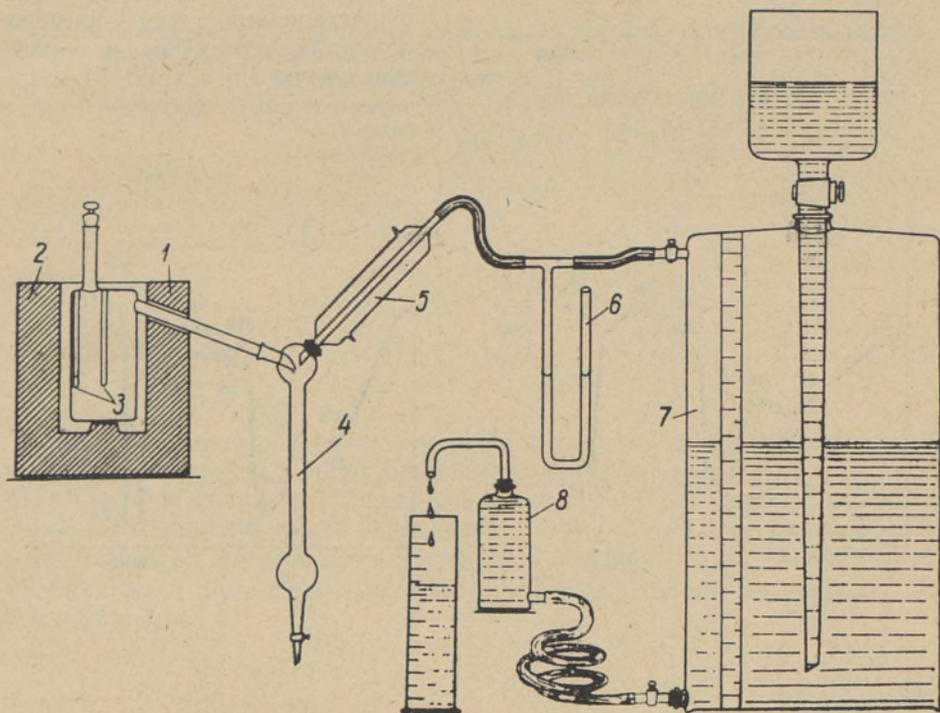


Рис. 3. Схема аппаратуры для улавливания жидких и газообразных продуктов. 1 — кварцевая реторта; 2 — печь; 3 — карманы для термопар; 4 — градуированный приемник; 5 — холодильник; 6 — водный манометр; 7 — градуированный газометр; 8 — уравнивающая склянка.

Менее полно исследовались следующие образцы: отопительный сланец комбината «Кивиыли»; технологический сланец того же комбината; сланцевая мелочь, рядовая, взятая с электростанции г. Таллина; рядовая проба и пластовые пробы пачек *E* и *D*, «розовая плита» шахты Убья; три пробы шахты Кютте-Йыуд, с различным содержанием органической части; четыре различные по крупности фракции сланца I сорта комбината «Кивиыли»; средняя проба конкреций пачки *E*, средние пробы пачек *A, B, C, D, E, F* месторождения Кохтла-Ярве.

Из сравнения термограмм 24 образцов эстонского сланца-кукерсита, содержащих различное количество органической массы (от 10,5 до 87,5%) и взятых из разных участков месторождения, видно, что все они имеют один и тот же характер. В качестве примера на рис. 4 приведена термограмма сланца шахты «Кява-2», содержащего 56% органической массы. Процесс деструкции органического вещества сланца сопровож-

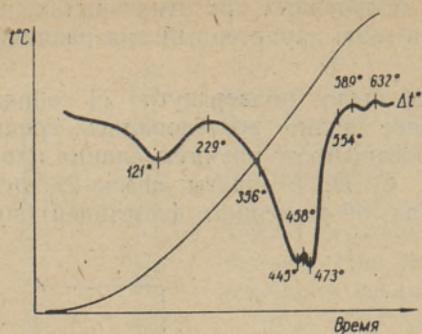


Рис. 4. Термограмма сланца шахты «Кява-2».

дается эндотермическим эффектом, зафиксированным на соответствующих дифференциальных кривых нагревания, так как с увеличением содержания органической массы в образце увеличивается площадь, занимаемая вторым большим эндотермическим эффектом, а также и интервал температур его существования. Для примера приводим термограммы образцов шахты Убья (рис. 5) и соответствующую таблицу 1.

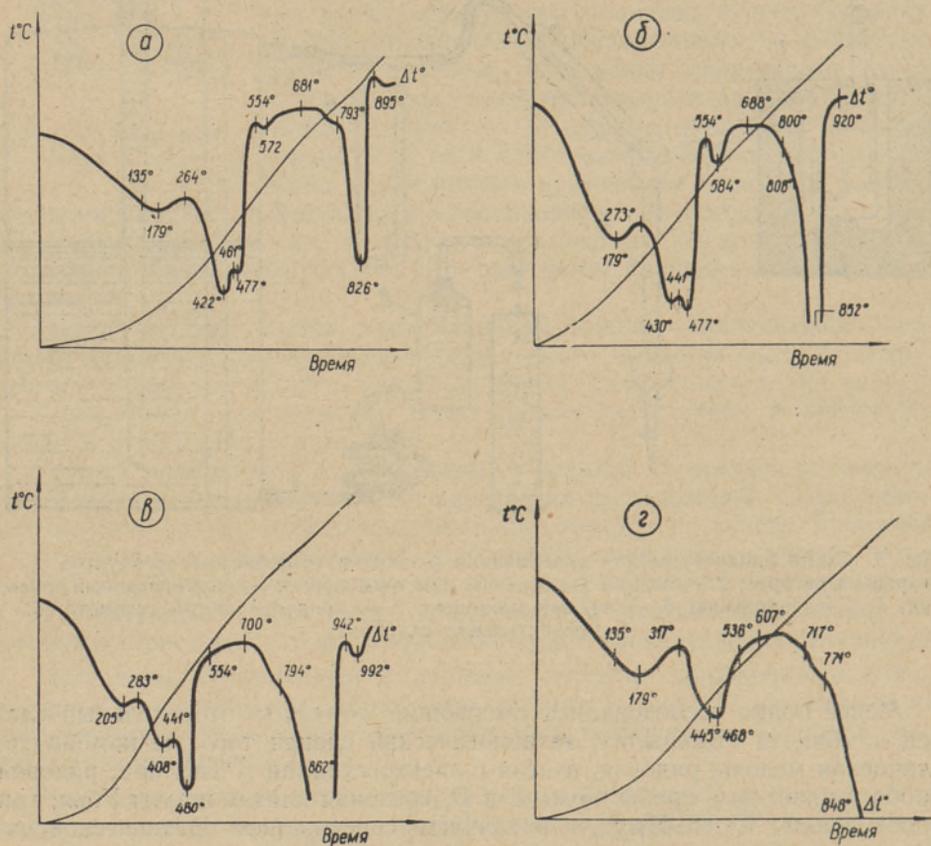


Рис. 5. Термограммы образцов сланца шахты Убья: а — рядовая проба; б — пласт E; в — пласт D; г — «розовая плита».

В тех случаях, когда содержание органической массы в образце сланца близко к 50%, на дифференциальных кривых нагревания в области второго эндотермического эффекта (260—460°) появляется небольшой экзотермический эффект (рис. 4; 5, а, б, в).

В тех случаях, когда содержание органической массы меньше 30% (рис. 5, *з*) или больше 80%, как, например, в случае обогащенного флотацией сланца (рис. 6, *а*), возникновение этого экзотермического эффекта не наблюдается. Отсутствует он также и на термограмме сланца шахты «Кява-2», снятой с образца, помещенного в вакуум (11 мм). Королек полукокса, полученный в этом опыте, очень легко рассыпается в отличие от королька, полученного из этого же образца в стандартных условиях термографирования.

Таблица 1

Зависимость между содержанием органической части в сухих образцах сланца шахты Убья и интервалом температур, определяющим существование второго эндотермического эффекта

Образцы	Содержание органического вещества в %	Температура начала эффекта в °С	Температура возвращенная к средней линии в °С	Величина температурного интервала в °С
Рядовая проба	47,7	264	554	290
Пласт <i>E</i>	46,7	273	554	281
Пласт <i>D</i>	32,9	283	554	271
„Розовая плита“	10,5	317	536	219

Чтобы глубже проследить эту закономерность, мы составили ряд искусственных смесей. К обогащенному сланцу были отдельно добавлены окись магния, кварцевый песок, сланцевая зола (полученная при 700°) и карбонат кальция в таких количествах, чтобы сумма минеральной части в полученных образцах составляла 50%. При прибавлении карбоната кальция были получены также образцы с содержанием минеральной части в 25 и 75%.

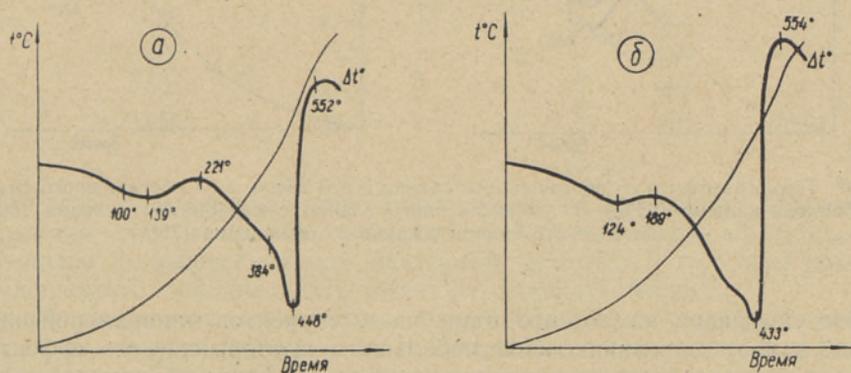


Рис. 6. Термограммы: *а* — обогащенного сланца; *б* — обогащенного сланца с кварцевым песком.

Характер термического разложения образца, обогащенного кварцевым песком, отображенный на соответствующей дифференциальной кривой нагревания (рис. 6, *б*), практически не отличается от характера термического разложения образца исходного обогащенного сланца (рис. 6, *а*).

Дифференциальная кривая нагревания образца обогащенного сланца с добавкой карбоната магния также похожа на термограмму обогащенного сланца.

Термограмма смеси обогащенного эстонского сланца с его же золой, полученная в стандартных условиях, показывает, что дифференциальная кривая этой смеси (рис. 6', в) имеет практически тот же характер, что и дифференциальная кривая сланца шахты «Кява-2» (рис. 4).

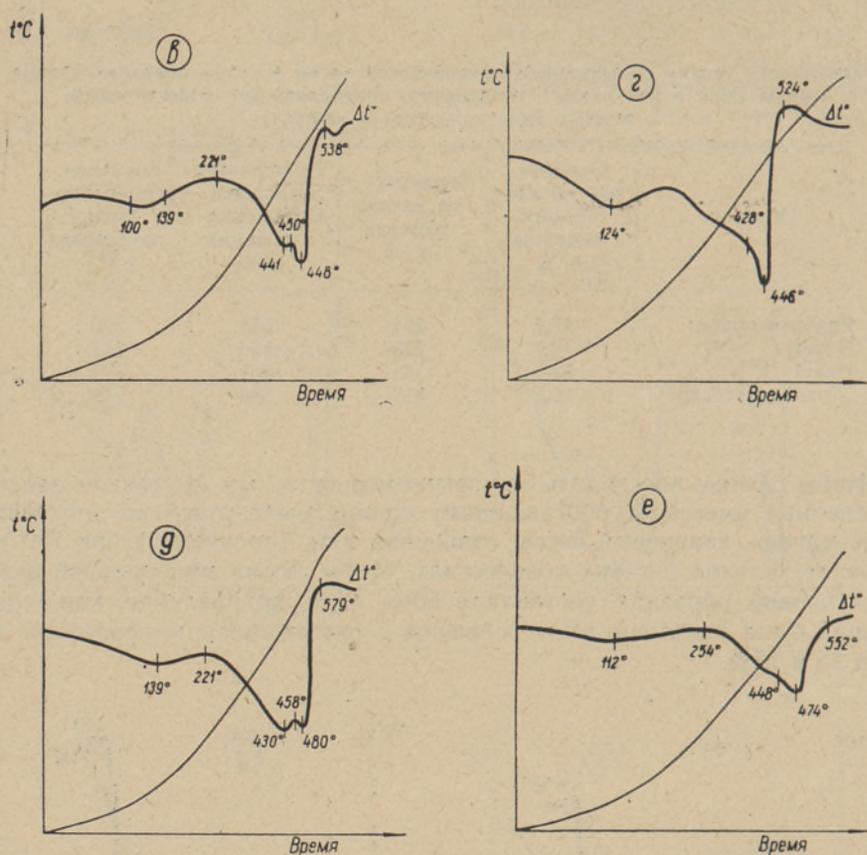


Рис. 6'. Термограммы: в — обогащенного сланца с его золой; г — обогащенного сланца с карбонатом кальция (25%); д — обогащенного сланца с карбонатом кальция (50%); е — обогащенного сланца с карбонатом кальция (75%).

Это указывает на то, что один из компонентов минеральной части сланца влияет на возникновение небольшого экзотермического эффекта в области второго большого эндотермического эффекта. Таким компонентом является карбонат кальция, что отчетливо видно из дифференциальных кривых нагревания образцов смеси обогащенного сланца с карбонатом кальция, при содержании минеральной части 25% (рис. 6, г), 50% (рис. 6', д) и 75% (рис. 6', е). Дифференциальная кривая нагревания образца, состоящего из смеси обогащенного сланца с карбонатом кальция и содержащего 50% минеральной части, является почти точной копией термограмм образцов необогащенного сланца с аналогичным содержанием органической части и имеет ярко выраженный небольшой экзотермический эффект с максимумом при 458°. Термограммы образцов смеси

обогащенного сланца с карбонатом кальция, содержащих минеральной части 25 и 75%, также подобны термограммам образцов сланца с соответствующим содержанием органической части.

Таким образом установлено, что наличие определенного количества карбоната кальция при термическом разложении сланца в условиях термографирования при температуре около 430° вызывает процесс, сопровождающийся выделением некоторого количества тепла.

Сопоставляя все вышеприведенные данные с данными, полученными путем резкого прерывания процесса термографирования при различных температурах (табл. 2), мы пришли к выводу, что возникновение небольшого экзотермического эффекта в области второго эндотермического эффекта связано с процессом спекания, наиболее благоприятными условиями для которого являются содержание органической массы в количестве около 50% и обязательное присутствие некоторого количества карбоната кальция.

Таблица 2

Выделение летучих и выход пиробитума в условиях стандартного термографирования образца сланца шахты «Кява-2» (при скорости нагревания 12°/мин.)

Температура в °С	Летучие	Пиробитум	Летучие + пиробитум
	в % на сухой сланец		
233	0,6	2,4	3,0
274	1,7	2,9	4,6
356	3,4	4,0	7,4
420	12,0	11,7	23,7
442	25,3	20,0	45,3
444	27,1	24,3	51,4
457	31,0	3,5	34,5
472	40,6	3,0	43,6
486	44,2	1,8	46,0
531	46,1	0	46,1
660	49,4	0	49,4

Для установления характера и интенсивности выделения продуктов разложения керогена сланца при различных температурах были проведены опыты в вышеописанной кварцевой реторте. Результаты опыта, проведенного со сланцем шахты «Кява-2», даны в таблице 3.

Для установления температуры начала выделения пирогенетической воды исследованию подвергался предварительно высушенный образец сланца шахты «Кява-2». Полученные данные отличаются от данных таблицы 3 только по температуре начала интенсивного выделения воды.

С этой же целью, а также с целью установления конечной температуры выделения пирогенетической воды, нами в кварцевой реторте был проведен опыт с образцом обогащенного сланца-кукерсита. Установлено, что при нагревании образца сланца со скоростью 9—12°/мин. основное количество пирогенетической воды выделяется в интервале температур 330—400°.

Анализ газа, полученного при нагревании сланца шахты «Кява-2» до различных температур, приводится в таблице 4.

Выход продуктов термического разложения эстонского горючего сланца шахты «Кява-2» при различных температурах процесса (при скорости нагревания 12°/мин.)

№ за- меров	Температу- ра внутрен- няя в °С	Температу- ра внеш- няя в °С	Разность температур в °С	Вода	Деготь	Газ
				в мл на массу сланца в 50 г		
1	34	80	46	—	—	35
2	48	95	47	Появилась	—	50
3	81	151	70	Крупные капли	—	65
4	112	211	99	"	—	100
5	122	240	118	"	—	110
6	140	265	125	"	—	110
7	154	284	130	"	—	110
8	183	316	136	"	—	110
9	205	340	135	0,1	Появилась белая эмульсия	113
10	240	377	137	0,3	Появилось желтое масло	140
11	259	396	137	0,4	0,1	205
12	274	413	139	0,45	0,3	235
13	285	426	141	0,5	0,5	290
14	301	443	142	0,65	1,35	405
15	319	457	138	0,75	2,75	525
16	333	475	142	0,8	4,2	675
17	355	492	137	0,9	6,1	850
18	370	507	136	1	7,5	1016
19	388	521	133	1	9	1150
20	404	534	130	1,1	10,4	1280
21	431	556	125	1,2	11,8	1520
22	460	575	115	1,4	13,1	1818
23	496	598	102	1,5	14	2120
24	531	622	91	1,6	14,9	2530
25	572	650	78	1,7	15,55	3004
26	612	678	66	1,8	16,2	3500
27	688	725	37	1,8	16,5	4205
28*	713	739	26	1,8	16,7	4406
29	736	755	19	1,8	16,7	4700
30	752	763	11	1,8	16,7	4830

* Начало термостатирования

Таблица 4

Состав газа, полученного при термическом разложении сланца шахты «Кява-2» при различных температурах (в процентах)

№ опыта	Пределы температур в °С	CO ₂ + H ₂ S	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄
1	20—280	90,8	1,0	3,9	0,2	4,1
2	280—440	38,1	12,2	4,6	6,0	39,1
3	390—440	19,2	6,2	6,0	8,8	59,8
4	440—580	16,1	5,5	2,6	18,4	57,4
5	520—824	26,2	1,5	30,1	24,2	18,0
6	20—519	30,4	11,4	7,2	8,8	42,3
7	20—625	29,0	13,4	7,3	11,3	39,0
8	20—763	23,5	18,8	6,6	17,0	34,1

Характеристика процесса термического разложения кукурбитового сланца при скорости нагрева 12°/мин.

Температура в °С	Тепловые эффекты	Наблюдаемые изменения	Происходящие процессы	Примечания
20—121	Эндотермический	Выделение воды, небольших количеств воздуха и двуокиси углерода	Выделение гигроскопической воды и окклюзированных газов	Эндотермический эффект в основном заканчивается
121—229	Очень небольшой эндотермический эффект	Выделение небольшого количества воды	Выделение остатков гигроскопической воды	Медленное возвращение дифференциальной кривой к средней линии указывает на то, что процесс, вызвавший большой эндотермический эффект, еще не полностью закончился
229	Начало второго большого эндотермического эффекта	Отсутствует выделение воды и газа. Количество экстрагируемых веществ увеличилось с 0,6 до 2,4%	В некоторой степени происходит процесс деструкции органического вещества сланца	
356	Увеличение эндотермического эффекта	Появление белой эмульсии. Выделение газа с преобладанием в нем двуокиси углерода и метана, а также некоторого количества непредельных углеводородов. Количество экстрагируемых веществ 4%	Начало интенсивного образования пиробитума, сопровождающееся деструкцией керогена, а также декарбонизированием и дегидратацией полученного пиробитума и выделением предельных и непредельных углеводородов с небольшими молекулярными весами. Начало образования дегтя	К эндотермическому процессу, начавшемуся при 229°, присоединяются другие эндотермические процессы, в результате чего возрастает tg угла наклона дифференциальной кривой к нулевой линии
445	Начало перекрытия эндотермического эффекта экзотермическим	Интенсивное выделение газа. В газе преобладает метан. Выделение пирогенетической воды практически прекращается. Интенсивно выделяется деготь. Количество экстрагируемых веществ 24,3%	Завершение процесса образования пиробитума. Начало процесса спекания, сопровождающееся образованием высококонденсированных молекул и выделением дегтя и газа	

Таблица 5 (продолжение)

Температура в °С	Тепловые эффекты	Наблюдаемые изменения	Происходящие процессы	Примечания
458	Прекращение экзотермического и продолжение эндотермического эффекта	Выделение дегтя и газа. Количество экстрагируемых веществ 3,5%	Частичное разрушение молекул дегтя с образованием метана. Прекращение процесса спекания.	
473	Прекращение эндотермического эффекта	Небольшое выделение дегтя. Интенсивное выделение газа; преобладают метан и водород. Количество экстрагируемых веществ 3%	Завершение процесса полукоксования	Крутой подъем дифференциальной кривой к средней линии указывает на то, что при 473° эндотермический процесс уже полностью закончен
554	Небольшой экзотермический эффект	Незначительное выделение летучих; преобладают водород и метан. Экстрагируемые вещества отсутствуют	Создание кристаллической решетки органической части сланцевого полукокса	Некоторое возвышение над средней линией указывает на наличие небольшого экзотермического эффекта
589—632	Небольшой эндотермический эффект	Выделение воды и газа, состоящего преимущественно из CO_2 , CO и H_2	Выделение конституционной воды при разрушении кристаллической решетки каолинита, содержащегося в минеральной части сланца	

Суммарные выводы о характере термического разложения сланца-кукерсита, сделанные нами на основании проведенных термографических (рис. 4) и химических исследований, даны в таблице 5.

Институт энергетика
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
21 XI 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Берг и Г. Г. Цуринов, Пирометр Курнакова (практическое руководство), Издание АН СССР, 1942.
2. Н. Л. Дилакторский, О. Г. Киррет и Ю. И. Эйзен, Термический анализ горючего сланца-кукерсита, Известия Академии наук Эстонской ССР, т. II, № 1, 1953, стр. 103.
3. Б. К. Климов, Приложение физико-химического анализа — термографического исследования — к изучению углей. Химия и генезис твердых горючих ископаемых. Труды первого всесоюзного совещания, Изд. АН СССР, 1953, стр. 235.
4. Н. С. Курнаков, Новая форма регистрирующего пирометра, ЖРФХО, т. 36, 1904, стр. 841.
5. P. Kogerma, On the Chemistry of the Estonian Oil Shale „Kukersite”, a Monograph, Oil Shale Research Laboratory University of Tartu, Bull., No. 3, 1931.

KUKERSIIDI KOMPLEKSNE TERMOGRAAFILINE JA KEEMILINE UURIMINE

N. LUTSKOVSKAJA,
tehniliste teaduste kandidaat

J. KAZAKOV,
tehniliste teaduste doktor

Resümee

Käesolevas töös on kirjeldatud kukersiidi uurimist termilise lagundamise protsessis.

Uurimisel rakendati diferentsiaalsete soojuskõverate termograafilist meetodit koos keemilise analüüsiga. Uurimiseks kasutati mitmesugustest kihtidest ja lademetest võetud kukersiidi 24 proovi, mis sisaldasid erineva hulga orgaanilist ainet (10,5—87,5%).

Täielikumalt uuriti trusti „Eesti Põlevkivi” Käva-2 kaevanduse A, B, C, D ja E kihist võetud käsitsi rikastatud põlevkivi keskmist proovi (orgaanilise aine sisaldus 56%) ja flotatsiooni teel rikastatud sama põlevkivi proovi (orgaanilise aine sisaldus 87,5%).

Nendest uurimistest selgub, et kukersiidi kõikide proovide termogrammid on identsed ja et põlevkivi orgaanilise aine destruktsiooniprotsessiga kaasneb endotermiline efekt (260°—460°), mis on seda suurem, mida rohkem on uuritavas proovis orgaanilist ainet. Kui orgaanilist ainet on põlevkivi proovides 50% ümber, fikseerivad diferentsiaalsed soojuskõverad suure endotermilise efekti piirkonnas nõrga eksotermilise efekti, mille kutsub esile paatumisprotsess.

Kiirusega 9—12° minutis kuumutatud kukersiidi termilise lagundamise protsessi detailsed karakteristikud on toodud tabelis 5.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Energeetika Instituut

Saabus toimetusse
21. XI 1955

COMPLEX THERMOGRAPHICAL AND CHEMICAL INVESTIGATION OF ESTONIAN KUKERSITE OIL SHALE

N. LUTSKOVSKAYA, E. KAZAKOV

Summary

The present article describes an investigation of bituminous Kukersite oil shale in the process of thermal decomposition.

The research was carried out by means of the thermographical method of differential heating curves in combination with the chemical analysis of 24 samples of Estonian Kukersite oil shale taken from different ridges and deposits (with a conditional organic content ranging from 10.5% to 87.5%).

Special attention was paid to an average sample of a layer of manually enriched oil shale from the Kukersite group of ridges *A, B, C, D, E* of the „Eesti Põlevkivi” Käva-2 mine (containing 56% of conditional organic matter) and a sample of the same oil shale enriched by flotation (87.5% of conditional organic matter).

The results of the investigation show that the thermograms of all Kukersite oil shale samples are of general character and that the process of destruction of organic matter in bituminous oil shale is accompanied by an endothermal effect (260°—460°) whose value increases with an increase of the content of organic matter in the sample under investigation. In cases when the content of organic matter in the oil shale samples approximates 50%, a small exothermal effect, caused by the process of sintering appears on the differential heating curves in the region of the large endothermal effect (260°—460°).

Detailed data on the thermal decomposition process of Kukersite oil shale when heated at the rate of 9—12° per minute is given in the summary Table No. 5.

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

Received
Nov. 21, 1955