6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 57 1954

СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

P 19327
ENSV Teaduste Akadeemia
Keskraamatukogu

ЭСТОНСКОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТАЛЛИН 1954

Канд. хим. наук Х. Т. РАУДСЕПП,
Канд. техн. наук А. С. ФОМИНА,
Канд. техн. наук Б. К. ТОРПАН,
Х. К. НОРМАН.

ТЕХНО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КУКЕРСКОГО СЛАНЦА ЗАПАДНОГО КРЫЛА ЭСТОНСКОГО СЛАНЦЕВОГО БАССЕЙНА

О составе горючих сланцев нижнего силура (кукерсита) эстонского месторождения, первые более точные сведения были опубликованы А. Шамариным в 1870 г. ([1]). Автор исследовал пробы, отобранные вблизи местечка Кукрусе. Он приводит результаты анализа как неорганической, так и органической составных отдельных пластов. Несмотря на то, что пробы были отобраны вблизи поверхности, тем не менее большая тщательность в проведении исследования делает эти данные ценными и до настоящего времени. Следующим более разносторонним исследованием является работа Л. Ф. Фокина, опубликованная им в 1913 г. ([2]). В этой работе были получены основные данные, характеризующие эстонские сланцы как сырье, годное для переработки на жидкое топливо и в значительной мере охарактеризованы, получающиеся при термической переработке, жидкие продукты. Однако общим недостатком обоих исследований является малое количество проанализированных проб, и отсутствие средних данных для всего месторождения. В 1922 г. М. Витлих и С. Вешняков ([3]) опубликовали результаты анализов по всем вырабатываемым в настоящее время слоям сланца. Пробы были отобраны из открытых выработок рудника Кохтла-Ярве. Отбор проб был проведен систематически, из ряда мест на протяжении нескольких сот метров. Таким образом эти анализы характеризуют средний состав отдельных пластов вышеуказанных выработок. В последующие годы, в период промышленной разработки сланцев, несомненно проделаны

десятки тысяч анализов сланца как в лабораториях рудников, так и сланцеперерабатывающих заводов, однако эти анализы характеризуют качество не отдельных слоев сланца или промпачки в целом, а товарный сланец тех или иных сортов. Систематическое исследование состава отдельных пластов и промпачки западной части Эстонского сланцевого бассейна начато с 1946 г. Получен обширный материал, однако результаты этих работ для широкого круга исследователей остались неизвестными, вследствие чего ряд авторов до сего времени пользуется устарелыми данными Витлиха и Вешнякова.

В настоящем труде приводятся некоторые данные о составе эстонских сланцев, по итогам работы, проведенной в 1949 году совместно Таллинским политехническим институтом и Проектным и научно-исследовательским институтом ММ и СХП ЭССР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для характеристики сланца в отдельных шахтах научными сотрудниками, совместно с геологами шахт, были отобраны пластово-дифференциальные и пластово-промышленные пробы в соответствии с ГОСТом 3249-46. Согласно ГОСТу 3249-46 при отборе пластово-дифференциальных проб, прослои породы менее 10 *мм* включаются в тот слой сланца или породы, с которым они имеют прочный контакт, а отбор конкреций не регламентируется. В настоящей работе отбор пластово-дифференциальных и пластово-промышленных проб производился без какого-либо обогащения, т. е. пробы представляли качество сланцевых пластов в естественном соотношении керогена и минеральных составных. Это было сделано для того, чтобы иметь возможность произвести сравнение естественной минерализации отдельных слоев сланца по всем обследованным шахтам и получить данные для выявления действительного обогащения товарных сортов сланца в сравнении с естественной минерализацией слоев по каждой шахте. По каждой шахте были отобраны пластово-дифференциальные пробы, обозначенные индексом «Д», с указанием индекса пласта сланца или пропластка породы и пластово-промышленные пробы, обозначенные индексом «П». В пластово-промышленные пробы входят только слои

сланца без прослаивающих их пластов породы. Цифра перед индексом обозначает номер точки опробования. Места отбора проб и количество точек опробования были согласованы с руководством шахт, что оформлено соответствующими актами по каждой шахте. Как известно, мощность отдельных пластов горючих сланцев Эстонского сланцевого бассейна непостоянна ([5]). Наибольшей мощ-

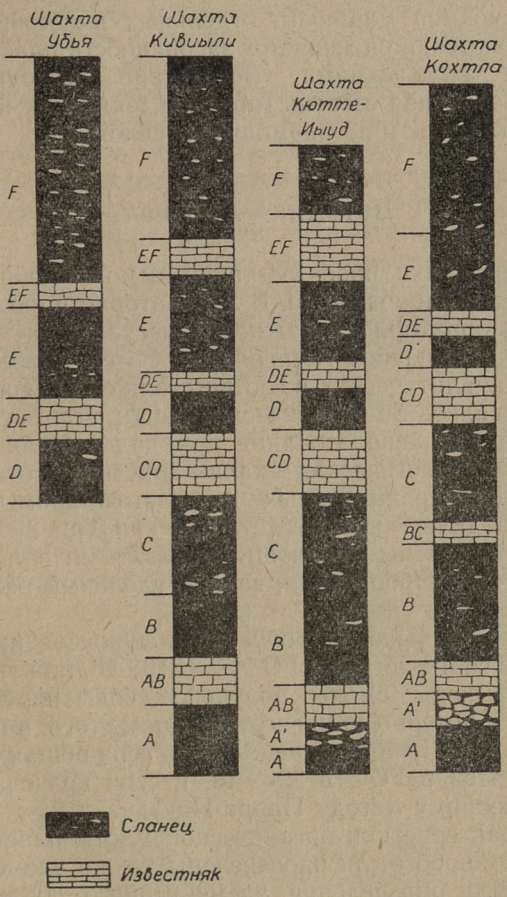


Рис. 1. Геологические разрезы промпачки кукерского горючего сланца западного крыла Эстонского сланцевого бассейна.

ности пласты достигают в районе Кохтла-Ярве. Мощность пластов убывает как на восток, так и на запад. В районе Ванамыйса, где общая мощность промпачки падает, пласты Д и Е имеют максимальную толщину. На рисунке 1 приведены разрезы промпачки, характеризующие наличие и соотношения сланцевых пластов и прослаивающих их пород по шахтам: Убья, Кивиыли, Кютте-Йыуд и Кохтла. Как видно из приведенных геологических разрезов промпачки, на отдельных участках месторождения не только меняется мощность отдельных пластов, или они выклиниваются, но и меняется засоренность пластов минеральными включениями. Вследствие вышеуказанного имеется различная степень минерализации как по отдельным пластам, так и по промпачке в целом.

МЕТОДИКА АНАЛИЗА

После разделки проб 2-4-килограммовые образцы доставлялись в лабораторию. В лаборатории пробы доводились до лабораторной влажности высушиванием на противнях при комнатной температуре. Затем пробы измельчались до аналитических в соответствии с ГОСТом 2962-46 и упаковывались в металлические банки с герметическими крышками для использования при дальнейших исследованиях. Технологическая характеристика, отобранных пластово-дифференциальных и пластово-промышленных проб, проводилась в соответствии с ГОСТом 2962-46.

Были определены следующие показатели: влага аналитическая, CO_2-карбонатная, зола и удельный вес (истинный).

Определение выхода продуктов полукоксования производилось в соответствии с ГОСТом 3168-46, при этом определялись выходы: смолы, полукокса, воды пирогенетической, газа и потерь (по разности). Кроме того, в пластово-промышленных пробах определялись сера общая, по методике принятой в ГОСТе 2962-46, и сера колчеданная по видоизмененному методу Парра-Поуэла.

Для характеристики органической массы пластово-промышленных проб были произведены также элементарные анализы. Для определения элементарного состава керогена сначала приготовлялись концентраты органического вещества. Обогащение сланца производилось следующим

образом: сланец измельчался до полного прохождения через сито 4900 отв/см². Затем он обрабатывался 5% водным раствором уксусной кислоты для удаления карбонатов. После промывки сланца водой до нейтральной реакции, он затем подвергался центрофугированию в водном растворе хлористого кальция уд. веса 1,15—1,22. Всплывший на поверхность концентрат промывался водой до отрицательной реакции на ион хлора и высушивался при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. В отдельных пробах определялось содержание влаги и карбонатной углекислоты, которое учитывалось при вычислении результатов элементарного анализа. Учитывалась также углекислота золы, получаемая при элементарном анализе. Азот определялся по Кьельдалю. Хлор определялся сжиганием по методу Прингсхейма (⁸).

Определение состава минеральной части сланца производилось обычными методами количественного анализа. Кальций, ввиду значительного содержания его в пробах, определяли в виде карбоната, путем нагревания щавелевокислого кальция в струе углекислого газа при 700°. Магний определялся в виде пирофосфата, а щелочные металлы из отдельной навески по методу Лоуренса-Смита (⁹). По данным технического анализа (по ГОСТу 2962-45 условная горючая масса определялась по формуле: $100 - (A^c + CO_2^c)$, хотя это и не дает истинного содержания органического вещества в сланце. Как показали исследования одного из авторов настоящей статьи (⁴), отклонения «условной горючей массы» от истинного содержания органического вещества, считая на сланец, составляют величину до 1,5—2%. Истинное содержание органической массы керогена в сланце может быть вычислено, исходя из данных технического анализа с введением поправок к выходу золы на сгорание колчедана до Fe_2O_3 и SO_3 и на улетучивание конституционной воды силикатов. По методу, предложенному Х. Т. Раудсеппом (⁴), истинная органическая масса в сланце вычисляется по формуле:

$$O_{рг}^c = 100 - (A + CO_2^c) - 0{,}6\ (SO_4'' - 0{,}1) + \\ + 0{,}028\ [A^c - 1{,}31\ (SO_4'' - 0{,}1) - 1{,}28\ CO_2^c],$$

где SO_4'' — количество сульфатного иона в золе в % в пересчете на сухой сланец;

$O_{рг}^c$ — истинная органическая масса сланца в %, в пересчете на сухой сланец.

Содержание SO_4'' в золе, которое при проведении настоящей работы не определялось, вычислялось по формуле:

$$SO_4'' = 0{,}92 \cdot 3 \cdot S_к^c,$$

где $S_к^c$ — содержание колчеданной серы в сухом сланце в процентах.

Техно-химическая характеристика пластово-дифференциальных и пластово-промышленных проб западного крыла Эстонского бассейна

ШАХТА УБЬЯ

На шахте Убья производился отбор проб по вырабатываемым пластам от Д до F включительно в трех точках.

Таблица 1.

Техно-химическая характеристика пластово-дифференциальных проб шахты Убья

№№ п/п.	Название пробы	Влага аналитич. в %	Зола (A^c) в %	CO_2 карбонатная в %	$100 - (A^c + CO_2^c)$ в %	Истинный удельный вес
1	1—Д—D	1,50	50,4	13,8	35,8	1,763
2	1—Д—D/E	0,37	54,8	34,7	10,5	2,303
3	1—Д—E	1,58	39,6	13,7	46,7	1,568
4	1—Д—E/F	0,34	59,9	34,5	5,6	2,359
5	1—Д—F	1,12	50,6	24,1	25,3	1,940
6	1—Д—F/g	0,54	59,2	34,1	6,7	2,420
7	2—Д—D	0,82	51,0	15,2	33,8	1,780
8	2—Д—D/E	0,31	54,7	35,0	10,3	2,291
9	2—Д—E	0,82	40,3	14,4	45,3	1,592
10	2—Д—E/F	0,22	59,1	34,2	7,7	2,399
11	2—Д—F	0,64	49,2	23,2	27,6	1,900
12	2—Д—F/g	0,34	58,4	34,1	7,5	2,413
13	3—Д—D	0,83	50,5	16,6	32,9	1,815
14	3—Д—D/E	0,32	55,5	36,3	8,2	2,339
15	3—Д—E	0,86	40,4	13,9	45,7	1,592
16	3—Д—E/F	0,17	59,8	38,5	1,7	2,501
17	3—Д—F	0,62	49,6	24,4	26,1	1,927
18	3—Д—F/g	0,34	58,6	34,5	26,6	2,427

Из данных табл. 1 следует, что из трех пластов, составляющих промпачку шахты Убья, наиболее богатым керогеном является пласт Е, промежуточное положение занимает пласт Д, и наиболее бедным является пласт F.

Таблица 2.

Технологическая характеристика пластово-промышленных проб шахты Убья

№№ п/п.	Наименование показателей	1-II	2-II	3-II
1	Влага в анал. пробе в %	2,11	0,75	0,67
2	Зола, A^c, в %	47,7	48,9	48,2
3	CO_2^c, минеральная, в %	20,0	21,1	20,6
4	Условная горючая масса . . . . . 100 — (A^c + CO_2^c), в %	32,3	30,0	31,2
5	Содержание истинной органической массы в % (рассчитано по Х. Т. Раудсеппу)	34,2	32,2	33,4
6	Сера общая в %	1,98	2,08	2,00
7	Сера колчеданная в %	1,43	1,57	1,56
8	Выход смолы на сухой сланец в % . .	21,65	20,70	21,60
9	Выход пирог. воды, в %	1,66	2,20	2,11
10	Выход кокса, в %	70,05	71,70	70,83
11	Газ и потери в %	5,64	5,40	5,46
12	Выход смолы на условную горючую массу в %	67,0	69,0	69,2
13	Выход смолы на истинную органическую массу в %	63,4	64,3	64,7
14	Истинный удельный вес	1,816	1,842	1,832

Из данных табл. 2 видно, что использование условной горючей массы при расчетах выхода смолы на органическую массу приводит к ложным завышенным результатам.

ШАХТА КИВИЫЛИ

На шахте Кивиыли опробование было произведено в четырех точках. При этом по трем точкам производился отбор проб по вырабатываемым пластам от В по F_1 включительно. В данном случае F_1 является индексом нижней, вырабатываемой части пласта F. По четвертой точке опробование было проведено по всей пачке сланцевых слоев от А по F включительно. Результаты анализа вышеуказанных проб приведены в таблице 3.

Данные табл. 3 показывают, что наиболее богатым по керогену является слой «В» и наиболее бедным — слой «С». При сравнении этих данных с данными анализа пластово-дифференциальных проб шахты Убья видно, что слой «Е» в районе шахты Кивиыли более за-

сорен. Количество условной горючей массы от 45—46% в шахте Убья снижается до 26—32%. Не столь резко, но также ухудшается и слой «Д», в слое «F» содержание керогена остается примерно в тех же пределах. Отсюда естественно ожидать, что и пластово-промышленные пробы шахты Кивиыли должны быть более бедны керо-

Таблица 3.

Техно-химическая характеристика пластово-дифференциальных проб шахты Кивиыли

№ № п/п	Название пробы	Влага аналитич. в %	Зола (A^c) в %	CO_2^c карбонатная в %	$100-(A^c+CO_2^c)$	Истинный удельный вес
1	1—Д—B	1,18	42,0	15,5	42,5	1,650
2	1—Д—C	0,79	51,9	24,9	23,2	2 015
3	1—Д—C/D	0,40	60,9	34,9	4,2	2,606
4	1—Д—D	1,50	53,6	15,3	32,1	1,823
5	1—Д—E/D	0,39	55,8	34,7	9,5	2,377
6	1—Д—E	1,09	47,2	20,9	31,9	1,789
7	1—Д—E/F	0,57	60,6	25,9	24,5	1,945
8	1—Д—F_1	1,03	51,7	23,3	25,0	1,959
9	2—Д—B	0,69	43,1	15,9	41,0	1,663
10	2—Д—C	0,54	52,2	26,4	21,4	2,041
11	2—Д—C/D	0,25	61,2	37,8	1,0	2,642
12	2—Д—D	0,69	56,2	22,3	21,5	2,046
13	2—Д—E/D	0,27	55,7	35,3	9,0	2,380
14	2—Д—E	0,49	48,9	24,8	26,5	1,907
15	2—Д—E/F	0,44	51,2	27,4	21,4	2,012
16	2—Д—F_1	0,94	51,7	23,6	24,7	1,945
17	3—Д—B	0,76	43,0	17,7	39,3	1,690
18	3—Д—C	0,68	52,2	27,1	20,7	2,051
19	3—Д—C/D	0,38	61,2	37,6	1,2	2,637
20	3—Д—D	1,06	55,0	22,1	22,9	2 014
21	3—Д—E/D	0,36	55,7	35,5	8,8	2,376
22	3—Д—D/E	1,33	47,7	20 8	31,5	1,810
23	3—Д—E/F	0,46	48,9	27,3	23,8	1,974
24	3—Д—F_1	1,28	52,5	22,7	24,9	1,947
25	4—Д—A	0,89	52.1	19,5	28,4	1,897
26	4—Д—A/B	0,46	63,8	34,4	1,8	2,625
27	4—Д—B	0,88	44,9	16,6	38,5	1,699
28	4—Д—C	1,34	52,1	26,5	21,4	1,994
29	4—Д—C/D	0,27	62,6	37,7	0,0	2,663
30	4—Д—D	0,85	55,2	16,9	27,9	1,902
31	4—Д—D/E	0,64	56,8	35,9	97,3	2,326
32	4—Д—E	0.71	50,5	24,8	24,7	1,897
33	4—Д—E/F	1,14	51,2	26,7	22,1	1,964
34	4—Д—F	0,76	53,5	24,9	26.6	2,017

геном, чем в шахте Убья, т. к. соотношение богатой керогеном части промпачки (слой В) к бедным слоям значительно меньше, чем на предыдущей шахте. Ниже, в таблице 4, приводится характеристика пластово-промышленных проб шахты Кивиыли.

Таблица 4.

Техно-химическая характеристика пластово-промышленных проб шахты Кивиыли

№№ п/п.	Наименование показателей	1-II	2-II	3-II	4-II
1	Влага, в анал. пробе в % . . .	0,89	0,67	0,85	1,39
2	Зола, A^c, в %	49,3	49,2	49,1	50,8
3	CO^c_2, минеральная, в %	22,2	21,4	20,9	22,0
4	Условная горючая масса, . . . $100 - (A^c + CO^c_2)$, в % . . .	28,5	29,4	30,0	27,2
5	Содержание истинной органической массы в % (рассчитано по Х. Т. Раудсеппу), ...	30,1	31,0	31,8	29,2
6	Сера, общая, в %	1,78	1.79	1,91	2,10
7	Сера, колчеданная в %	1,29	1,30	1,42	1,59
8	Выход смолы, в %	19,2	20,0	20,4	19,2
9	Выход пироген. воды в % . . .	2,25	2,20	2,25	1,57
10	Выход кокса, в %	73,6	72,7	72,0	74,2
11	Выход газа и потери в % . . .	5,1	5,2	5,3	5,1
12	Выход смолы на условную горючую массу в %	66,4	68,0	68,0	70,6
13	Выход смолы на истин. орган. массу в %	63,8	64,5	64,2	63,9
14	Истинный удельный вес	1,889	1,861	1,863	1,89

Данные табл. 4 показывают, что промпачка шахты Кивиыли является более бедной, чем таковая шахты Убья. Следовательно при большей естественной минерализации сланцевых слоев промпачки шахты Кивиыли и при увеличении количества прослаивающей «пустой» породы в виде пропластков С/Д и Д/Е, при прочих равных условиях, качество вырабатываемого сланца на данной шахте должно быть хуже, чем на шахте Убья.

Из данных таблицы 4 следует также, что чем больше сланец содержит минеральной части, тем более искаженные результаты получаются при использовании для расчетов условной горючей массы.

ШАХТА КЮТТЕ-ИЫУД

Поскольку на данной шахте эксплоатационными пластами, главным образом, являлись слои от А по Е включительно, то из четырех опробованных точек по трем в пластово-дифференциальные и пластово-промышленные

Таблица 5.

Техно-химическая характеристика пластово-дифференциальных проб шахты Кютте-Иыуд

№№ п/п.	Название пробы	Влага аналитич. в %	Зола (A^c) в %	CO_2 карбонатная в %	$100-(A^c+CO_2^c)$ в %	Удельный вес
1	1—Д—А	1,08	44,4	12,7	42,9	1,660
2	1—Д—$А_1$	0,92	59,6	29.1	17,3	2.131
3	1—Д—А/В	0,49	61,2	34,1	4,7	2,500
4	1—Д—В	0,90	41,6	14,7	43,7	1,620
5	1—Д—С	0,60	52,3	26,7	21,0	2,026
6	1—Д—С/D	0 35	61,2	38,0	0,8	2,644
7	1—Д—D	0,91	55,3	18,4	26,3	1,941
8	1—Д—D/E	0,38	55,9	34,7	9.4	2,325
9	1—Д—Е	0,82	43,5	16,9	39,6	1,677
10	2—Д—В	1,39	43,2	16,2	40.6	1,664
11	2—Д—С	1,07	51,5	26,2	22,3	2,017
12	2—Д—С/D	0,44	61,0	38,0	1,0	2,623
13	2—Д—D	1,34	55.0	21,1	29,9	1,989
14	2—Д—D/E	0,50	55.9	36 3	7,8	2,395
15	2—Д—Е	1,53	44,2	16,7	39,1	1,680
16	2—Д—E/F	0,77	53 0	27,7	19,3	2,032
17	2—Д—F_1	1,53	49,6	18 3	32,1	1.835
18	3—Д—$А_1$	1,95	46,2	13,8	40,1	1,691
19	3—Д—А	0,10	58,9	20,0	21,1	2,065
20	3—Д—А/В	0,57	61,2	22,6	6,2	2,456
21	3—Д—В	1,12	44,2	18,1	57,7	1,708
22	3—Д—С	1,05	51,2	24,0	24,8	1,956
23	3—Д—С/D	0,34	61,2	37.8	1,0	2,617
24	3—Д—D	1,07	54,0	14,7	31.3	1,848
25	3—Д—D/E	0,49	55,5	35,7	8,8	2,370
26	3—Д—Е	0,91	44,8	18,2	37 0	1,719
27	4—Д—$А_1$	0,99	43.8	13.1	43,1	1,658
28	4—Д—А	0,74	54 9	24.4	20,7	2,057
29	4—Д—А/В	0,51	60,9	33,8	5,3	2,474
30	4—Д—В	0,87	42.4	17,1	40.5	1,666
31	4—Д—С	0,69	51,8	26,6	21,6	2,018
32	4—Д—С/D	0,37	60,7	38,5	0,8	2,613
33	4—Д—D	0,95	55,0	19.8	25.2	1,960
34	4—Д—D/E	0.42	55,5	35,1	9,4	2,331
35	4—Д—Е	0,92	42,9	15,3	41,8	1,651

вошли слои от А по Е и в четвертой точке по слоям от В до F_1 включительно (где F_1 является нижней, эксплоатируемой, частью пласта F). Результаты техно-химического анализа пластово-дифференциальных и пластово-промышленных проб по данной шахте приведены в табл. 5 и 6.

Из данных анализа, приведенных в табл. 5, следует, что пласт А в верхней своей части, обозначенной индексом A_1, значительно беднее нижней. A_1 единственная часть промпачки, где в минеральной массе преобладают глинистые составные. Хотя эта часть слоя А имеет с ним прочный контакт, она не четко отличается по цвету и обычно при выработке отделяется и идет в забутовку. Из данных анализа пластово-дифференциальных проб следует, что богатыми керогеном являются слои А, В и снова слой Е. Следовательно имеет место возрастание отношения богатых керогеном слоев к сильно минерализованным слоям, то есть естественное улучшение промпачки в целом. Таким образом даже при выработке в равных условиях с шахт-

Таблица 6.

Техно-химическая характеристика пластово-промышленных проб шахты Кютте-Иыуд

№№ п/п.	Наименование показателей	1-II	2-II	3-II	4-II
1	Влага, в аналит. пробе в % . . .	0,85	1,38	1,64	0,84
2	Зола A^c, в %	47,5	48,7	47,64	47,1
3	CO^c_2, минеральная, в %	18,4	20,1	18,2	19,2
4	Условная горючая масса, ... $100 - (A^c + CO^c_2)$, в %	34,1	31,2	34,2	33,7
5	Содержан. истинной орган. массы в % (рассчитано по Х. Т. Рауд-сеппу)	35,7	33,0	35,9	35,3
6	Сера, общая, в %	1,85	1,92	1,99	1,78
7	Сера, колчеданная, в %	1,28	1,39	1,38	1,28
8	Выход смолы в %	23,6	21,3	23,4	22,8
9	Выход пирог. воды в %	1,96	1,82	1,90	2,04
10	Выход конс. в %	68,0	71,7	69,05	69,70
11	Выход газа и потери в % . . .	5,82	5,15	5,66	5,51
12	Выход смолы на условную горючую массу в %	69,2	68,2	68,2	67,6
13	Выход смолы в пересчете на истинную органическую массу в %	66,3	64,5	65,2	64,6
14	Истинный удельный вес	1,794	1,833	1,779	1,786

ным полем Кивиыли, сланец из данной шахты должен быть лучшего качества. При выработке же слоев от А по Е качество сланца данной шахты должно быть несравненно выше качества сланца шахты Кивиыли. В таблице 6 приведены анализы пластово-промышленных проб шахты Кютте-Иыуд.

Данные табл. 6 показывают, что качество пластово-промышленной пробы 2-П, в состав которой входят слои (подобно вырабатываемой промпачке шахты Кивиыли) от В по F_1, ниже, чем пластово-промышленные пробы 1-П, 3-П и 4-П (слои от А по Е). С точки зрения естественной минерализации сланцевых пластов, два шахтных поля Кивиыли и Кютте-Иыуд являются весьма интересными, так как они примыкают одно к другому (шахтное поле Кивиыли западнее) и, тем не менее, как следует из данных анализа пластово-дифференциальных проб (табл. 5 и 3), на шахте Кютте-Иыуд имеется некоторое обогащение керогеном по ряду мест для слоев С и D и резкое уменьшение минерализации во всех опробованных точках для слоя Е.

ШАХТА КОХТЛА

На шахте Кохтла выработка сланца производилась двумя способами: открытыми разработками — карьеры и подземными выработками — штольня. Поэтому опробование было произведено в обоих типах выработок. Всего было опробовано пять точек: три в штольне и 2 в карьерах (точки 4 и 5). Поскольку в подземных выработках в добычу входили слои А по Е, то в пластово-промышленные пробы брались только эти слои. В карьере пластово-дифференциальные пробы по одной точке были отобраны по всем слоям от А по F и во второй от В по F, а пластово-промышленные пробы брались также только по слоям от А по Е включительно. Из приведенных в настоящей работе результатов обследования, шахтное поле Кохтла является самым восточным, примыкающим к району Кохтла-Ярве. В табл. 7 и 8 приведены результаты техно-химического анализа проб данного шахтного поля.

Таблица 7.

Техно-химическая характеристика пластово-дифференциальных проб шахты Кохтла

№№ п/п.	Название пробы	Влага в %	Зола (A^c) в %	CO_2^c мин. в %	$100-(A^c+CO_2^c)$ в %	Истинный удельный вес
1	1—Д—А	1,36	41,60	11,03	47,37	1,590
2	1—Д—$А_1$	1,16	57,02	16,68	26,30	1,954
3	1—Д—А/В	0,30	60,48	32,75	6,77	2,475
4	1—Д—В	1,07	39,25	12,92	47,88	1,606
5	1—Д—В/С	0,25	55,04	35,12	9,84	2,426
6	1—Д—С	0,99	48,82	19,40	31,78	1,850
7	1—Д—С/D	0,19	60,83	37,54	1,63	2,630
8	1—Д—D	0,93	55,37	16,14	28,49	1,864
9	1—Д—D/F	0,57	55,71	34,46	9,83	2,294
10	1—Д—Е	1,28	39,64	14,07	46,29	1,617
11	1—Д—F	0,80	49,77	21,46	28,77	1,960
12	2—Д—А	1,43	43,27	12,57	44,16	1,656
13	2—Д—$А_1$	1,32	57,43	23,05	19,52	2,193
14	2—Д—А/В	0,64	60,90	33,56	5,54	2,500
15	2—Д—В	1,59	44,95	13,28	41,77	1,706
16	2—Д—В/С	0,43	53,80	32,56	13,64	2,267
17	2—Д—С	1,49	49,48	18,25	32,27	1,844
18	2—Д—С/D	0,46	60,31	36,30	3,39	2,534
19	2—Д—D	1,75	53,57	13,75	32,68	1,838
20	2—Д—D/E	0,69	55,26	29,52	15,22	2,228
21	2—Д—Е	1,52	41,71	13,60	44,69	1,647
22	3—Д—А	1,53	41,56	13,59	44,85	1,625
23	3—Д—$А_1$	0,64	56,38	21,25	22,37	2,050
24	3—Д—А/В	0,64	60,14	33,07	6,79	2,496
25	3—Д—В	1,37	42,75	15,45	41,80	1,657
26	3—Д—В/С	0,32	54,94	36,35	8,71	2,377
27	3—Д—С	1,09	46,54	16,78	36,68	1,750
28	3—Д—С/D	0,43	60,92	36,04	3,04	2,620
29	3—Д—D	1,63	54,33	13,67	32,06	1,870
30	3—Д—D/E	0,61	55,11	29,56	15,33	2,270
31	3—Д—Е	1,53	41,36	14,49	44,15	1,637
32	4—Д—А	1,56	41,25	16,68	42,07	1,640
33	4—Д—$А_1$	1,98	57,15	20,19	22,66	1,965
34	4—Д—А/В	0,59	60,50	30,31	9,19	2,335
35	4—Д—В	1,99	41,06	12,65	46,29	1,584
36	4—Д—В/С	0,44	54,76	34,71	10,53	2,230
37	4—Д—С	1,20	47,52	19,03	33,45	1,807
38	4—Д—С/D	0,63	60,58	37,03	2,39	2,657
39	4—Д—D	2,02	52,00	15,79	32,21	1,854
40	4—Д—D/E	0,63	54,67	32,71	12,62	2,284
41	4—Д—Е	1,33	38,91	13,45	47,64	1,588
42	4—Д—F	1,89	50,06	18,72	31,22	1,803
43	5—Д—В	1,63	39,03	13,00	47,88	1,612
44	5—Д—В/С	0,27	54,59	37,47	7,94	2,423

№№ п/п	Название пробы	Влага в %	Зола (A^c) в %	CO_2^c мин. в %	$100-(A^c+CO_2^c)$ в %	Истинный удельный вес
45	5—Д—С	1,68	47,80	15,54	36,66	1,755
46	5—Д—D	1,43	45,14	18,60	36,36	1,784
47	5—Д—D/E	0,75	55,00	30,65	14,35	2,275
48	5—Д—Е	1,89	53,88	16,73	29,39	1,936
49	5—Д—	1,29	50,03	20,30	29,67	1,885

Из данных анализа пластово-дифференциальных проб (табл. 7) видно, что в шахтном поле Кохтла имеет место меньшая минерализация всех слоев даже и в районе открытых выработок. В особенности это относится к слою «С», который в шахтном поле Кивиыли является наиболее минерализованным из всех сланцевых слоев. Менее минерализованы также слои D и F. Богатые керогеном слои А, В и Е, значительно чище, чем соответствующие слои шахтного поля Кютте-Иыуд. В особенности резкое повышение качества, в сравнении с шахтой Кивиыли, достигается снова в слое Е. Таким образом, в исследованном районе содержание керогена в слое Е имеет максимумы в крайних западной и восточной зонах и минимум в шахтном поле Кивиыли. По трем шахтам, где имеется слой В, он является наиболее постоянным по содержанию керогена, хотя и в этом случае имеет место улучшение качества в направлении шахтного поля Кохтла. Ниже приводится характеристика пластово-промышленных проб по шахте Кохтла (табл. 8).

Таблица 8.

Техно-химическая характеристика пластово-промышленных проб шахты Кохтла (по слоям А, В, С, Д, Е)

№№ п/п.	Наименование показателей	1-II	2-II	3-II	4-II
1	Влага в анал. пробе в %	1,15	0,96	0,92	0,96
2	Зола, A^c, в %	44,3	46,7	47,7	44,5
3	CO_2, минеральная, в %	16,5	15,6	17,1	15,7
4	Условная горючая масса . . . . $100-(A^c+CO_2^c)$, в %	39,2	37,5	35,2	39,8
5	Содержание истинной орган. массы в % (рассчитано по Х. Т. Раудсеппу)	—	40,5	37,4	41,8
6	Сера общая, в %	2,30	2,58	2,33	2,16
7	Сера колчеданная в %	—	1,98	1,67	1,57

№№ п/п	Наименование показателей	1-II	2-II	3-II	4-II
8	Выход смолы в %	26,7	26,2	24,7	28,1
9	Выход пирог. воды в %	1,3	2,1	2,5	2,3
10	Выход кокса в %	65,1	65,2	66,5	63,1
11	Газ и потери в %	6,9	6,5	6,3	6,5
12	Выход смолы на условную горючую массу в %	8,1	69,5	70,1	70,5
13	Выход смолы на истинную орган. массу в %	—	64,7	66,0	67,2
14	Истинный удельный вес	1,751	1,720	1,751	1,676

Из данных анализа, приведенных в табл. 8, видно, что, действительно, по четырем обследованным шахтным полям наиболее высоким качеством обладают пластово-промышленные пробы шахтного поля Кохтла. Хотя эти данные относятся к пробам по слоям от А по Е, однако и включение слоя F тоже даст более богатые керогеном пластово-промышленные пробы, чем это имеет место по шахтному полю Кютте-Иыуд и Кивиыли.

Элементарный состав керогена

В отношении элементарного состава керогена эстонских кукерских сланцев (нижнего силура) в литературе имеется много расходящихся данных. А. Ф. Добрянский ([6]) приводит данные элементарного состава керогена, полученные разными авторами. По этим данным элементарный состав керогена колеблется в следующих пределах:

C — 71,3 — 77,49 %
H — 7,4 — 10,44 „
(O+N) — 10,92 — 20,10 „

К. Лутс ([7]), приводя данные элементарного состава большого количества проб из различных участков Эстонского сланцевого бассейна, приходит к выводу, что кероген кукерсита имеет постоянный состав, колеблющийся в весьма узких пределах:

C — 76,5 — 76,7 %
H — 9,1 — 9,2 „
(O+N) — 11,2 — 12,2 „

Ввиду того, что сланец содержит большое количество минеральной части, определение элементарного состава представляет значительные трудности. С целью уменьше-

ENSV Teaduste Akadeemia Keskraamatukogu

ния ошибок при определении элементарного состава керогена различные авторы применяют химические или физические методы обогащения сланца. Очевидно, способы подготовки проб к определению элементарного состава сланца во многих случаях и обуславливали расхождения в результате тех или иных экспериментаторов. В настоящей работе, как уже указывалось, обогащение сланца было проведено центрофугированием в растворах хлористого кальция. При этом были получены 90—94% концентраты керогена, которые и подвергались элементарному анализу. Результаты анализа керогена пластово-промышленных проб приведены в табл. 9.

Таблица 9

Элементарный состав керогена пластово-промышленных проб сланца четырех шахтных полей западного крыла Эстонского сланцевого бассейна

Место отбора проб	Шахта Убья			Шахта Кивиыли			
Наименование пробы	1-II	2-II	3-II	1-II	2-II	3-II	4-II
Содержание керогена в обогащенной пробе в %	92,86	93,01	93,08	92,06	93,28	92,58	92,32
Элементарный состав в %							
C	77,61	77,27	77,11	77.62	77,54	77,32	77,23
H	9,70	9,66	9,69	9,58	9,82	9,67	9,84
S	1,78	1,77	1,78	1,65	1,72	1,67	1,81
Cl	0,78	0,85	0,88	0,79	0,79	0,96	0,77
N	0,31	0.33	0,32	0.37	0,33	0,30	0,31
O (по разности)	9,79	10,12	10,22	9,99	9,80	10.08	10,04

Место отбора пробы	Шахта Кютте-Йыуд			Шахта Кохтла		
Наименование пробы	1-II	2-II	3- I	2-II	3-II	4-II
Содержание керогена в обогащ. пробе в %	91,98	90,17	91,20	93,27	92,78	92,35
Элементарный состав в %						
C	77,57	77,32	77,57	77,45	77,80	77,62
H	9,71	9,77	9,77	9,53	9,49	9,75
S	1,71	1,68	1,80	1,91	1,83	1,95
Cl	0,68	0,73	0.62	0,62	0,60	0.70
N	0,44	0,38	0,30	0,32	0,33	0,30
O (по разности)	9,89	10,12	9,94	10,17	9,94	9,68

Из полученных результатов элементарного анализа видно, что, независимо от мест отбора проб (различные шахтные поля) и от пластов, входящих в пробу (Убья — Д, Е, F; Кохтла — А, В, С, Д, Е; Кивиыли — В, С, Д, Е, F), элементарный состав керогена остается постоянным, колеблясь в очень незначительных пределах:

C	— 77,1 —77,80%	в среднем	77,45%
H	— 9,49— 9,82%	„	9,70%
S	— 1,68— 1,95%	„	1,76%
Cl	— 0,60— 0,96%	„	0,75%
N	— 0,30— 0,44%	„	0,33%
O (по разности)	— 9,68—10,22%	„	9,99%

О химическом составе минеральной части сланца

О составе минеральной части сланца мало опубликовано данных, если не считать устаревших данных А. Шамарина и данных Виттлиха и Вешнякова. Результаты, опубликованные позднее, относятся к составу золы. В них отсутствуют данные о количестве колчедана, минеральной CO_2, а содержание SO_3 не характеризует содержание сульфатов в сланце и относится к золе. В настоящем исследовании были проведены анализы минеральной части четырех пластово-промышленных проб, по одной из каждой обследованной шахты. Полученные результаты приведены в табл. 10.

Таблица 10.

Состав минеральной массы пластово-промышленных проб сланца разных шахт в пересчете на сухой сланец

Наименование шахты и пробы	Убья 3-II	Кивиыли 2-II	Кютте-Йыуд 2-II	Кохтла 2-II
Наименование показателей	Содержание в %			
SiO_2	11,74	11,90	13,11	15,08
$Al_2O_3+TiO_2$	3,35	3,69	3,75	4,66
Fe_2O_3	0,60	0,37	0,80	0,80
Fe, колчеданное	1,36	1,14	1,11	1,37
CaO	25,03	25,96	22,82	18,16
MgO	0,98	0,98	0,94	1,10
K_2O+Na_2O	1,51	1,56	1,60	1,60
SO_3	0,05	0,07	0,07	0,08
S, колчеданная	1,56	1,30	1,28	1,57
CO_2	20,60	21,40	18,40	15,60
	66,78	68,37		

При рассмотрении результатов анализа минеральной части обращает на себя внимание ряд факторов, именно: отношение CO_2, к CaO и MgO почти соответствует теоретическому (в виде карбонатов). Отсюда следует, что Ca и Mg в виде других соединений присутствуют в сланце в весьма малых количествах. Это дополнительно подтверждается и тем фактом, что Ca в виде гипса содержится в очень небольшом количестве, содержание SO_3 в пересчете на сланец составляет всего 0,05—0,08%. Следует также отметить отношение SiO_2 к $(Al_2O_3+TiO_2+F_2O_3)$ — в пределах 4,9—5,3% для проб всех четырех шахт.

ВЫВОДЫ

1. В настоящем исследовании представлены результаты анализа пластово-дифференциальных и пластово-промышленных проб кукерского сланца (нижнего силура) по четырем шахтным полям западного крыла Эстонского сланцевого бассейна.
2. Проведенное исследование показало значительную изменяемость в естественной минерализации отдельных пластов сланца (главным образом за счет карбонатов кальция) на протяжении от шахтного поля Убья до шахтного поля Кохтла включительно. Изменение степени минерализации наиболее ярко выражено по пласту «Е», наименее минерализованного в крайних точках обследованного участка бассейна и достигающего наибольшей минерализации в шахтном поле Кивиыли.
3. Наиболее выдержанными по керогену являются пласты А и В, содержащие 40—47% условной горючей массы (и 42—49% истинной органической массы). Содержание керогена в слое F не отличается от содержания такового в слое С и характеризуется содержанием условной органической массы в пределах 21—30%.
4. Вырабатываемая часть промпачки по отдельным шахтам (пластово-промышленная часть брутто) наиболее богата керогеном по шахтному полю Кохтла, затем следуют шахтные поля Кюттеиыуд, Убья, и на последнем месте по качеству находится шахтное поле Кивиыли.
5. Элементарный состав керогена, независимо от места отбора (разные шахтные поля) и входящих в состав пробы пластов сланца (различные по каждой шахте), имеет постоянный состав. Содержание С, Н и О в отдельных пробах колеблется в пределах 0,7%.
6. Исследование состава минеральной части пластово-промышленных проб сланца четырех шахтных полей показало, что состав некарбонатной минеральной части, независимо от места отбора и входящих в них пластов колеблется в весьма узких пределах.

7. Постоянный состав керогена и неорганической некарбонатной части сланца указывает на то, что накопление исходного материала сланца в нижнем силуре и образование отдельных пластов происходили в аналогичных условиях, сохранявшихся в течение длительного периода времени.

Литература

1. **A. Schamarin,** Chemische Untersuchung des Brandschiefers von Kukers. Dorpat 1870.
2. **Л. Ф. Фокин,** Горный журнал, II, 117 (1913).
3. **M. Wittlich, S. Weshnjakov,** Acta et Com. Univ. Dorpat, A, III, (1922).
4. **Х. Т. Раудсепп,** Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 46, 1953 г.
5. **H. Becker.** Acta et Com. Univ. Dorpat, LV, I (1924).
6. **А. Ф. Добрянский.** Горючие сланцы СССР, Ленинград, 1947 г., стр. 37.
7. **К. Лутс.** Sitzungsberichte d. Naturforscher-Gesellschaft bei d. Universität Tartu, XXXVI (1, 2), 16 (1929).
8. **Л. Гаттерман — Г. Виланд.** Практические работы по органической химии. ГОСХИМИЗДАТ, 1948, стр. 87.
9. **И. Кольтоф** и **Е. Сендел,** Количественный анализ. ТХИ, 1948, стр. 783.

Канд. техн. наук Б. К. ТОРПАН

О ХИМИЧЕСКОМ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ПЛАСТОВ И ПРОПЛАСТОВ КУКЕРСИТА

1. Введение

Литературные данные о составе сланца-кукерсита и, в особенности, о составе отдельных пластов и пропластов, имеющиеся, например, в известных монографиях А. Ф. Добрянского ([1]), В. В. Левыкина ([2]) и т. д., являются в настоящее время уже несколько устаревшими. О составе отдельных пластов авторы приводят данные, полученные и опубликованные в 1922 году М. Виттлихом и С. Вешняковым ([3]). Это исследование дает состав сланца только в первом приближении — нет подразделения железа на Fe_2O_3 и FeS_2, щелочных окислов на Na_2O и K_2O, а также нет данных о содержании титана, марганца. Кроме того, еще более важно отметить то, что это исследование проведено в период, когда сланцы добывали в открытых рудниках, расположенных ближе к поверхности. Поэтому и состав пластов в современных условиях добычи сланцев заметно отличается от прежних, особенно отношение количества карбонатной и силикатной части.

Для выяснения состава всех пластов и пропластов сланца Эстонской ССР при современных условиях добычи сланцев было проведено аналитическое исследование ([4]), важнейшие данные которого приводятся в настоящей статье. Для этого был выбран рудник Кютте-Йыуд, как находящийся приблизительно в центральной части сланцевого бассейна Эстонской ССР. Для исследования были взяты дифференциальные пробы пластов и пропластов, а также средняя промышленная проба всего профиля рудника Кютте-Йыуд, содержащая пласты от А до Е (включительно). Пробы были взяты геологом рудника; подготовке проб было уделено особое внимание.

2. Исследование состава неорганической части

Гигроскопическая влага была определена в особой навеске методом определения потери веса в термостате при 105°С, так как работой Т. А. Зикеева и Д. А. Поджарской ([5]) доказано, что этот обычный метод в случае прибалтийских сланцев дает результаты, совпадающие с результатами, полученными при нагревании в токе азота. Минеральная CO_2 была определена весовым путем; для предупреждения ошибки, получающейся вследствие образования сероводорода от возможного разложения пирита, в аппаратуру была включена трубка с пемзой, пропитанной медным купоросом. Общая сера определялась согласно ГОСТу 2962-45 методом Эшка. Так как оказалось, что определение пиритной серы по методу Повелла-Парра не дает воспроизводимых результатов, то автором настоящей статьи была выработана поправленная модификация этого метода; сущность поправки сводится к тому, что обработке азотной кислотой подвергается проба, ранее предварительно обработанная соляной кислотой. Такой путь анализа исключает ошибку (в практике при анализах балтийских сланцев иногда очень значительную), получающуюся вследствие различия в растворимости окислов и силикатов железа в соляной и азотной кислоте при применении метода Повелла-Парра.

Определение окислов SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, CaO, MgO, K_2O и Na_2O проведено по классической методике анализа силикатов, после озоления навески и сплавления золы с содой. Были приняты тщательные меры для получения возможно более точных результатов, как-то: переосаждение осадков в случае определения R_2O_3, CaO, MgO и т. д. Титан и марганец определялись фотоколориметрическим путем, сумма щелочных окислов по методу Смита и Na_2O весовым путем в виде натрийцинкуранилацетата. Результаты анализов, рассчитанные в процентах на воздушно-сухую пробу, приводятся в таблице 1. Для выводов по минералогическому составу в таблице 2 дается состав тех же проб, пересчитанный в молях на 1 *кг* минеральной части пробы.

Таблица 1.

Химический состав пластов и пропластов сланца в %% на воздушно-сухую пробу

Наименование пласта	Содержание в %% на воздушно-сухую пробу													
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	MgO	CaO	CO_2	FeS_2	SO_3	H_2O гигроскопич.	Органическ. часть (по разности)
Глина под пластом А	18,19	4,40	1,05	1,92	0,08	0,27	0.01	1,18	17,94	14,66	1,32	0,20	0,72	38,06
Пласт А	17,02	4,09	1,28	1,70	0,13	0,26	0,01	1,26	15,02	12,35	1,51	0,30	0,77	44,30
Известков. прослойка над пластом А	8,09	1,79	0,83	0,9	0,16	3,14	0,02	1,36	42,24	34,12	1,58	0,16	0,22	8,36
Глинистая прослойка над пластом А	26,16	6,86	1,96	2,80	0,60	0,31	0,02	2,19	16,29	13,90	1,67	0,38	0,91	25,97
Известков. прослойка под пластом В	11,61	2,68	0,88	1,14	0,14	0,20	0,02	1,31	41,60	33,40	0,86	0,14	0,33	5,69
Пласт В	8,81	2,03	1,08	0,87	0,15	0,14	0,01	0,74	26,56	21,10	2,63	0,25	0,40	35.23
Известковая прослойка В/С	3,56	0,84	0 39	0,44	0,12	0,08	0,02	0,86	46,70	37,00	1,18	0,14	0,16	8,51
Пласт С	11,77	2,88	0,97	1,21	0,14	0,17	0,02	0,90	29,75	23,58	1,15	0,25	0,52	26,69
Известковая прослойка С/D («двойная плита»)	8,24	1,96	0,68	1,35	0,06	0,12	0,02	1,08	46,77	37,02	0,61	0,12	0,05	1,92
Пласт D	21,16	5,20	1,31	2,02	0,17	0,32	0,02	1,97	21,13	17,63	0,85	0,20	0,56	27,47
Известковая прослойка D/E («розовая плита»)	7,24	1,75	0,77	0,78	0,03	0,07	0,02	1,70	40,53	33,38	1,05	0,14	0,19	12,35
Пласт Е	10,77	2,77	0,80	1,44	0,16	0,15	0,02	0,89	20,78	16 42	4,33	0,35	0,55	40,57
Прослойка E/F («чортова кожа»)	6,13	1,58	0,72	0,72	0,14	0,12	0,02	0,66	32,43	25,44	4,36	0,31	0,31	27,06
Пласт F	10,71	2,79	1,10	1,41	0,16	0,18	0,02	1,08	30,95	24,79	2,29	0,23	0,47	23,82
Пласт G	10,43	2,36	0,85	1,16	0,14	0,18	0,01	0,99	25,19	20,43	1,19	0,17	0,37	36,53
Пласт Н	11,70	2,62	0,73	1,05	0,09	0,14	0,01	0,77	25,07	19,83	1,04	0,18	0,41	36,36
Битуминозн. прослойка над пластом Н	18,13	4,13	1,19	1,86	0,09	0,21	0,01	1,00	22,55	18,04	1,19	0,22	0,56	30,82
Средняя промышленная проба профиля (пласты от А до Е)	12,69	2,96	0,88	1,31	0,16	0,12	0,02	0,91	22,99	18,20	1,95	0,29	0,51	37,01

Таблица 2.

Химический состав неорганической части пластов и пропластов сланца в молях на 1 кг минеральной части

Наименование пласта	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	MgO	CaO	CO_2	FeS_2	SO_3
Глина под пластом A	4,95	0,705	0,108	0,333	0,021	0,055	0,47	5,23	5,44	0,180	0,041
Пласт A	5,15	0,730	0,146	0,329	0,038	0,058	0,56	4,88	5,11	0,23	0,067
Известковая прослойка над пластом A	1,48	0,193	0,057	0,108	0,028	0,020	0,37	8,24	8,48	0,144	0,022
Глинистая прослойка над пластом A	5,96	0,921	0,168	0,406	0,133	0,053	0,74	3,97	4,32	0,190	0,064
Известковая прослойка под пластом B	2,05	0,280	0,058	0,129	0,024	0,027	0,34	7,89	8,08	0,077	0,018
Пласт B	2,28	0,309	0,106	0,143	0,037	0,028	0,28	7,37	7,44	0,340	0,048
Известковая прослойка B/C .	0,65	0,090	0,026	0,051	0,021	0,011	0,23	9,11	9,21	0,107	0,019
Пласт C	2,69	0,387	0,084	0,177	0,032	0,029	0,30	7,28	7,36	0,132	0,043
Известковая прослойка C/D («двойная плита»)	1,40	0,196	0,044	0,146	0,010	0,015	0,28	8,51	8,58	0,052	0,015
Пласт D	4,89	0,708	0,114	0,299	0,038	0,056	0,68	5,24	5,57	0,099	0,035
Известковая прослойка D/F («розовая плита»)	1,38	0,196	0,055	0,095	0,006	0,010	0,48	8,25	8,64	0,099	0,019
Пласт E	3,04	0,462	0,085	0,260	0,044	0,032	0,37	6,30	6,33	0,613	0,075
Прослойка E/F («чортова кожа»)	1,40	0,213	0,062	0,105	0,032	0,021	0,22	7,96	7,96	0,500	0,054
Пласт F	2,35	0,362	0,091	0,198	0,034	0,030	0,36	7,29	7,44	0,252	0,038
Пласт G	2,76	0,366	0 084	0,195	0,036	0,036	0,40	7,12	7,35	0,157	0,033
Пласт H	3,08	0,407	0,073	0,177	0,024	0,028	0,30	7,07	7,13	0,138	0,035
Битуминозная прослойка над пластом H	4,40	0,590	0,109	0,288	0,022	0,038	0,36	5,86	5,97	0,144	0,039
Средняя промышленная проба профиля (пласт от A до E)	3,38	0,464	0 088	0,223	0,042	0,024	0,37	6,56	6,63	0,261	0,058

3. Исследование элементарного состава керогена отдельных пластов сланца

Для определения элементарного состава керогена измельченные до прохождения сита № 175 (4900 отв. на см^2) пробы подвергались с целью удаления карбонатной части обработке 5%-ной соляной кислотой в течение 1 часа, при интенсивном перемешивании. После удаления избыточной кислоты остаток был суспендирован в растворе хлористого кальция с уд. в. 1,19—1,24 и повторно центрифугирован с последующим разбавлением раствора до уд. в. 1,12. Легкая фракция была тщательно промыта и высушена при стоянии в экзикаторе с $CaCl_2$ при комнатной температуре. Гигроскопическая влага и зола обогащенных проб определялись в отдельной навеске. Углерод и водород определялись макрометодом по Денштедту. При этом было учитано содержание минеральной CO_2 в обогащенной пробе. Азот был определен по методу Кьелдаля; в качестве катализатора применялся селен. Хлор определяли весовым способом после окисления перекисью натрия по Прингсгейму. Результаты элементарного анализа керогена отдельных пластов сланца приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Элементарный состав керогена пластов сланца

Пласт	Содержание в процентах					
	C	H	N	Cl	S	O (по разнице)
A	76,70	9,39	0,45	0,60	1,96	10,90
B	76,81	9,69	0,29	0,78	1,99	10,44
C	76,84	9,64	0,25	0,53	1,99	10,75
D	77,00	9,90	0,46	0,62	1,20	10,82
E	77,18	9,77	0,36	0,82	1,56	10,31
E/F {«чортова кожа»}	76,84	9,55	0,30	0,73	2,11	10,47
F	77,02	9,70	0,36	0,72	1,98	10,22
G	77,11	9,72	0,25	0,86	1,29	10,77
H	77,42	9,74	0,49	0,81	1,24	10,30
Средний состав	76,99	9,68	0,36	0,72	1,70	10,55

4. Исследование минералогического состава сланца

Исследование минералогического состава неорганической части сланца проводилось методом рационального анализа. При этом было определено содержание кварца и полевого шпата, для чего из проб сперва удаляли карбонаты обработкой соляной кислотой; остаток обрабатывали далее смесью азотной и серной кислоты до полного окисления керогена, после чего выдерживали 2 часа при температуре кипения серной кислоты; определения кварца и полевого шпата были проведены далее по Лунге и Мильбергу. В результате исследования было выяснено (таблица 4), что большинство кремневой кислоты в различных пластах находится не в виде глиноподобных веществ, т. е. алюмокремневых кислот, а, главным образом, в виде кварца и ортоклаза. Кроме ортоклаза в сланце несомненно присутствуют, судя по количеству окислов калия и натрия, также другие еще не выветрившиеся алюмосиликаты (слюды и другие). Вычитая количество ортоклазного Al_2O_3 из общего количества Al_2O_3 и принимая во внимание

Таблица 4.

Подразделение SiO_2 и Al_2O_3 по минералогическим компонентам

Наименование пласта	SiO_2 в %% от всего колич. SiO_2 в пробе			Al_2O_3 в %% от всего количества Al_2O_3 в пробе		
					в силикатах	
	в кварце	в ортоклазе	в других силикатах	в ортоклазе	растворимых в разб. HCl и HNO_3	растворимых в конц. H_2SO_4
Глина под пластом А	39	25	36	30	26	44
Известковая прослойка C/D .	39	24	38	29	21	50
Пласт D	44	22	34	25	18	56
Известковая прослойка D/E .	59	27	14	33	21	46
Пласт H . . .	41	27	31	34	15	49
Битуминозный пласт над пластом H . . .	40	26	33	32	68	
Средняя промышленная проба .	42	27	32	33	15	52

существование других алюмосиликатов в количестве, соответствующем содержанию щелочных окислов, приходим к выводу, что на собственно глиноподобные вещества, т. е. алюмокремневые кислоты приходится не более 40—50% всего количества Al_2O_3 в пластах и пропластах сланца. Также приходим к выводу, что силикатная часть всех пластов сравнительно постоянна по составу, но относительное содержание карбонатной, силикатной и пиритной частей колеблется в очень больших пределах. В среднем около четверти всего количества SiO_2 связано в ортоклазе, который является единственным видом полевого шпата в сланце. Отношение SiO_2/Al_2O_3 в молях у большинства проб (как пластов, так и пропластов) близко к семи. Также количество K_2O связано с количеством SiO_2 и Al_2O_3, приблизительным стехиометрическим отношением. При озолении сланца содержащие калий алюмосиликаты, ортоклаз и др. реагируют с образующейся при диссоциации известняка CaO, поэтому калий в золе сланцев несомненно легко доступен для растений; содержание калия, а также марганца таким образом представляет интерес при интерпретации свойств золы сланцев как удобрения. Содержание калия настолько выше содержания натрия во всех пластах и пропластах, что при анализах, где удовлетворяются определением суммы щелочей R_2O, можно рекомендовать пользоваться факторами для K_2O при вычислениях. Железо во всех слоях находится как в виде пирита, так и других соединений, из которых часть легко растворима в 3% соляной кислоте; карбонат железа при этом отсутствует.

Результаты настоящей работы существенно отличаются от имеющихся в литературе данных о содержании различных форм серы в сланце. По данным М. Виттлиха ([6]) от 1925 года в сланце количество органической серы превосходит количество неорганической. Это заключение М. Виттлиха цитировал в своей монографии и Я. И. Хисин ([7]). Как показывают результаты исследования профиля Кютте-Йыуд, а также проведенные автором этих строк многочисленные анализы сланца других рудников Эстонской ССР, в действительности всегда преобладает неорганическая сера. Последняя состоит в основном из пиритной серы и небольшого количества сульфатной серы. Распределение отдельных форм серы в пластах сланца рудника Кютте-Йыуд дает таблица 5.

Таблица 5.

Распределение серы в пластах сланца

Пласт	Содержание серы						
	в %% на сланец				в %% от общего количества серы		
	общая	пиритная	сульфатная	органическая	пиритная	сульфатная	органическая
A	1,79	0,80	0,12	0,87	45	7	48
B	2,20	1,40	0,10	0,70	64	5	32
C	1,24	0,61	0,10	0,53	49	8	43
D	0,86	0,45	0,08	0,33	52	9	38
E	3,08	2,31	0,14	0,63	75	5	20
E/F	3,01	2,32	0,12	0,57	77	4	19
F	1,78	1,22	0,09	0,47	68	5	27
G	1,17	0,63	0,07	0,47	54	6	40
H	1,07	0,55	0,07	0,45	51	7	42
Средняя промышленная проба	1,68	1,04	0,11	0,53	62	7	31

На основе полученных данных (включая данные рационального анализа) было возможно отчасти вычислить минералогический состав. Для средней промышленной пробы это вычисление дает следующие результаты:

Таблица 6.

Минералогический состав средней пробы сланца

	в молях	в граммах
	на 1 *кг* неорганической части	
$CaCO_3$	6,40	640
CaO «органическая»	0,08	4
$MgCO_3$	0,23	19
MgO «органическая»	0,05	2
Кварц	1,41	85
Ортоклаз $K_2O.\ Al_2O_3.\ 6SiO_2$	0,15	85
Гипс	0,06	8
Пирит	0,26	31
		Всего 874 *г*

При этом для следующих составных частей минералогическая природа остается пока неидентифицированной:

Таблица 7.

	в молях	в граммах
	на 1 кг неорганической части	
SiO_2	1,07	64
Al_2O_3	0,31	32
Fe_2O_3	0,09	14
TiO_2	0,024	2
K_2O	0,08	8
Na_2O	0,04	2
MgO силикатная	0,09	4
		Всего 126 *г*

Отсюда ясно, что неидентифицированная часть несомненно содержит еще некоторое количество невыветрившихся алюмосиликатов. Тут очень вероятно содержание слюд, например, биотита. Этот расчет показывает, что содержание подлинно глинистого вещества — образовавшегося в результате выветривания алюмокремневых кислот — в действительности небольшое, и поэтому минеральная часть сланцев сильно отличается от мергеля — исходного материала силикатцемента, несмотря на сходство данных обычного химического анализа. Это различие состоит в обилии невыветрившихся алюмосиликатов в сланце и должно несомненно отражаться на свойствах и образовании вяжущего вещества — золы сланца при сравнении со свойствами и процессом образования цемента. Знание минералогического состава сланцев в первую очередь необходимо для объяснения процессов, происходящих в минеральной части при озолении сланцев и связи этих процессов с вяжущими свойствами золы. Минералогический состав имеет также значение в связи с вопросами, связанными с проблемой генезиса сланцев.

ВЫВОДЫ

1. Имеющиеся в литературе данные о составе пластов и пропластов горючих сланцев Эстонской ССР оказываются устаревшими и не соответствуют современным условиям выработки сланцев.
2. Неорганическая часть сланцев подразделяется на карбонатную, силикатную и пиритную. Настоящим исследованием доказывается относительная постоянность химического и минералогического состава силикатной части сланцев.
3. Большая часть (около 40%) всей кремневой кислоты в сланцах находится в виде кварца.
4. Ортоклаз является одним из важнейших минералогических составных частей всех пластов и пропластов сланцев.
5. Продукты выветривания — алюмокремневые кислоты — составляют меньшую долю силикатной части.
6. Данные М. Виттлиха о преобладании органической серы не соответствуют действительности. Фактически преобладает неорганическая сера.

Литература

1. **А. Ф. Добрянский.** «Горючие сланцы СССР». Гостоптехиздат, 1947.
2. **В. В. Левыкин.** «Горючие сланцы Прибалтики». Ленгостоптехиздат, 1947.
3. **Wittlich u. Weshnjakov.** «Beitrag zur Kenntnis des estländischen Ölschiefers, gennant Kukkersit». Acta et Commentationes Universitatis Dorpatensis A III, 1922.
4. **Б. Торпан.** «О химическом составе горючих сланцев Эстонской ССР» (на эстонском языке). Диссертация ТПИ, 1951 г.
5. **Т. А. Зикеев и Д. А. Поджарская.** Опыт уточнения методики анализа карбонатных сланцев. Горючие сланцы № 2, 1934.
6. **M. Wittlich.** «Einiges über den Schwefel im estländischen Ölschiefer (Kukersit) und dessen Verschwelungsprodukten». Acta et Commentationes Universitatis Dorpatensis, Tartu 1925.
7. **Я. И. Хисин.** «Термическое разложение горючих сланцев». Гостоптехиздат, 1948.

Канд. техн. наук А. Я. ААРНА

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПРИБАЛТИЙСКОГО ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

Термическое разложение горючего сланца представляет большой интерес для народного хозяйства, а также с точки зрения изучения химической природы органической массы сланца. Несмотря на то, что термическое разложение горючих сланцев применяется в промышленном масштабе, теоретические основы этого процесса далеко еще не выяснены. Однако коренное улучшение существующих систем полукоксования в направлении повышения выхода жидких продуктов и улучшения их качества возможно лишь на основании глубоких исследований этого сложного явления.

Основные закономерности термического распада органического вещества кукерситного горючего сланца подробно освещены А. Ф. Добрянским ([1]). Изотермическое разложение горючих сланцев, в том числе и эстонских, исследовалось Я. И. Хисиным ([2]). Исследования Я. И. Хисина были проведены, в основном, для выяснения количественной стороны выделения продуктов термического разложения и не могли дать данных о механизме термического распада керогена. Вывод Я. И. Хисина о том, что *«смола эстонских сланцев на всем протяжении ее образования по своему составу остается неизменной»*, по нашему мнению, глубоко ошибочен.

До настоящего времени не имеется никаких данных об изменениях во фракционном и химическом групповом составе сланцевой смолы в процессе изотермического разложения. Также отсутствуют более длительные опыты при низких температурах, которые позволили бы сделать выводы о предельных выходах смолы и ее фракций.

Целью нашей работы было уточнение данных о про-

цессе термического разложения сланца и выяснение механизма образования фракционных компонентов и групповых частей смолы. Для решения этого вопроса нами был выбран метод изотермического разложения горючего сланца в интервале температур 300—440°С, то есть в пределах, где протекают основные процессы битуминизации и смолообразования. Особое внимание было уделено процессам, протекающим при низких температурах. По нашему мнению температурный интервал 300—350°С представляет особый интерес потому, что здесь отдельные реакции термического распада протекают еще со скоростью, позволяющей проводить подробное дифференциальное исследование комплексного вопроса. В связи с этим продолжительность опытов изотермического разложения возрастает и при опыте 300°С, например, достигает 750 часов.

Опыты изотермического разложения были проведены на специальной аппаратуре, в которую загружали 400 *г* сланца. Конструкция аппаратуры описана уже в одной предыдущей работе автора ([3]). Реторта помещалась в металлической бане с электрическим обогревом. Температура в аппарате регулировалась терморегулятором.

Смола термического разложения сланца фракционировалась в аппарате с 4—5 теоретическими тарелками на фракции до 200°С, 200—350°С и фракции выше 350°С. Дестилляцию выше 200°С проводили в вакууме и температуры кипения пересчитывали на атмосферное давление. Полученные фракции смолы анализировались с определением растворимых в щелочи веществ, элементарного состава, удельного веса, числа преломления и химического группового состава. Химический групповой состав фракций смол изотермического разложения определялся хроматографическим методом ([4]).

Твердый остаток термического разложения экстрагировался кипящим бензолом для выделения термобитума.

При проведении опытов изотермического разложения применялся сланец со следующим составом:

влага	— 0,86%
зола	— 43,51%
CO_2 минер.	— 12,24%
Содержание колчедана . .	— 1,63%
Содержание исправленной органической массы . .	— 44,67%

Элементарный состав органической массы:

C — 76,60%
H — 9,80%
S — 1,30%
O — 12,01%
N — 0,29%

Перегонка в алюминиевой реторте:

смола . . — 29,8%
вода . . . — 3,1%
полукокс . — 60,6%
газ и потери — 6,5%

В дальнейшем все данные выходов даются в пересчете на абсолютно сухую органическую массу.

В таблице 1 приводятся общие балансы изотермического разложения горючего сланца и распределение смолы по вышеуказанным фракциям

Таблица 1.

Балансы изотермического разложения горючего сланца

	Температура разложения в °С						
	300	330	360	380	400	420	440
Продолжительность в часах	744	132	14	8,5	7,5	5,0	6.0
Выход на органическую массу в %:							
смола	15,2	37,4	33,2	44,9	51,8	57,8	58,4
вода разложения	4.5	6,4	6,6	5.8	6,1	6,6	7,5
газ	5,7	8,0	6 7	6 8	8,4	11,1	12,2
термобитум	65,9	48,2	51,6	24,7	9,7	2,3	2.0
нерастворимый в безоле остаток	8,7	0,0	1,9	17,8	24.0	22,2	19.9
Фракционный состав смолы в %:							
фр. до 200°С	27,4	28,2	32,5	24,1	23,4	21,1	21,7
фр. 200—350°С	72,6	47,3	49.5	44,1	44,6	40,6	40,1
фр. выше 350°С		24,5	18,0	31,8	32,0	38,3	38,2
Выход фракций смолы на органическую массу в %:							
до 200°С	4,2	10.5	10,8	10,8	12,1	12,2	12,7
200—350°С	11,0	17,7	16,4	19,8	23,1	23,5	23,4
выше 350°С		9,2	6,0	14,3	16,6	22,1	22,3

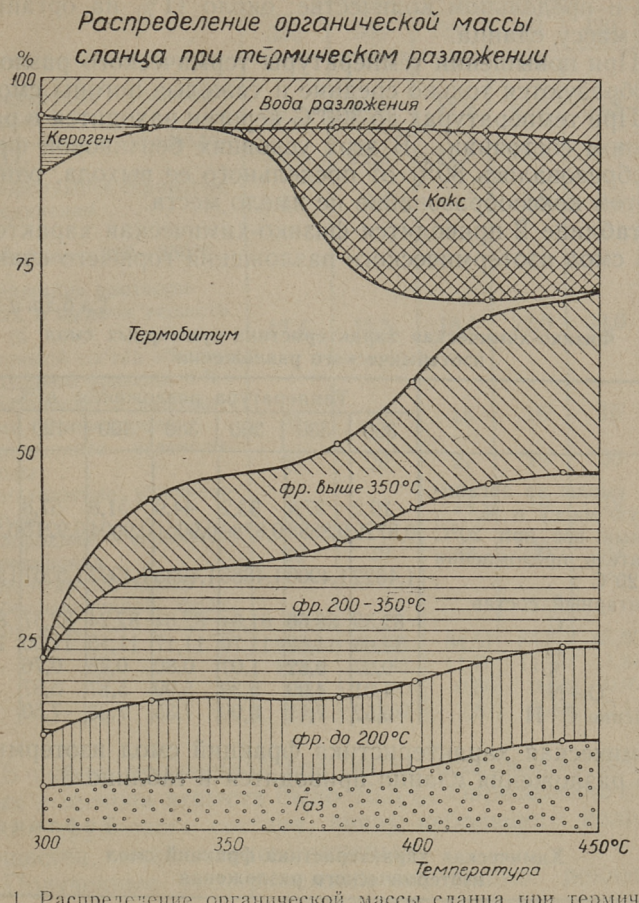


Рис. 1. Распределение органической массы сланца при термическом разложении.

На рис. 1 приводится распределение органической массы сланца на продукты термического разложения. Надо отметить, что выход тяжелого остатка смолы при 360°С не достигал своего максимума, что объясняется недостаточной продолжительностью опыта при этой температуре.

Приведенные в таблице 1 и на рис. 1 данные позволяют предварительно сделать весьма важные выводы:

1. Образование легкой части смолы происходит уже при более низких температурах разложения сланца и практи-

чески в предельном количестве: около 11% на органическую массу сланца.

2. При повышении температуры термического разложения образуются только средние и тяжелые погоны смолы.

3. При температурах до 360°С кероген находится в растворенном состоянии. В этих условиях бензиновой фракции образовалось 80% от предельного ее выхода, однако при этом коксообразование не имело места.

В таблице 2 приводится физико-химическая характеристика смол изотермического разложения горючего сланца.

Таблица 2.

Физико-химическая характеристика суммарных смол изотермического разложения

	Температура разложения в °С						
	300	330	360	380	400	420	440
Выход смолы на органическую массу в % . .	15,2	37,4	33,2	44,9	51,8	57,8	58,4
Удельный вес при 20°С	0,8720	0,8888	0,8780	0,9061	0,9094	0,9215	0,9123
Показатель преломления при 20°С	1,4822	1,4900	1,4886	1,4933	1,4992	1,5067	1,5141
Элементарный состав в %: С	82,39	88,66	81,84	82,04	82,24	82,37	82,53
Н	12,63	11,62	11,70	11,17	11,13	11,00	10,86
S	0,97	0,82	1,07	0,80	0,76	0,76	0,76
O+N	4,01	4,90	5,39	5,99	5,87	5,87	5,85
Отношение С : Н	6,52	7,11	6,99	7,35	7,38	7,50	7,60

Химическая характеристика фракций смол изотермического разложения сланца приводится в таблице 3.

Таблица 3.

Химическая характеристика фракций смол изотермического разложения

	Температура разложения в °С					
	330	360	380	400	420	440
1. Фракция до 200°С						
Содержание растворимых в щелочи веществ в %	3,37	2,15	2,80	2,94	3,14	3,64
Групповой состав обесфеноленной фракции в%:						
парафиновые углеводороды	34,6	30,2	26,8	24,7	21,1	21,4
нафтеновые углеводороды	6,6	6,0	6,2	6,0	7,3	7,4

	Температура разложения в °С					
	330	360	380	400	420	440
непредельные углеводороды	39,2	48,0	47,8	49,0	55,2	52,5
ароматические углеводороды	13,1	11,5	11,7	13,7	11,3	13,4
кислородные и сернистые соединения	6,5	4,3	7,5	6,6	5,2	5,3
2. **Фракция 200—350°С**						
Содержание растворимых в щелочи веществ в %	17,4	15,5	18,4	22,0	23,0	23,2
Групповой состав обесфеноленной фракции в %:						
парафиновые и нафтеновые углеводороды . .	34	19	18	16	16	14
непредельные углеводороды	26	26	27	29	33	34
ароматические углеводороды	7	16	14	19	19	19
кислородные и сернистые соединения	33	39	41	36	32	33
Элементарный состав обесфеноленной фракции в %:						
C	83,86	84,45	84,57	84,83	85,06	84,56
H	12,34	11,88	11,70	11,90	11,88	11,92
S	1,31	1,10	0,86	0,83	0,89	0,98
O+N	2,49	2,57	2,87	2,44	2,17	2,14

В смоле, полученной при 300°С, содержание растворимых в щелочи веществ было 15,5%. Определение химического группового состава, ввиду небольшого количества вещества, оказалось невозможным.

Полученные экспериментальные данные показывают, что при повышении температуры разложения увеличивается содержание кислорода в смоле. Фенолы появляются в смоле уже при сравнительно низкой температуре разложения. Появление фенолов и ароматических углеводородов в смоле уже при сравнительно низких температурах разложения показывает, что в керогене имеются ароматические или близкие к ароматическим циклы. При повышении температуры разложения падает содержание парафиновых углеводородов, и, примерно, в таком же соотношении возрастает количество непредельных углеводородов. Это показывает, что непредельные соединения сланцевой

смолы имеют вторичный характер и образуются в результате термического распада предельных углеводородов.

Приведенный экспериментальный материал, по нашему мнению, достаточно убедительно доказывает, что основная масса легких, низкокипящих фракций образуется в процессе первичного распада керогена, а не в результате термического крекинга тяжелой смолы.

Образование фракционных компонентов сланцевой смолы зависит также от продолжительности опыта изотермического разложения. Для выяснения этого вопроса приводим экспериментальные данные, полученные при двух температурах разложения с различной продолжительностью опытов. Данные приводятся в таблице 4.

Таблица 4.

Термическое разложение горючего сланца в зависимости от продолжительности опыта

	Температура 330 °С		Температура 360 °С	
	46 часов	132 часа	6 часов	14 часов
Выход продуктов разложения на органическую массу в %:				
смола	18,2	37,4	16,3	33,2
пирогенная вода	6,2	6,4	3,8	6,6
газ	6,4	6,0	4,4	6,7
термобитум	68,0	48,2	65,0	51,6
нерастворимый остаток	1,2	0,0	16,5	1,9
Выход фракций смолы на органическую массу в %:				
до 200°С	9,3	10,5	8,5	10,8
200—350°С	8,5	17,7	7,5	16,4
выше 350°С	0,4	9,2	0,3	6,0
Удельный вес смолы при 20°С	0,8748	0,8888	0,8735	0,8780
Показатель преломления при 20°С	1,4868	1,4900	1,4820	1,4868
Элементарный состав смолы в %:				
С	81,18	82,66	83,23	81,84
Н	12,69	11,62	12,33	11,70
S	2,23	0,82	1,36	1,07
O+N	3,90	4,90	3,08	5,39
Отношение С : Н	6,40	7,11	6,75	6,99

Приведенные в таблице 4 данные показывают, что при более длительном нагревании сланца при определенной температуре происходит в основном образование тяжелых

фракций смолы. Так, например, при температуре 330°С удлинение продолжительности нагревания приводит к повышению выхода фр. до 200°С на 11,3% фр. 200—350°С на 109% и фр. выше 350°С на 2200%. Таким образом образование низкокипящих фракций сланцевой смолы бесспорно имеет место в результате первичного разложения керогена. Второй важный фактор, это образование максимального количества легкой части смолы только после перехода керогена в растворимое состояние — термобитум.

Исследование в бензоле нерастворимой части показывает, что до температуры 360°С эта часть твердого остатка по элементарному составу мало отличается от керогена. Следовательно, до 360°С коксообразование не имеет места, а нерастворимый остаток состоит из неразложившегося керогена. Анализ в бензоле растворимой части твердого остатка термобитума проводился К. А. Каском. Результаты анализов приводятся в таблице 5.

Таблица 5.

Характеристика термобитума
(по данным К. А. Каск)

	Температура разложения в °С			
	330	360	380	400
Продолжительность опыта в часах	132	14	6	6
Выход термобитума на органическую массу в %	48,2	51,6	35,6	21,7
Элементарн. состав в %:				
C	86,96	85,74	85,32	84,50
H	8,43	8,43	8 35	9,02
S	0,36	0,31	0,53	0,57
O+N	4,25	5,52	5,30	5 91
Молекулярный вес . .	805	703	651	486
Эмпирическая формула .	C_nH_{2n-39}	C_nH_{2n-41}	C_nH_{2n-35}	C_nH_{2n-24}

Согласно данным анализа термобитума молекулярный вес битума по мере повышения температуры постепенно падает. Одновременно битум обедняется водородом. Из этих данных мы можем сделать заключение, что при термическом разложении керогена, последний переходит в сравнительно высокомолекулярный первичный битум. Дальнейшее разложение первичного битума протекает с образованием уже легкой части смолы и вторичного битума.

По нашему мнению отсутствует резкая качественная разница между вторичным битумом и тяжелой частью сланцевой смолы. Некоторая часть тяжелых фракций сланцевой смолы образуется уже при более низкой температуре, однако низкая температура термической обработки не позволяет отгонки этой части смолы. Для подтверждения этого вывода приводим некоторые данные опытов дестилляции термобитума в вакууме (таблица 6).

Таблица 6.

Дестилляция термобитума в вакууме при 1 *мм* рт. ст.
(по данным К. А. Каск)

Температура разложения °С	Температура дестилляции °С	Баланс дестилляции в %			Мол. вес дестиллата	Содержание фенолов в %	Элементарный состав дестиллата			
		дестиллат	остаток	потери			C	H	S	O+N
300	301	8,8	89,1	2,1	320	43	84,33	10,50	0,35	4,82
360	354	22,0	72,8	5,2	322	46	83,22	10,23	0,45	5,70
380	360	39,1	59,9	1,0	325	54	84,62	9,50	0,45	5,43

Согласно этим данным значительная часть термобитума перегоняется в вакууме. При этом выход дестиллата выше из битума, полученного при более высокой температуре. По химическому составу дестиллат термобитума не отличается от тяжелых фракций сланцевой смолы и является продолжением высококипящей части смолы.

Приведенные нами результаты изотермического разложения позволяют значительно уточнить имеющиеся до сих пор представления о механизме термического разложения керогена прибалтийского сланца. В первой стадии разложения имеет место разрыв периферийных функциональных групп керогена. Эта стадия разложения сопровождается выделением газа и пирогенной воды. Так как основная масса пирогенной воды выделяется уже при низких температурах, можно сделать заключение, что пирогенная вода образуется в результате разрыва неустойчивых гидроксильных групп. Образование в первой стадии разложения углекислого газа и сероводорода объясняется разрывом C-O и C-S связей. Эта стадия разложения еще не связана с деструкцией основной макромолекулы.

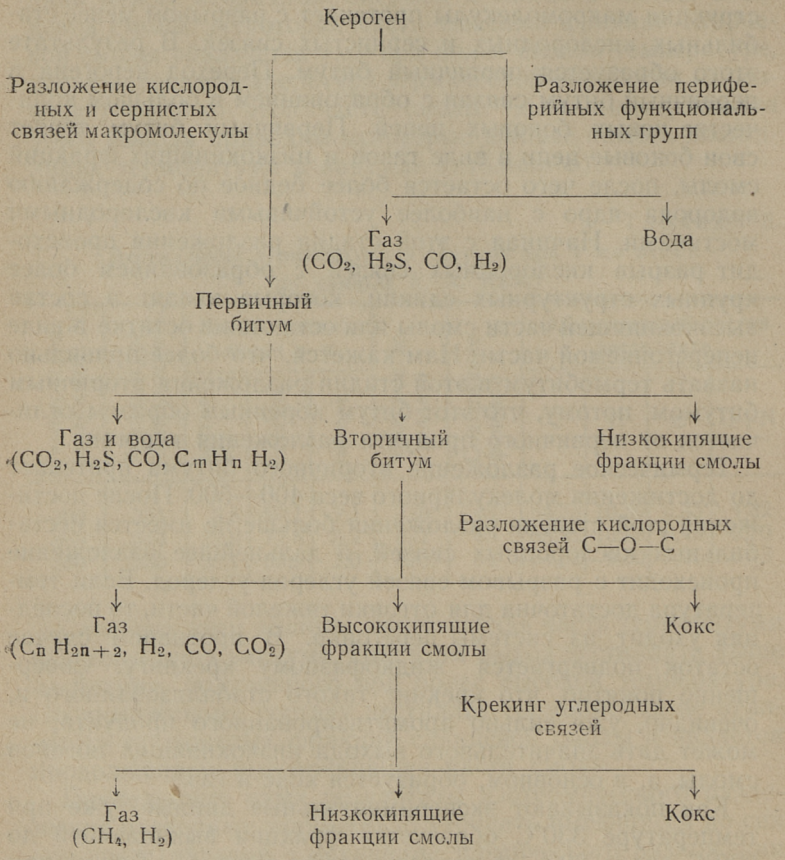
Параллельно с разрывом периферийных функциональных групп начинается и деструкция макромолекулы. Деструкция макромолекулы протекает с разрывом менее стабильных кислородных и сернистых связей. В результате этого образуется первичный битум. Переход керогена в первичный битум связан с образованием в большом количестве новых боковых цепей. Первичный битум теряет свои боковые цепи в виде газов и низкокипящих фракций смолы, после чего остается более бедное по содержанию водорода ядро с наиболее устойчивыми кислородными мостиками. Начиная с этой стадии разложения происходит разрыв кислородных связей с образованием более крупных структурных единиц, которые входят в состав высококипящей части смолы или остаются в остатке в виде неперегоняемой части. Нам кажется, что более правильно назвать термобитум в этой стадии разложения вторичным битумом, потому, что этот битум коренным образом отличается от первичного продукта разложения керогена.

Термическое разложение вторичного битума протекает до достижения молекулярного веса 400—500. После достижения этой степени разложения больше не имеется нестабильных кислородных связей, и дальнейшее разложение происходит с разрывом связей углерод-углерод. Если температура достаточна для отгонки тяжелой части, то последняя уходит из системы перегонки. В противном случае остаток подвергается жидкофазному крекингу. Совершенно понятно, что крекинг такого стабилизованного и, очевидно, уже сильно ароматизированного продукта, не может дать значительного выхода низкокипящих погонов смолы, а, в основном, образуется кокс и газ.

Как показывают экспериментальные данные, уже при температуре 330°С образуется фракция выкипающей до 200°С около 80% от предельного ее выхода. Только при температурах выше 400°С происходит дополнительное образование 20% бензиновой фракции. Увеличение выхода бензина при температуре выше 400°С сопровождается увеличением выхода газа и кокса, что является явным доказательством протекающего крекинга первичных продуктов разложения.

На основании этих результатов исследования можно представить схему термического разложения керогена прибалтийского сланца в следующем виде:

Схема термического разложения керогена



Существенная разница между приведенной нами схемой термического разложения керогена и предыдущими представлениями этого процесса заключается в образовании низкокипящих фракций смолы в результате первичного разложения. Этот результат вполне совпадает с данными полукоксования эстонского горючего сланца в промышленных установках. Опыт эксплуатации туннельных печей, например, показывает, что при пуске печи, когда еще не достигнута максимальная температура, сланцевая смола состоит в основном из бензиновой фракции. Это

обстоятельство, по нашему мнению, может иметь существенное значение при проектировании и эксплуатации промышленных установок перегонки сланца. Выделение тяжелых фракций сланцевой смолы при более высоких температурах способствует коксообразованию и засорению агрегата коксовыми отложениями. Устранение этого недостатка было бы возможно понижением парциального давления паров смолы, особенно в стадии образования высококипящих фракций. С этой точки зрения увеличение количества инертных газов должно оказать положительное влияние на выделение тяжелой смолы и удлинение рабочего периода агрегата.

Разделение термического разложения керогена на стадии образования первичного и вторичного битума, по нашему мнению, значительно уточняет механизм термического распада керогена. Под первичным битумом мы понимаем первичный продукт разложения основной макромолекулы керогена, который частично растворяется в органических растворителях. Этот вывод в отношении образования битума вполне совпадает с наблюдениями В. В. Коршака и С. Р. Рафикова ([5]), согласно которым *«низкотемпературная деструкция заключается преимущественно в разрыве цепей на большие отрезки»* и *«при более высоких температурах все заметнее становится процесс обрыва цепей по концам макромолекулы, приводящий к образованию низкомолекулярных веществ . . .»*.

Очевидно нельзя говорить об определенном молекулярном весе сланцевого термобитума, так как термобитум проходит ряд степеней термического распада до достижения при заданной температуре стабильной формы. По этим причинам разделение продукта термического распада органического вещества на первичный и вторичный битум облегчает понимание образования компонентов термического распада. Вторичный битум в нашей схеме охватывает все последующие стадии термического распада до достижения стабильной формы с молекулярным весом 400—500. Понятно, что при очень быстром нагревании сланца эти стадии разложения до некоторой степени перекрывают друг друга, но общий механизм термического керогена при этом не изменится.

ВЫВОДЫ

1. В настоящей работе исследован механизм изотермического разложения прибалтийского горючего сланца в температурном интервале от 300 до 440°С.
2. Показано, что низкокипящие фракции сланцевой смолы образуются в результате первичного разложения органической массы горючего сланца при температурах до 330°С. Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию тяжелых фракций смолы при незначительном увеличении выхода легких фракций.
3. Исследован химический групповой состав фракций смолы изотермического разложения и показано, что при повышении температуры увеличивается количество непредельных углеводородов за счет уменьшения количества насыщенных соединений.
4. Показано, что термобитум, в зависимости от глубины термического разложения, постепенно изменяется до достижения стабильной формы с молекулярным весом 400—500.
5. Предложена схема термического разложения керогена, согласно которой кероген в первой стадии разложения теряет свои периферийные гетеро-группы и переходит в высокомолекулярный термобитум. При дальнейшем разложении первичного битума образуются низкокипящие фракции смолы и вторичный битум, разложение которого протекает с образованием тяжелой части смолы, кокса и газа. Только при температурах выше 400°С тяжелая смола подвергается крекингу, в результате чего происходит образование еще некоторой части (20% от общего количества) низкокипящих фракций смолы.

При проведении данной работы участвовали: доц. канд. техн. наук К. А. Каск, ст. преп., канд. техн. наук Е. Ф. Петухов и лаборант Д. Тросс.

Литература

1. **А. Ф. Добрянский,** «Горючие сланцы СССР», Ленгостоптехиздат 1947 г., стр. 205—222.
2. **Я. И. Хисин,** «Термическое разложение горючих сланцев», Гостоптехиздат 1948 г., стр. 36—65.
3. **А. Я. Аарна,** «О влиянии минеральной массы при термическом разложении кукерситного горючего сланца», Труды ТПИ № 48, 1953 г.
4. **А. Я. Аарна** и **К. А. Каск,** «Об определении химического группового состава средних фракций сланцевой смолы методом хроматографического анализа», Труды ТПИ, № 51, 1953 г.
5. **В. В. Коршак** и **С. Р. Рафиков** «Синтез и исследование высокомолекулярных соединений», Изд. АН СССР, 1949 г., стр. 44.

Канд. техн. наук О. Г. ЭЙЗЕН

О ВОЗМОЖНОСТЯХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЕ

На основании произведенных исследований ([1,2]) известно, что все фракции сланцевой смолы содержат ненасыщенные углеводороды. Сравнительно больше олефиновых углеводородов содержат низкокипящие фракции сланцевой смолы, содержание олефиновых компонентов падает в средних и тяжелых фракциях.

В связи с этим при определении группового состава сланцевой смолы необходимы достоверные аналитические методы исследования ненасыщенных соединений.

За последние годы при исследовании группового состава сланцевой смолы весьма широкое применение нашел хроматографический адсорбционный анализ. Хроматографический анализ в настоящее время вполне удовлетворительно решает определение ароматических соединений в нефти, а также в продуктах переработки горючего сланца. Трудности, однако, имеются при непосредственном хроматографическом определении непредельных углеводородов. Таким образом химические методы определения непредельных углеводородов не утратили своего значения.

До настоящего времени в анализе минеральных масел важнейшим методом определения неправильных углеводородов является определение иодного или бромного числа. Имеется много методов определения иодного и бромного числа. Но рекомендуемые для определения бромного и иодного числа методы очень часто не могут быть использованы для всех случаев, а весьма часто только для узко ограниченных классов соединений и при весьма точно соблюдаемых условиях реакции.

Имеется ряд ненасыщенных соединений, которые не реагируют с галойдами или же реагируют с трудом (тетраметилэтилен и др.). Это сопровождается еще весьма большими колебаниями как в отношении скорости, так и полноты протекания реакции у различных непредельных соединений. Таким образом определение диолефинов на основании бромного числа представляет трудную задачу. Например, диолефины с сопряженными двойными связями дают заниженные результаты в части двух двойных связей и завышенные результаты в части одной двойной связи. Трудно также получить теоретические результаты в случае олефинов с высокоразветвленной цепью.

Определению действительного количества непредельных углеводородов препятствует характер реакции галойда с углеводородами:

$$R_2\ C = CH_2 + Br_2 \rightarrow R_2\ CBr - CH_2\ Br$$

$$RH + Br_2 \rightarrow RBr + HBr$$

$$(CH_3)_2\ CBr - CH_2Br \rightarrow HBr + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} \gg C - CH_2Br$$

Видим, что в основном протекают три реакции — в качестве главных реакций присоединение брома к двойным связям и замещение водородных атомов, а в третьих происходит выделение бромистого водорода.

При определении галойдного числа мы можем измерить количество затраченного на реакцию галойда (общее бромное число) и количество галойдоводородной кислоты, образовавшейся при замещении. Из этих данных возможно найти количество галойда на присоединение или на замещение.

Так как при определении бромного числа может происходить как замещение, так и присоединений, то для получения достоверного бромного числа присоединения следует предпочесть такие методы, при которых кроме определения общего бромного числа учитывают также и бромные числа замещения. По данным некоторых авторов для уменьшения реакций замещения следует работать при низкой температуре и с минимальным избытком брома, используя катализатор и насыщая реактивы бромистым калием ([3, 4]).

Методы, учитывающие замещение галойда, позволяют более уверенно оценить действительное содержание непре-

дельных углеводородов в минеральных маслах. В некоторых случаях все же отмечается наличие отрицательных бромных чисел присоединения, что вызывает сомнения, так как метод не позволяет правильно оценить замещение. Возникает вопрос, какой же из многих описанных в литературе методов определения галоидного числа является наилучшим для определения содержания непредельных соединений во фракциях сланцевой смолы.

Сланцевая смола содержит значительное количество кислородных соединений и не походит на углеводородные масла. Кислородные радикалы влияют, с одной стороны, на реакционные свойства двойных связей, с другой стороны зачастую повышают бромное число замещения. Ввиду наличия в сланцевой смоле гидроксил- и карбонилсодержащих кислородных соединений можно предположить, что активность двойной связи сильно определяется расположением карбонильной или карбоксильной группы в молекуле. Например, ненасыщенные α — β кислоты реагируют с галойдами не более 10%, ненасыщенные β — γ кислоты около 20% γ—δ кислоты 25% от теоретического.

Ввиду того, что более легкие, выкипающие до 200°С фракции сланцевой смолы по химическому составу в основном не отличаются от крекингбензинов, то здесь возможно с помощью бромного числа достаточно объективно определить действительное содержание непредельных углеводородов.

В средних и более тяжелых фракциях, где кроме углеводородов значительное место занимают ароматические углеводороды и кислородные соединения, нахождение действительного содержания непредельных углеводородов с помощью бромного числа усложняется.

С целью выяснения возможностей определения ненасыщенных углеводородов с помощью бромного числа в более высококипящих фракциях сланцевой смолы, нами были детально изучены методы Мэк Илинея ([5]), Льюиса-Брэдстрита ([6]) и амперометрический метод ([7]).

Общая характеристика фракций анализируемой сланцевой смолы

Фракции средней смолы туннельных печей подготовляли для определения бромных чисел следующим образом: среднюю смолу дестиллировали в вакууме при остаточном давлении 10 мм рт. ст. на 25-градусные фракции.

Физико-химическая характеристика полученных фракций приводится в таблице 1.

Полученные фракции обесфеноливали 16%-ым водным раствором едкого натра и для выделения оснований обрабатывали 20%-ым раствором серной кислоты. В таблице 2 приводится общая характеристика фракций обесфеноленной смолы.

Методика проведения анализа и результаты определения бромного числа

Определение бромных чисел производилось по изложенной в литературе методике ([5,6,7]).

При определении бромного числа методом Мэк Илинея и Льюиса-Брэдстрита уделяли внимание изучению факторов, оказывающих влияние на реакцию. Опыты проводились с разными избытками брома. Для выяснения влияния температуры некоторые серии опытов проводили при температурах —10°С и 0°С. Кроме того варьировали продолжительностью реакции, а также исследовали действие катализатора.

В таблице 3 представлены сводные данные из результатов определения бромного числа во фракциях необесфеноленной сланцевой смолы, в таблице 4 приводятся данные, касающиеся фракций обесфеноленной смолы.

В таблице 5 показано влияние избытка брома на результаты определения бромного числа.

Обсуждение результатов

При рассмотрении цифровых значений бромных чисел, представленных в таблицах 3 и 4, выясняется, что бромные числа фракций необесфеноленной смолы по сравнению с фракциями обесфеноленной смолы, независимо от методики определения, всегда оказываются более высокими.

Из этого как будто можно сделать вывод, что фенольные компоненты сланцевой смолы имеют ненасыщенный характер. Последующий анализ результатов опытов, однако, показывает, что это заключение необосновано.

Сравнивая величины общих бромных чисел, полученных методами Льюиса-Брэдстрита, Мэк Илинея и амперо-

Таблица 1.

Важнейшие показатели недефенолированной сланцевой смолы

Пределы кипения при 10 мм рт. ст. в °С	Содержание кислых компонентов в %	Удельный вес d_4^{20}	Молекулярный вес	Содержание OH—групп в молях на 100 г масла	Содержание CO—групп в молях на 100 г масла	Результаты элементарного анализа в %%			
						C	H	S	O+N
100°—125°	10,0	0,8626	141	0,100	0,079	83,25	11,56	1,34	3,85
125°—150°	18,0	0,9100	161	0,154	—	83,2	11,36	1,03	4,41
150°—175°	23,8	0,9731	181	0,304	0,0536	81,5	10,22	0,87	7,41
175°—200°	37,0	1,0094	200	0,361	0,0343	81,3	9,37	0,76	8,57
200°—225°	36,5	1,0227	220	0,359	0,0256	81,4	9,40	0,70	8,50
225°—250°	36,5	1,0275	240	0,295	—	82,3	9,43	0,65	7,62
250°—275°	29,7	1,0310	260	0,261	0,0264	83,0	9,44	0,61	6,95

Таблица 2.

Важнейшие показатели дефенолированной сланцевой смолы

Пределы кипения при 10 мм рт. ст. в °С	Удельный вес d_4^{20}	Молекулярный вес	Содержание OH — групп в молях на 100 г масла	Содержание CO — групп в молях на 100 г масла	Результаты элементарного анализа в %%			
					C	H	S	O+N
100°—125°	0,8411	145	0,0071	0,0636	85,0	12,40	1,06	1,54
125°—150°	0,8701	166	0,0191	0,0630	85,3	12,00	1,00	1,70
150°—175°	0,9096	187	0,0587	0,0810	85,0	11,81	1,05	2,64
175°—200°	0,9505	208	0,082	0,071	84,8	10,58	0,97	3,65
200°—225°	0,9820	230	0,119	0,062	84,6	10,20	0,86	4,34
225°—250°	1,0014	248	0,132	0,053	84,4	9,68	0,71	5,21
250°—275°	1,0113	280	0,120	0,066	84,3	9,70	0,66	5,34

Таблица 3.

Бромные числа необесфеноленных фракций сланцевой смолы, полученные различными методами

Пределы кипения фракций при 10 мм рт. ст. в °С	Амперометрический	Бромное число по Льюис-Брэдстриту			Бромное число по Мэк-Илинею		
		общее	замещения	присоединения	общее	замещения	присоединения
100°—125°	77,8	90,7	32,0	26,7	134,9	50,7	33,5
125°—150°	79,7	—	—	—	138,2	58,4	21,4
150°—175°	95,0	84,6	43,7	—2,6	147,5	69,4	8,7
175°—200°	102,6	85,0	46,2	—7,4	154,8	75,8	3,2
200°—225°	90,1	—	—	—	148,5	75,6	—2,7
225°—250°	82,3	85,3	46,3	—7,3	136,7	71,2	—5,7
250°—275°	69,4	—	—	—	190,0	68,3	—6,6

Таблица 4.

Бромные числа обесфеноленных фракций сланцевой смолы, полученные различными методами

Пределы кипения фракций 10 мм рт. ст. в °С	Амперометрический	Бромное число по Льюис-Брэдстриту			Бромное число по Мэк-Илинею		
		общее	замещения	присоединения	общее	замещения	присоединения
100°—125°	68,8	76,4	23,8	28,8	137,0	45,0	47,0
125°—150°	57,6	70,1	24,1	21,9	111,5	37,4	36,7
150°—175°	58,2	71,0	29,1	12,8	116,0	43,9	28,2
175°—200°	61,5	77,2	34,9	7,5	128,3	55,7	16,9
200°—225°	62,9	80,7	40,5	—0,3	132,5	63,7	5,1
225°—250°	62,9	77,4	41,0	—4,6	130,8	63,7	3,4
250°—275°	57,8	76,7	41,3	—5,9	125,6	63,1	—0,6

Таблица 5.

Зависимость бромного числа обесфеноленных фракций сланцевой смолы от избытка брома

Пределы кипения фракций при 10 мм рт. ст. в °С	Относительное количество брома	Бромное число по Льюис-Брэдстриту		
		общее	замещения	присоединения
125°—150°	1,0	58,8	21,8	15,2
	1,3	64,7	23,0	18,7
	1,7	70,1	24,1	21,0
	2,0	72,1	23,4	25,3
150°—175°	1,0	58,9	22,0	14,9
	1,3	66,2	25,2	15,8
	1,7	71,0	29,1	12,8
	2,0	75,3	31,4	12,5
225°—250°	1,0	54,3	27,7	—1,1
	1,3	66,3	34,5	—2.7
	1,7	77,4	41,0	—4,6
	2,0	85,7	46.5	—7,3

метрическим методом, видим, что наивысшие результаты дает метод Мэк Илинея, самые низшие же — амперометрический метод. При этом все методы дают максимум общего бромного числа в случае необесфеноленной смолы для фракции 175—200°С (при 10 мм рт. ст.) и в случае обесфеноленной смолы для фракций 200—225°С и 225—250°С (при 10 мм рт. ст.). Бромные числа замещения достигают в указанных фракциях также наивысших значений.

С другой стороны следует обратить внимание на то обстоятельство, что вышеуказанные фракции, как выясняется из данных таблиц 1 и 2, содержат наибольшее количество гидроксильных групп. Сравнивая величины бромных чисел замещения с содержанием гидроксильной группы в соответствующих фракциях видна ясная согласованность между указанными значениями. Следовательно содержащиеся в сланцевой смоле соединения с активным водородом вызывают сильное повышение реакции замещения.

Кроме соединений с активным водородом в сланцевой смоле имеются еще и другие компоненты (кетоны), которые способствуют замещению.

Для определения содержания олефинов в сланцевой

смоле нам необходимо знать только бромное число присоединения.

Так как последнее рассчитывается на основании общего бромного числа и бромного числа замещения, то всякие не поддающиеся контролю варианты реакции замещения могут обусловить значительную ошибку при определении бромного числа присоединения. Этим объясняются приведенные в таблицах отрицательные бромные числа присоединения.

Уменьшение и превращение в отрицательное бромного числа присоединения связано с повышением пределов кипения анализируемой фракции, а также зависит от избытка брома. Повышение бромного числа замещения и тем самым переход бромного числа присоединения в отрицательное особенно характерно выразилось при титровании более высококипящих фракций смолы (таблица 5).

Если предположить, что происходит только замещение, то теоретически бромное число замещения должно составить половину общего бромного числа.

С другой стороны возможно, что присоединившийся к двойной связи или прореагировавший при реакции замещения бром выделяется в виде бромистого водорода. Для вычисления количества присоединившегося брома мы помножаем выделившееся количество бромистого водорода на два, отчего и получается ошибка в определении бромного числа присоединения.

Исследования В. И. Есафова ([8]) показали, что олефины алифатического ряда (с четвертичными углеродными атомами у двойной связи) выделяют за сравнительно короткое время основное количество присоединившегося брома в виде бромистого водорода. По данным того же автора в случае диенов наблюдается сильное выделение бромистоводородной кислоты. По данным Х. Бука ([3]) замещение возрастает с повышением пределов кипения углеводородных фракций.

Одной из причин образования бромистоводородной кислоты следует отметить также действие сернистых соединений, но нельзя умалять и значения гидролиза как источника возможных ошибок.

Учитывая то обстоятельство, что замещение уменьшается после удаления фенолов, следует сделать заключение, что фенолы являются одной из главных причин получения бромного числа замещения. Кроме других реакций при

реагировании брома с различными фенолами здесь имеет место также окисление. Бром, действуя на фенолы как окислитель, превращается при этом в бромистый водород. Окисление фенолов следует считать одной из основных причин получения отрицательного бромного числа присоединения.

По данным авторов амперометрического метода этот метод должен давать только бромное число присоединения.

Для выяснения вопроса, не протекает ли в условиях амперометрического титрования также и реакция замещения, был подвергнут титрованию ряд чистых кислородных соединений, как-то: сложные эфиры, фенолы, спирты и т. д. При этом выяснилось, что фенолы и их производные реагируют при амперометрическом титровании с бромом и таким образом являются источниками ошибок. Интенсивность реагирования с бромом зависит от положения и количества гидроксильных групп фенолов. Другие ароматические и алифатические кислородные соединения, за некоторым исключением, не реагировали в данных условиях с бромом. Далее, опыты с чистыми веществами показали, что в смеси олефинов и фенолов оба компонента титруются одновременно, причем бромное число является суммой бромных чисел отдельных компонентов.

На основании вышеизложенного можно утверждать, что соединения, находящиеся в более высококипящих фракциях сланцевой смолы и содержащие активный водород, оказывают сильно мешающее действие при определении бромного числа. Получаемое бромное число замещения в общем пропорционально концентрации содержащихся в смоле соединений с активным водородом. Таким образом ненормальное увеличение бромного числа замещения и тем самым отрицательное значение бромного числа присоединения обуславливают в первую очередь фенольные компоненты сланцевой смолы. Особенно сильное влияние оказывают многоосновные фенолы.

Следовательно определение содержания олефинов в сланцевой смоле с помощью бромного числа возможно только в случае низкокипящих фракций обесфеноленной смолы, в которых соединения с активным водородом уже удалены. По вышеуказанным причинам, на основании бромных чисел, полученных для более высококипящих фракций, нельзя сделать вывода относительно содержания в них олефинов.

Для определения содержания олефинов в тяжелых фракциях сланцевой смолы единственной реальной возможностью является комбинирование метода бромного числа с хроматографией. Ввиду того, что сильно мешающие определению кислородные соединения выделяются в хроматограмме значительно позже чем олефиновые компоненты, то определение олефинов возможно произвести по бромному числу. При этом точность определения достигает обычной, т. е. свойственной в случае углеводородных смесей.

ВЫВОДЫ

1. Метод бромного числа для определения ненасыщенности сланцевой смолы может применяться только в случае низкокипящих фракций, не содержащих фенольных компонентов.
2. Содержащиеся в высококипящих фракциях сланцевой смолы кислородные соединения с гидроксильными группами, обуславливают ненормально сильное повышение бромного числа замещения, в результате чего бромное число присоединения больше уже не имеет реального значения.

Литература

1. **Н. В. Ершов** и **Н. И. Зеленин**, ЖПХ 20, 841 (1947).
2. **А. Я. Аарна, К. А. Каск.** Об определении химического группового состава средних фракций сланцевой смолы методом хроматографического анализа. Труды Таллинского политехнического института, № 51, Таллин, 1953.
3. **H. E. Buc.** Ind. Eng. Chem. An. Ed. 16.617 (1944).
4. **A. B. Johanson, R. N. Clark.** Anal. Chem. 19.870 (1947).
5. **P. C. Mc Ilhiney, J.** Am. Chem. Soc. 21.1084 (1899).
6. **J. B. Lewis, R. B. Bradstreet.** Ind. Eng. Chem. An Ed. 16,617 (1944).
7. **H. D. Dubois, D. A. Skoog.** Anal. Chem. 20,624 (1948).
8. **В. И. Есафов.** ЖПХ. XIV, 140 (1941).

Канд. хим. наук Х. Т. РАУДСЕПП
Канд. техн. наук К. А. КАСК[1]

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ДУБИТЕЛИ ИЗ ФЕНОЛОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Дальнейшее развитие народного хозяйства, увеличение выпуска товаров широкого потребления, предусмотренные историческими решениями сентябрьского пленума КПСС, предъявляют новые требования к кожевенной промышленности, требуют резкого увеличения выпуска обуви и других кожаных изделий. Одновременно предъявляются новые требования к выпуску химической промышленностью дубителей, так как производимое количество естественных дубителей не покрывает потребности в них. В СССР в широком масштабе изготовляются и используются синтетические дубители, играющие большую роль в народном хозяйстве страны. Синтетические дубители, синтаны, разделяются на:

а) вспомогательные и

б) заменители естественных таннидов.

Вспомогательные синтаны самостоятельно не могут быть использованы при дублении, так как не дают качественной кожи. Они используются вместе с естественными дубителями в количестве 10—15%.

Синтаны — заменители таннидов — способны заменить естественные дубители. Они не только являются полноценными заменителями растительных таннидов, но по своим дубящим свойствам даже превосходят последние ([1]).

При получении вспомогательных таннидов исходят из многоядерных ароматических соединений, например, из сырого антрацена, содержащего антрацен, фенантрен,

[1] В проведении экспериментальной части работы принимали участие инж.-техн. Л. С. Трапидо и инж.-техн. Х. Я. Киппер.

карбазол. Сульфированием углеводородов получают растворимые в воде соединения, сульфокислоты, которые и используются в качестве дубителей (Синтан АН). Их можно получать также конденсацией ароматических сульфокислот с альдегидами, например, конденсацией нафталинсульфокислот с формалином. При получении синтанов в качестве сырья применяют также фенолы. Фенол, крезолы, нафтолы или различные смеси фенолов, получаемые при термической переработке ископаемых топлив, сульфируют, а полученные сульфокислоты переводят конденсацией с формалином в многоядерные соединения. Аналогично получаются синтаны при сульфировании продуктов конденсации фенолов с формалином (Синтан АФ).

Синтаны — заменители таннидов — получаются сульфированием многоядерных продуктов конденсации фенолов с минимальным количеством серной кислоты, достаточным для сообщения продукту растворимости. Содержание $-SO_3H$ групп не должно превышать 15—25% от содержания фенольных ядер в молекуле синтана. Но наиболее качественные продукты получаются конденсацией многоатомных фенолов. Полученные многоядерные продукты конденсации растворимы в воде и не требуют сульфирования (Резортан, синтаны Пл, СПС).

Сланцевая смола содержит до 25% фенолов. При переработке сланцевой смолы на жидкие топлива: бензин, тракторный керосин, дизельное топливо, из соответствующих фракций смолы выделяют при очистке фенолы, как нежелательные в жидких топливах примеси. Низкокипящая крезольно-ксиленольная фракция используется в незначительном количестве при производстве спирторастворимых лаковых смол. Главную массу их возвращают обратно в тяжелую часть смолы и используют как котельное топливо. Можно сказать, что фенолы сланцевой смолы пока не нашли применения в промышленности, хотя они могли бы стать многотоннажным сырьем для химической промышленности, в особенности, если учесть фенолы, содержащиеся в высококипящих фракциях смолы.

Из всех видов использования фенолов в качестве сырья для химической промышленности наименее требовательным по отношению к качеству исходного продукта является производство синтетических дубителей. Синтетическим дубителем может быть смесь различных соедине-

ний. Поэтому и суммарные фенолы, содержащие различные производные различных гомологических рядов фенолов, могут служить сырьем для получения дубителей. Исходя из этой точки зрения в Таллинском политехническом институте за период 1945—1950 гг. был проведен ряд работ по исследованию возможностей использования фенолов в качестве сырья для производства качественных синтетических дубителей. При этом главное внимание было обращено на использование высших фракций фенолов. При разработке методов использования фенолов мы исходили из положения, что сланцехимическая промышленность выпускает пока неочищенные суммарные фенолы, содержащие в качестве примесей карбоновые кислоты и нейтральные кислородные соединения, или неглубоко очищенные (выделением части нейтральных компонентов) т. н. очищенные фенолы.

Нами были исследованы два способа синтеза дубителей:

1) на базе реакции сульфирования фенол-формальдегидной смолы,
2) на базе реакции конденсации сульфированных фенолов с сульфит-целлюлозным экстрактом.

Мы отдали предпочтение последнему методу, так как в этом случае производство синтана целиком базировалось бы на сырье местного происхождения и дефицитного формальдегида не потребовалось бы. В литературе имеется много данных об использовании сульфит-целлюлозного экстракта в качестве дубителя как отдельно, так и вместе с другими дубителями. Качество самого сульфит-целлюлозного экстракта, как дубителя, оказалось весьма низким. На методы улучшения качества сульфит-целлюлозного экстракта выдан ряд авторских свидетельств и патентов ([2,3]). Однако литературные данные не дают исчерпывающего ответа на возможности комбинированного использования фенолов и сульфит-целлюлозного экстракта. Исходя из того, что сульфит-целлюлозный экстракт содержит конденсируемые с фенолами лигнинсульфокислоты и углеводы, нами были проведены опыты синтеза дубителей конденсацией сульфит-целлюлозного экстракта с сульфокислотами суммарных фенолов сланцевой смолы. Были исследованы возможности использования как низших, так и высших фракций очищенных и неочищенных фенолов сланцевой смолы. В настоящем

кратком сообщении мы приводим данные опытов синтеза дубителей, в основном, из фенолов фракции дизельного топлива сланцевой смолы.

Характеристика исходного сырья

Сырые суммарные фенолы бензино-керосиновой фракции и фракции дизельного топлива были получены из смолы туннельных печей. Фенолы очищались от нейтральных компонентов экстракцией фенолята бензином. В таблице 1 приведена техно-химическая характеристика используемых фенолов.

Таблица 1.

Техно-химическая характеристика сырых и очищенных фенолов бензино-керосиновой фракции и фракции дизельного топлива сланцевой смолы

№№ п/п.	Показатели	Фенолы бензино-керосиновой фракции		Фенолы фракции дизельного топлива	
		сырые	очищенные	сырые	очищенные
1	Удельный вес, d_4^{20}	1,059	1,057	1,061	1,062
2	Содержание нейтральных соединений в %	16,6	5,0	23,0	6,0
3	Содержание воды в %	0,46	0,39	4,7	0,1
4	Средний молекулярный вес . .	—	139	—	170

Очищенные фенолы фракции дизельного топлива имели следующий фракционный состав при перегонке в вакууме при остаточном давлении 12 мм рт. ст.):

начало кипения . . . . . 63°
5% по объему перегоняется до . . . . . 130°
10% „ „ „ „ . . . . . 140°
50% „ „ „ „ . . . . . 170°
90% „ „ „ „ . . . . . 205°.

Сульфит-целлюлозный экстракт был получен от целлюлозно-бумажного комбината им. В. Кингисеппа в гор. Таллине. Экстракт получался на заводе упариванием сульфит-целлюлозного щелока, очищался осаждением кальция серной кислоты и имел следующие техно-химические показатели (таблица 2).

Таблица 2.

Техно-химичекая характеристика сульфит-целлюлозного экстракта

Показатели	Сырой экстракт	Очищенный экстракт
Удельный вес, d_4^{20}	1,162	1,153
Сухой остаток, в %	33,1	29,8
Зола, в %	3,34	0,04
Содержание веществ сорбируемых гольевым порошком	—	13

Исследование процесса сульфирования фенолов

Как показали наши предварительные опыты, продукты конденсации сульфированных фенолов с сульфит-целлюлозным экстрактом обладают более высокими дубящими свойствами, чем продукты конденсации несулфированных фенолов. Поэтому нами был исследован процесс сульфирования суммарных фенолов сланцевой смолы.

Реакция сульфирования ароматических соединений изучена рядом исследователей ([4]) и протекает по следующей схеме:

$$RH_x + xHOSO_3H \longrightarrow R(SO_3H)_x + xH_2O.$$

Фенол и простейшие гомологи фенола сульфируются легко. Образуются моно- и полисульфопроизводные с сульфогруппой в о- и п-положениях. Хотя о процессе сульфирования высших гомологов фенола пока имеется мало данных, все же можно предполагать, что различные высшие фенолы со свободными о- и п-положениями сульфируются так же легко. При реакции сульфирования образуется вода, которая разбавляет используемую серную кислоту. Концентрация серной кислоты существенно влияет на скорость сульфирования и при понижении концентрации до известного предела реакции сульфирования практически прекращается. Поэтому серную кислоту берут при процессе сульфирования в значительно большем количестве, чем это требуется по вышеприведенной формуле ([5]). Серная кислота одновременно действует как окислитель. Фенолы сланцевой смолы содержат легко

окисляющиеся компонеты, поэтому при сульфировании фенолов сланцевой смолы большое значение имеет подавление процессов окисления, обуславливающих образование не растворимых в воде продуктов окисления, конденсации и полимеризации. В процессе окисления серная кислота раскисляется до сернистого ангидрида и воды, что означает излишнюю затрату сульфирующего агента. На полноту образования сульфокислот влияют следующие факторы:

1) химический состав фенолов,
2) концентрация и количество серной кислоты,
3) температура и длительность процесса сульфирования.

Немаловажным фактором в процессе сульфирования оказывается еще скорость добавления серной кислоты к реакционной смеси при сульфировании легко окисляющихся и полимеризующихся фенолов сланцевой смолы. Процесс сульфирования фенолов мы исследовали методом баланса использования серной кислоты. Мы принимали, что вследствие сравнительно низкой температуры реакции при процессе сульфирования происходит только образование моносульфокислот. Исходя из количества взятой для реакции серной кислоты и определяя количество образовавшегося в результате реакции сернистого ангидрида и оставшейся в продуктах реакции серной кислоты, мы по разности вычисляли количество серной кислоты, пошедшей на образование сульфокислот. По количеству использованной на образование сульфокислот серной кислоты мы вычисляли, учитывая средний молекулярный вес фенолов, степень образования сульфокислот.

В работе применялась следующая методика. В круглодонную колбу емкостью 100 *мл*, снабженную термометром, механической мешалкой, капельной воронкой и трубками для ввода и отвода газа, отвешивали 25,0 *г* суммарных фенолов. Из взвешенной вместе с серной кислотой капельной воронки прибавляли медленно, при интенсивном перемешивании, серную кислоту так, чтобы температура в колбе не превышала 40°. Повторным взвешиванием капельной воронки после реакции было определено точное количество взятой для опыта серной кислоты. После приливания серной кислоты реакционную смесь нагревали до заданной температуры и при этой температуре выдерживали в течение определенного времени. Во время опыта

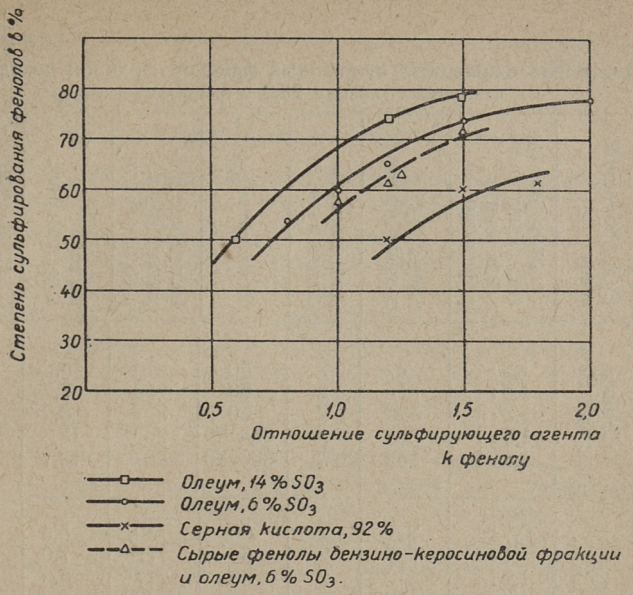


Рис. 1. Зависимость степени сульфирования фенолов от количества и концентрации сульфирующего агента.

через колбу пропускался ток CO_2. Выходящий из колбы сернистый газ улавливали и определяли количественно. Продукт реакции количественно вымывали из колбы в мерную колбу, нейтрализовали раствором щелочи и разбавляли до метки. В аликвотных частях раствора определялось количество оставшейся неиспользованной серной кислоты и оставшегося в продукте реакции сернистого ангидрида. В таблице 3 и на рис. 1 приводятся данные сульфирования очищенных суммарных фенолов фракции дизельного топлива сланцевой смолы. На рис. 1 приведены еще данные сульфирования сырых фенолов бензино-керосиновой фракции. В качестве сульфирующего агента применялись: 92% серная кислота, олеумы с содержанием свободного серного ангидрида 6% и 14%.

Из данных опытов сульфирования вытекает, что при процессе сульфирования суммарных фенолов сланцевой смолы в значительной степени протекают процессы окисления. Количество затраченной на процессы окисления серной кислоты составляет 2—5% от взятой для сульфи-

Таблица 3.

Сульфирование очищенных суммарных фенолов фракции дизельного топлива (навеска 25,0 г фенолов)

№ опыта	Сульфирующий агент	Весовое отношение сульфирующего агента к фенолу	Взято H_2SO_4 в миллимолях	Длительность опыта в часах	Температура в °С	Непрореагированной H_2SO_4 в миллимолях	Выделилось SO_2 в миллимолях	Степень сульфирования фенолов в %
19	Серная кислота 92%	1,2 : 1	287	2	60	216	5,9	50
14		1,5 : 1	355	2	60	258	7,7	60
27		1,8 : 1	425	2	60	337	8,9	61
15		1,5 : 1	358	3	60—80	268	18,8	54*
18		1,5 : 1	359	3	60—80	267	18,1	55*
13	Олеум 6% SO_3	0,8 : 1	207	2	60	130	5,4	54
12		1 : 1	237	2	60	177	7,0	60
11		1,2 : 1	312	2	60	217	8,5	65
16		1,5 : 1	389	2	60	283	8,7	74
20		2 : 1	518	2	60	397	17,3	78
17		1,5 : 1	388	3	60—80	267	2,9	70*
39	Олеум 14% SO_3	0,6 : 1	161	2	60	90	5,1	50
26		1,2 : 1	325	2	60	216	10,4	74
38		1,5 : 1	405	2	60	289	13,5	78

* В опытах 15, 18, 17 реакция была проведена в течение 2 час. при 60° и 1 час при 80°.

рования кислоты или 7—20% от использованной в процессе серной кислоты. Реакция сульфирования протекает практически до конца в течение 2 часов. При увеличении длительности реакции увеличивалось количество израсходованной на процессы окисления серной кислоты с одновременным уменьшением выхода сульфокислот. Аналогично влияет и повышение температуры реакции (опыты 15, 17, 18). На степень сульфирования фенолов главное влияние оказывает концентрация и количество взятой серной кислоты. В зависимости от исходной концентрации сульфирующего агента достигается некоторый предел образования сульфокислот, дальнейшее увеличение которого требует значительного увеличения количества сульфирующего агента. Практическая предельная

степень сульфирования фенолов при использовании концентрированной серной кислоты достигает 60%, при использовании олеума — 75—80%.

Исследование процесса конденсации

Как показали наши опыты, сульфированные суммарные фенолы конденсируются с сульфит-целлюлозным экстрактом с образованием водорастворимых продуктов, обладающих дубящими свойствами. Продукт реакции выделяется к концу реакции в виде вязкой массы из реакционной смеси. На выход и на качество продукта с точки зрения использования его как синтетического дубителя, оказывают влияние многие факторы: температура и продолжительность реакции, отношение количества сульфированного фенола к количеству сульфит-целлюлозного экстракта, степень сульфирования фенолов и т. д. Предварительными опытами, которые здесь не приводятся, были выяснены подходящие условия конденсации. Для выявления оптимального отношения сульфированного фенола и сульфит-целлюлозного экстракта, а также степени сульфирования фенолов, были проведены опыты, результаты которых приводим в таблице 4.

Продукты конденсации представляют при обычной температуре твердую, темнокоричневую, хорошо растворимую в воде массу. В ней определяли содержание таннидов по стандартному методу ([6]) *. Со всеми продуктами конденсации проводили лабораторные опыты дубления. Полученные пробы дубленой кожи анализировали по стандартному методу ([7]) и исследовали органолептически. В таблице 4 отношение количества сульфированных фенолов к сульфит-целлюлозному экстракту выражено в отношении взятого для сульфирования фенола к сульфит-целлюлозного экстракту. Аналогично выражен выход таннидов в процентах на исходное количество фенолов.

Из проведенных опытов вытекает, что для получения качественного дубителя необходимо использовать при процессе конденсации:

1. фенолы со степенью сульфирования $\approx$ 65%,
2. отношение количества фенола к сульфит-целлюлозному экстракту — 0,3 : 1.

---

* Использованный гольевой порошок оказался не вполне стандартным. Вследствие этого, данные по содержанию таннидов понижены и носят относительный характер.

Таблица 4.

Результаты синтеза дубителей конденсацией сульфированных очищенных фенолов фракции дизельного топлива с сульфит-целлюлозным экстрактом

№ опыта	Степень сульфирования фенола в %	Отношение количества фенола к сульфит-целл. экстракту	Выход синтана в пересчете на фенол в %	Содержание таннидов в синтане в %	Выход таннидов в пересчете на фенол в %	Содержание нерастворимых в синтане в %	Дубящие свойства синтана	Содержание гольевого вещества в дубл. коже в %	Число продуба
34	50	0,3 : 1	154	23,3	41,0	1,6	слабые	72,9	—
36	50	0,5 : 1	135	29,4	51,6	12,8	весьма слабые	—	—
42	65	0,3 : 1	148	23,5	39,4	3,7	хорошие	64,0	41
43	65	0,4 : 1	140	21,4	34,6	33,1	слабые	70,2	—
61	74	0,2 : 1	175	30,6	79,3	20,2	хорошие	64,8	37
49	74	0.3 : 1	130	41,6	64,5	2,6	„	64,2	37
51	74	0,4 : 1	143	20,3	34,1	41,0	слабые	69,4	—
52	74	0,5 : 1	131	21,7	34,5	43,0	„	69,9	—

Как показали опыты, (результаты которых мы не приводим) условия синтеза дубителя при использовании неочищенных фенолов, а также фенолов бензино-керосиновой фракции существенно не отличаются от вышеприведенных. При использовании неочищенных фенолов расходуется больше серной кислоты, и полученный синтан содержит меньше таннидов.

Полупроизводственные опыты дубления и исследование износостойкости кожи

Для выяснения качества синтана, полученного по разработанному методу, был проведен синтез дубителя в укрупненной лабораторной установке, полупроизводственное дубление подошвенной кожи, изготовление пробных пар обуви с подошвой из дубленой синтаном кожи и определение износостойкости. Для получения синтана использовали неочищенные суммарные фенолы бензино-керосиновой фракции сланцевой смолы, из которых была отогнана низкокипящая (до 250°) фракция. 14 *кг* сырых фенолов сульфировали 17 *кг* олеума с содержанием свободного

SO_3 — 6%. Отношение количества фенола к сульфит-целлюлозному экстракту при реакции конденсации составляло 0,32 : 1. Было получено 45 *кг* синтана с содерж. сухого вещества 60%. Дубление было проведено на кожевенной фабрике «Коммунар» в гор. Таллине в опытном барабане. При дублении была использована озоленная яловка. Начальная концентрация дубильного раствора 0,5° Bé, конечная концентрация 7,1° Bé, pH — 3,4. Отделка дубленой кожи соответствовала принятому на фабрике технологическому процессу. Рандемент по отношению к голью 71,5%. Анализ полученной кожи дал показатели, приведенные в таблице 5.

Таблица 5.

Техно-химическая характеристика дубленой кожи

Влага в %	Зола в %	Жиры в %	Голье-вое вещество в %	Вымываемые водой		Число продубки	Водопоглощаемость в %	
				орган. соедин. в %	неорган. соедин. в %		через 2 ч.	через 24 ч.
13,65	6,2	8,3	48,4	9,25	3,26	57	62	69

По внешнему виду кожа полная, с хорошо дифференцированными волокнами, но темнее, чем дубленая естественными дубителями.

Для выявления износостойкости кожи приказом Министерства местн. и сл.-хим. промышл. ЭССР была создана комиссия. Было изготовлено 5 пар обуви, причем в качестве подошвы ботинка правой ноги использовалась испытываемая кожа, а для подошвы ботинка левой ноги — подошвенная кожа из стандартной продукции кожевенной фабрики «Коммунар», которая соответствовала стандарту и была выдублена естественными и синтетическими дубителями. Пробные ботинки были выданы почтальонам Главной почтовой конторы гор. Таллина. Пробное ношение обуви проводилось в период февраля, марта, апреля и мая месяцев. Комиссия пришла к следующим выводам, отмеченным в заключительном акте от 1 июня 1951 г.:

1. подошвенная кожа, полученная дублением только синтетическими дубителями из суммарных сырых фенолов

сланцевой смолы имеет равную износостойкость с подошвенной кожей, выпускаемой к/ф. «Коммунар» в массовом производстве, дубленой естественными и синтетическими дубителями и соответствующей стандарту;

2. испытываемая кожа показывает меньшую растяжимость в мокром состоянии, чем контрольная проба кожи.

Из заключения комиссии вытекает, что синтан из фенолов сланцевой смолы может заменить естественные дубители.

Как указано выше, использованный нами при анализе дубителя гольевый порошок является не вполне стандартным, поэтому и результаты определения содержания таннидов являлись относительными и пониженными. Для выяснения содержания таннидов и дубящих свойств синтетического дубителя, Центральным научно-исследовательским институтом кожевенно-обувной промышленности (ЦНИКП) было проведено исследование двух образцов дубителя. ЦНИКП в своем отчете от 12 ноября 1951 г. отмечает, что анализ дубителя дал следующие результаты (таблица 6).

Таблица 6.

Анализ дубителя в % на абс. сухое вещество (при естественном pH)

№№ образца	Действительная влага в %	Растворимые в воде в %	Нетанниды в %	Танниды в %	Доброкачественность	pH раствора	Сухой остаток в г/л
1	29,1	100	60,1	39,9	39,9	6,8	3,9
2	27,0	100	62,4	37,6	39,9	7,0	3,9

Для определения кожевенно-технических свойств дубителя было проведено опытное дубление слабо хромированного и нехромированного голья легкой яловки в лабораторных условиях. Кроме того определили некоторые кожевенно-технические показатели — формирование, температура сваривания дубленой кожи, объемное наполнение и т. д. Результаты этих испытаний приведены в таблице 7, где указаны и соответствующие показатели других, растительных и синтетических дубителей.

Таблица 7.

Кожевенно-технологические показатели дубителей

Название дубителей	Температура сваривания кожи, °С	Формирование кожи по ЦНИКП	Объемное наполнение
Испытуемый дубитель:			
образец 1	68	125,3	277,9
„ 2	69,5	128,8	293,5
Дубовый экстракт	75	134	360
Синтаны — заменители таннидов			
Дубитель ПЛ (СССР)	74	130	321
Дубитель СПС (СССР)	80	138	330
Таниган Экстра А (импортный)	70	143	348
Вофаган В (импортный)	76	124	316
Вспомогательные синтаны			
Синтан АН (СССР)	67	66,0	126
Сульфит-целлюлозный экстракт	67	67	127

Из заключения ЦНИКП вытекает, что испытанный дубитель «по наполняющей и формирующей способности приближается к синтанам типа заменителей», хотя «по температуре сваривания очень близок к синтанам вспомогательного типа» *. Следует указать, что некоторые высококачественные синтетические дубители, как Таниган Экстра А, также имеют близкую к испытанному дубителю температуру сваривания. Сравнительно низкое содержание таннидов — 38—40% обусловлено тем, что при лабораторном получении дубителя не удалось в достаточной степени выделить неорганические соли. Нужно отметить и медленное протекание процесса дубления при полупроизводственном дублении подошвенной кожи на к/ф «Коммунар». Это по всей вероятности объясняется не соответствующим характеру синтана режимом дубления. Как показывают данные отчета ЦНИКП, дубление слабо хромированного голья протекает более быстро и полнее, чем нехромированного голья. Несомненно, оптимальный режим дубления требует еще доработки.

* Приводятся выдержки из отчета ЦНИКП.

ВЫВОДЫ

1. Проведенное исследование показало, что из суммарных фенолов как бензино-керосиновой фракции, так и фракции дизельного топлива сланцевой смолы можно получить синтетические дубители, которые могут полностью заменить естественные дубители.
2. Разработана методика и выяснены оптимальные условия получения синтетического дубителя конденсацией сульфированных суммарных фенолов сланцевой смолы с сульфит-целлюлозным экстрактом.
3. Проведено полупромышленное дубление синтанами из фенолов сланцевой смолы и определены техно-химические показатели полученной кожи и ее износостойкость по сравнению с стандартной подошвенной кожей, выдубленной естественными и синтетическими дубителями и выпускаемой предприятиями СССР.
4. Доказано, что для получения дубителя можно использовать как очищенные, так и неочищенные фенолы как низшие, так и высшие фракции фенолов сланцевой смолы.
5. Возможность использования высших фракций фенолов сланцевой смолы расширяет сырьевую базу получения дубителя и указывает на одну возможность применения высших фракций фенолов сланцевой смолы.

Литература

1. **П. С. Коноваленко, А. Н. Михайлов, Н. Ф. Пишулина, Н. Г. Медлина.** Сборник «Дубильные материалы СССР», том 4, 1936, стр. 307.
2. **Л. Я. Резник.** Сульфит-целлюлозные экстракты. 1935.
3. **Л. Поллак.** Применение сульфит-целлюлозных экстрактов. Изд. НИТО кожобувмех. 1954.
4. **Н. Н. Ворощов.** Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. Госхимиздат, 1950.
5. **А. Г. Касаткин и А. Н. Плановский.** Процессы и аппараты промышленности органического синтеза. 1939, стр. 244.
6. ОСТ 35017. НКЛП СССР.
7. ГОСТ 938—45.

Х. О. ВИЛЬБОК

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФЕНОЛОВ И ТЯЖЕЛЫХ ФРАКЦИЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ИОНООБМЕННОГО ВЕЩЕСТВА — КАТИОНИТА

При полукоксовании горючих сланцев ЭССР получается смола, богатая кислородосодержащими соединениями, главным образом фенолами. Соответствующими исследованиями ([1,2]) указана возможность использования легкокипящих фракций фенолов, выделенных при рафинации сланцевого масла, для изготовления пластмасс и синтетических дубителей. Для тяжелых фракций фенолов до настоящего времени не было рационального использования, что тормозило промышленную выработку фенолов.

Как известно, при синтезе ионообменных веществ — катионитов — исходят из фенолов, конденсируя их альдегидами; отсюда возникает вопрос об использовании фенолов и тяжелых фракций сланцевой смолы для синтеза катионита.

При выполнении экспериментальной части работы было использовано следующее сырье:

1) фенолы, выделенные из дизельной фракции сланцевой смолы,
2) узкие 5-градусные фракции фенолов дизельной фракции,
3) тяжелая смола туннельной печи, вращающейся реторты и вертикального генератора.

При выработке метода синтеза были исследованы три пути синтеза:

1. Конденсация исходного сырья с формальдегидом и сульфирование конденсированной смолы дымящей серной кислотой для введения ионоактивных сульфогрупп.

2. Сульфирование исходного сырья и конденсация полученных сульфокислот формальдегидом.

3. Сульфирование фракций фенолов или тяжелой фракции сланцевой смолы при повышенной температуре наряду с протекающими одновременно с сульфированием реакциями конденсации и полимеризации с образованием макромолекулярных сульфосоединений.

Из проведенных опытов выяснилось, что первый метод синтеза может быть применен только при использовании низкокипящих фракций фенолов.

Смола, полученная при конденсации формальдегидом, была высушена в вакууме и сульфирована с 4—6-кратным количеством дымящей серной кислоты (была использована кислота с содержанием 13,8% SO_3). В конце процесса сульфирования образуется коллоидная система — сульфогель. При обрабатывании сульфогеля водой и перемешивании получается кусковой нерастворимый продукт, причем размеры кусочков зависят от интенсивности перемешивания.

После отделения остаточной кислоты и промывки водой смолу обрабатывали термически при температуре 135—140°С, после чего сульфосмола становилась практически нерастворимой в воде.

Образовавшаяся сульфосмола была подвергнута измельчению и для определения ионообменной способности была использована фракция с размерами зерен 0,25—1,68 мм. Ионообменная способность оказалась 1500—1800 т-град/м^3 (или 3,75 — 4,50% CaO или 1,34 — 1,61 мг-экв /г) в зависимости от количества использованной при сульфировании дымящей серной кислоты. Этот метод не применим для фенолов, выкипающих выше 240°С, и тяжелого масла, т. к. образующаяся при конденсации их с формальдегидом смола обладает слишком большой вязкостью, вследствие чего затруднено и даже оказывается невозможным проведение сушки в вакууме, что требуется перед процессом сульфирования. Высушивание смолы при повышенных температурах приводит в результате дальнейших реакций конденсации к образованию резита, сульфирование которого в техническом процессе является трудно осуществимой операцией.

Второй путь синтеза — предварительное сульфирование с последующей конденсацией сульфокислот формальдегидом оказался, согласно результатам опытов, непригодным.

Как известно, в молекуле фенола имеется три атома водорода в орто- и паро-положении, могущих замещаться

при реакции конденсации. Фенолы сланцевой смолы являются алкилированными фенолами, в молекулах которых содержится относительно меньше могущих замещаться атомов водорода.

Чтобы получить ионообменную смолу высокой ионообменной способности надо сульфирование проводить при большом избытке дымящей серной кислоты и при высокой температуре.

При этих условиях замещаемые атомы водорода в молекуле фенолов замещаются сульфогруппами, и поэтому реакция конденсации с формальдегидом с образованием трехмерных макромолекул не может произойти.

На третью возможность синтеза автора работы навело то обстоятельство, что фенолы при повышенных температурах конденсируются и полимеризуются между собой, причем эти процессы протекают быстрее в присутствии серной кислоты, как реактива с сильным окислительным и конденсирующим действием, одновременно происходит и введение ионоактивных сульфогрупп.

Проведенные предварительные опыты показали возможность применения этого метода синтеза.

Для выработки метода синтеза была проведена серия опытов, исходя из широкой фракции фенолов, выделенных из дизельной фракции смолы туннельной печи, а также исходя из узких 5-градусных фракций дизельных фенолов и из тяжелых смол туннельной печи, вращающейся реторты и вертикального генератора. В этих опытах варьировалась начальная температура сульфирования и количество дымящей серной кислоты. Была определена оптимальная температура термической обработки для уменьшения гидрофильных свойств сульфосмолы и превращения ее в нерастворимую форму. Было исследовано влияние обработки сульфогеля формалина на химические и механические свойства получаемого катионита.

В результате опытов была разработана следующая методика синтеза:

Сульфирование фенолов сланцевой смолы или тяжелой смолы дымящей серной кислотой до образования коллоидной системы; обработка коллоидной системы водой, содержащей формальдегид; удаление остаточной кислоты и частичное промывание; термическая обработка; измельчение; просеивание; промывание водой для полного удаления серной кислоты и высушивание.

Выход сухого катионита составляет 122—125% от количества исходной тяжелой смолы или фенольной фракции; увеличение веса происходит за счет внедрения сульфогрупп.

Для уточнения отдельных этапов хода синтеза и определения свойств получаемого катионита были проведены опыты, результаты которых можно обобщить следующим образом:

При сульфировании фракций фенолов или тяжелой смолы дымящей серной кислотой образуется коллоидная система — сульфогель. Для образования коллоидной системы характерно, что вязкость образовавшейся системы остается при остывании такой же, какой она была при температуре образования (110—180°С, в зависимости от исходного вещества).

Для того, чтобы образовалась коллоидная система необходимо для сульфирования взять не менее четырехкратного весового количества дымящей серной кислоты. При использовании меньшего количества дымящей серной кислоты при сульфировании коллоидной системы не получается, вместо того, в результате сопровождающих процесс сульфирования реакций конденсации-полимеризации, образуется в конце процесса сульфирования система, обладающая большей вязкостью, которая при охлаждении превращается в твердую хрупкую массу. Это указывает на образование макромолекул с линейной цепью. При обработке водой для удаления избыточной серной кислоты, что проводится при повышенной температуре, когда масса сохраняет еще текучесть, образуется хотя и не растворимый в воде, но зато мелкий, пылеобразный продукт.

В опытах, где сульфирование проводилось с 4—6-кратным количеством дымящей серной кислоты, к концу процесса сульфирования образовывалась коллоидная система, что указывает на образование трехмерных макромолекул. Образование трехмерных макромолекул при конденсации альдегидами объясняется образованием поперечных связей — CH_2 — между линейными макромолекулами. Так как в данном случае формальдегид не был использован, то здесь нужно предположить образование поперечных связей другого характера.

Содержание серы в катионите сланцевого сырья оказалось в пределах 9—11%. Определение по величине ионообменной способности содержания серы ионоактивных

сульфогрупп в катионите составляет 40—45% от общего содержания серы; отсюда можно заключить, что при синтезе произошло также образование сульфонов, с помощью SO_2 групп которых и происходит, вероятно, связывание линейных молекул в трехмерные макромолекулы и образуется коллоидная система — сульфогель.

Температура, при которой добавляется дымящая серная кислота для сульфирования, должна быть, в случае если в качестве исходного материала используется тяжелая смола, 78—80°С, а в случае фенолов 100—120°С. При более высокой начальной температуре сульфирования идут процессы конденсации и полимеризации с образованием макромолекул с линейной цепью, которые сообщают системе высокую вязкость уже до прибывания всего количества кислоты для сульфирования, вследствие чего перемешивание и дальнейшее сульфирование оказывается невозможным.

При обработке сульфогеля водой, содержащей формалин (10 объемов воды +1 объем 36%-го раствора формальдегида), для удаления остаточной серной кислоты, образуется катионит с большей механической прочностью и меньшей растворимостью в растворах электролитов по сравнению с катионитом, полученным обработкой сульфогеля только водой. Отсюда вытекает, что формальдегид действует на неполностью конденсированные вещества конденсирующим образом, увеличивая число поперечных связей в макромолекулах и таким образом уменьшая растворимость катионита.

Термическая обработка катионита, для уменьшения его гидрофильных свойств и растворимости в воде, должна происходить при температуре 150—155°С.

При более высоких температурах получается катионит хотя и с повышенным объемным весом и пониженным коэффициентом набухания, но имеющий меньшую ионообменную способность. Проведенные же определения серы показали, что содержание серы в катионитах не уменьшается значительно с повышением температуры термической обработки.

Таким образом нет оснований предполагать, что происходит уменьшение количества ионоактивных сульфогрупп. Из понижения ионообменной способности следует заключить, что синтезированный катионит должен иметь гетерокапиллярную структуру, при которой в случае повышен-

ной температуры термической обработки часть капилляров уменьшается в диаметре ниже диаметра гидратизированных ионов, и в них не могут больше идти реакции ионного обмена. Капиллярная структура катионита доказывается также малой зависимостью ионообменной способности от степени дисперсности. Опытные данные о синтезе катионитов приведены в таблице 1.

Наилучшим сырьем для синтеза катионита являются высококипящие фракции фенолов. В этом случае температура сульфирования будет ниже, продолжительность процесса меньше, и катионит получается с большим насыпным весом по сравнению с катионитом, изготовленным на основе более низкокипящих фенолов.

Пригодна-ли тяжелая сланцевая смола в целом для синтеза катионита или содержащиеся в ней т. н. «нейтральные» соединения будут балластом? Для выяснения этого вопроса тяжелое масло туннельной смолы было разделено на две части: на часть, растворяющуюся в 10%-ном растворе щелочи, и на не растворяющуюся в щелочи, т. н. «нейтральную» часть. Для этого тяжелое масло было разбавлено в бензоле для понижения вязкости и для лучшего разделения слоев при обработке щелочи. Растворимая в щелочи часть составила 38% и «нейтральная» 61,8%, потери 0,2%. Проведенные опыты показали, что нет существенного различия в свойствах катионитов, полученных из фенольной и «нейтральной» части тяжелого масла. Отсюда вытекает, что тяжелое масло можно полностью использовать для синтеза катионита.

Для определения химической устойчивости-растворимости катионита, синтезированного из тяжелого масла и фенолов, Н-катионит обрабатывался раствором гидроокиси натрия при различных pH. Опыты проводились следующим образом: брали по 2 грамма воздушно-сухого Н-катионита в мерные колбы 200 мл и наполняли раствором NaOH с возрастающей концентрацией. Через некоторые промежутки времени колбы взбалтывали.

По истечении пяти месяцев была определена pH растворов и восстановительная способность по $KMnO_4$. Аналогичный опыт был проведен и с сульфоуглем, который применяется в промышленности.

На следующем графике (см. рис. 1) показан расход 0,1 н. $KMnO_4$ в мл на один грамм катионита.

Таблица 1.

Опытные данные о синтезе катионитов из фенолов и тяжелой смолы

Исходное сырье	Соотношение весовых колич. сырья и олеума	Конечная температура сульфирования, °С	Длительность сульфирования	Кол-во выдел. SO_2 в г-экв. на 100 г исходного сырья	Температура термической обработки	Отношение насыпного веса в разбухшем состоянии к весу сухого катионита	Ионообменная способность т-град/тонн	Ионообменная способность т-град/м³	Коэффициент разбухания	Содерж. серы в % в сухом катионите	Примечание об обработке раствором формалина
Фенолы, выделенные из дизельной фракции	1 : 4	137	3 ч. 30 м.	2,08	155—160	0,371	4710	1740	1,80	7,87	необработано
					155—160	0,455	3250	1480	1,52	7,86	обработано
„	1 : 6	134	3 ч. 20 м.	2,35	130—140	0,386	4340	1675	1,83	8,77	обработано
					165—170	0,424	4000	1700	1,67	8,50	обработано
„	1 : 8	140	3 ч. 20 м.	2,62	150—155	0,452	4440	2010	1,54	9,95	обработано
					170—175	0,497	2420	1200	1,45	8,97	обработано
фракция фенолов 210—215°С	1 : 6	182	5 ч. 10 м.	3,13	160—165	0,275	5450	1500	1,69	11,81	обработано
					185—192	0,306	6430	1970	2,09	11,87	необработано
фракция фенолов 240—245°С	1 : 6	148	4 ч. 5 м.	2,87	145—150	0,435	4160	1810	1,38	9,93	обработано
					155—160	0,457	3440	1570	1,32	9,87	обработано
фракция фенолов 265—270°С	1 : 6	140	2 ч. 55 м.	2,82	135—140	0.357	6200	2220	1,59	9,55	необработано
					165—168	0,417	4900	2040	1,47	9,47	необработано
тяжелая смола туннельной печи	1 : 6	117	2 ч. 25 м.	2,38	165—170	0,332	4930	1640	1,59	8,83	необработано
тяжелая смола туннельной печи, «нейтральная» часть	1 : 6	122	2 ч. 18 м.	2,47	150—155	0,346	5100	1760	1,57	10,35	обработано
тяжелая смола туннельной печи кислотная часть	1 : 6	122	2 ч. 23 м.	2,18	150—155	0,348	4700	1650	1,56	9,64	необработано

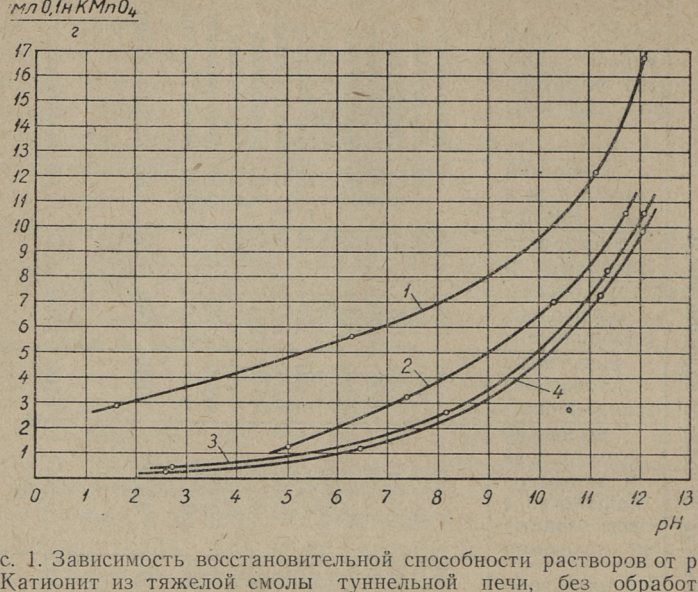


Рис. 1. Зависимость восстановительной способности растворов от pH. 1. Катионит из тяжелой смолы туннельной печи, без обработки сульфогеля формалином. 2. Сульфоуголь промышленный. 3. Катионит из тяжелой смолы туннельной печи, сульфогель обработан формалином. 4. Катионит из фенолов фракции 260—265°С, сульфогель обработан формалином.

Как видно из графика, существенное повышение растворимости начинается при $pH > 9$. Для определения растворимости были взяты самые жесткие условия, так как при обменной реакции со щелочью:

$$R - H + Na^+ + OH' \rightleftarrows R - Na + H_2O.$$

получается в качестве слабо диссоциирующего вещества вода, таким образом в растворе в результате обменной реакции не остается ионов, осмотическое давление которых действовало бы напротив диффузии ионов, находящихся в ионной сфере около поверхности зерна катионита. Это и является причиной большей растворимости при данном значении pH. На практике при катионировании в большинстве случаев растворимость должна быть меньше, чем в произведенных опытах, так как образующийся при обменной реакции электролит, соль или кислота влияют понижающе на растворимость катионита.

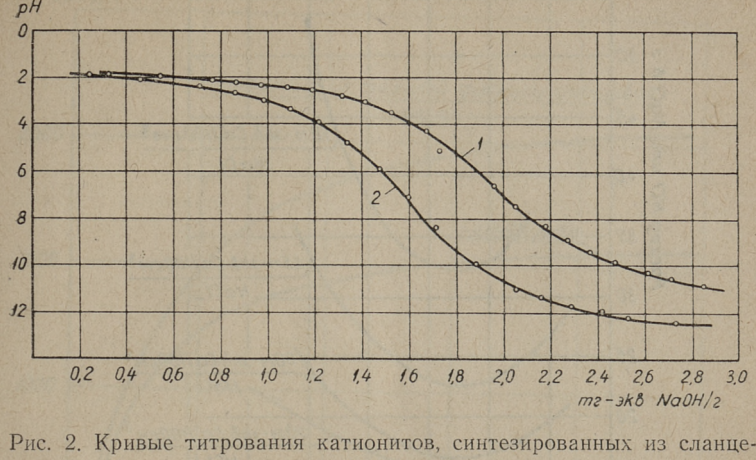


Рис. 2. Кривые титрования катионитов, синтезированных из сланцевого сырья.

1. Кривая титрования катионита, синтезированного из тяжелой генераторной смолы; ионообменная способность 1,364 мг-экв/г, содержание серы 9,55%. 2. Кривая титрования катионита, синтезированного из узкой фракции 245—250° фенолов дизельной фракции туннельной смолы; ионнообменная способность 1,228 мг-экв/г, содержание серы 9,87%.

Характер ионоактивной группы или наличие нескольких ионоактивных групп в катионите определялись потенциометрическим титрованием. Результаты титрования показаны на следующей кривой (см. рис. 2).

Согласно результатам потенциометрического титрования, приведенным на графике, катиониты, синтезированные на базе фенолов и на базе тяжелой смолы, должны содержать в ядре сульфогруппу с сильными кислотными свойствами, так как начало нейтрализации находится в пределах значений pH от 2 до 3.

По литературным данным ([3]) нейтрализация сульфогрупп в боковой цепи происходит при значении pH от 4 до 5, начало нейтрализации карбоксильной группы при pH = 6, а ионная активность гидроксильной группы соответствует значениям pH больше 7. Так как кривые титрования понижаются постепенно и плавно и не имеют резких переходов, то отсюда следует заключить о наличии нескольких ионоактивных групп различной активности в катионите, синтезированном из сланцевого сырья, о наличии сульфогрупп в ядре и в боковой цепи, а также на-

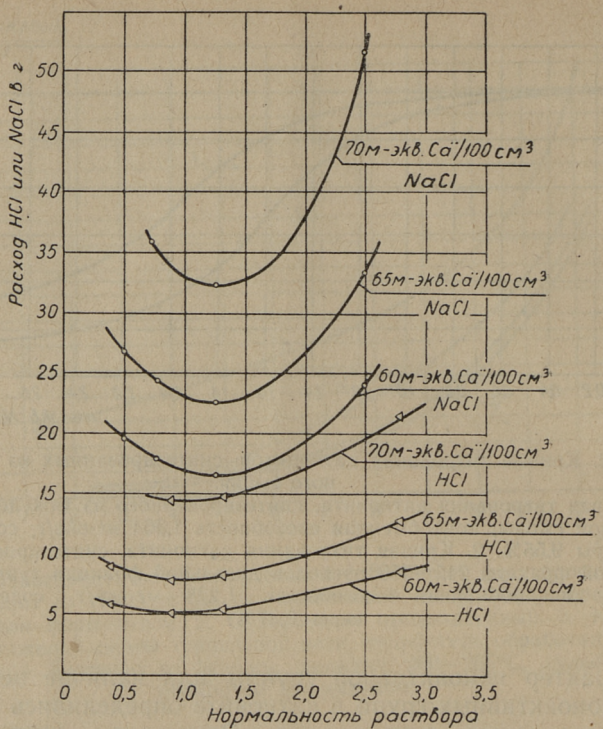


Рис. 3. Зависимость расхода используемых для регенерации NaCl и HCl от концентрации регенерирующих растворов.

личии карбоксильных и фенольных гидроксильных групп. О наличии сульфогрупп в боковой цепи можно заключить из того, что нет резких переходов в кривых титрования при нейтрализации сульфогрупп в ядре и последующей нейтрализации карбоксильной группы в интервале значений pH от 3 до 6.

Величины ионообменной способности, которые были определены динамическим методом при помощи раствора хлористого кальция с жесткостью 32,0 миллиэквивалента, соответствуют первой, почти прямой части кривых титрования, т. е. реакции ионоактивных сульфогрупп. Из кривых потенциометрического титрования можно заключить о меньшей ионообменной способности катионита, синтезированного из узкой фракции фенолов, по сравнению с

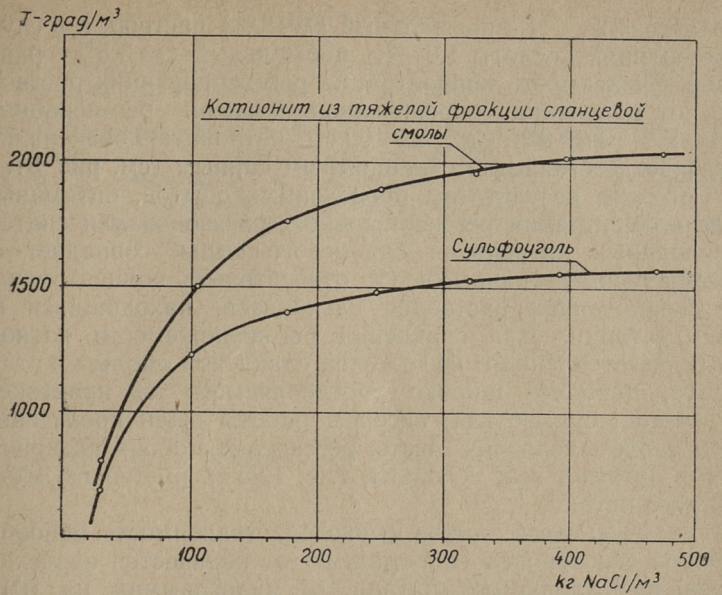


Рис. 4. Изменение величины ионообменной способности сульфоугля и катионита, синтезированного из тяжелой сланцевой смолы, в зависимости от количества использованного для регенерации хлористого натрия в виде 1,25 н. раствора.

ионообменной способностью катионита, синтезированного из сланцевой тяжелой смолы. Это в действительности объясняется не различием исходного сырья, а различием условий синтеза. При синтезе катионита из фенолов сульфогель обрабатывали формалином до термической обработки, в то время как в случае синтеза катионита из тяжелой смолы обработку формалином не производили. Замедленное понижение кривой титрования в интервале pH от 8 до 12 в случае катионита, синтезированного из тяжелой генераторной смолы, обусловлено растворимостью этого катионита в щелочной среде.

Важным фактором при рассмотрении экономической эффективности использования катионитов является их регенерируемость. При определении оптимальных концентраций регенерирующих растворов для катионитов, синтезированных из сланцевого сырья, оказалось, что оптимальной концентрацией раствора хлористого натрия

является 1,2 — 1,3 нормальный (7—8%) раствор, а в случае соляной кислоты 1,0—1,1 нормальный ($\approx 3{,}5\%$) раствор. Зависимость концентрации регенерирующих растворов от получения определенной степени регенерации, 60—65—70 мг-экв. Ca** на 100 $см^3$ катионита, показана на графике, составленном по опытным данным (см. рис. 3).

Согласно результатам проведенных опытов, оптимальная концентрация регенерирующих растворов для синтезированных катионитов сланцевого сырья совпадает с литературными данными ([4]) относительно концентрации регенерирующих растворов катионитов, находящихся в эксплуатации. Для сравнения регенерируемости катионита, изготовленного из тяжелой сланцевой смолы и катионита, наиболее широко употребляемого на практике, а именно, сульфоугля, автором работы были проведены при равных условиях опыты регенерации обоих катионитов в оптимальных условиях, т. е. 1,25 н. раствором хлористого натрия.

Из результатов опытов вычислена зависимость ионообменной способности (в т-град/$м^3$) от количества израсходованного хлористого натрия (в килограммах на $м^3$), которая изображена на следующем графике (см. рис. 4).

Ориентировочная экономическая калькуляция показывает, что использование фильтров, работающих с катионитами из сланцевой смолы и фенолов оказывается экономически более выгодным, чем использование фильтров, работающих на сульфоугле, несмотря на более высокую себестоимость первых (в особенности в случае использования фенолов, как исходного сырья). Эта экономичность обусловлена более высокой ионообменной способностью предлагаемых катионитов.

ВЫВОДЫ

1. В настоящей работе выработан синтез катионитов из фенолов и тяжелой смолы сланца.
2. Наилучшим сырьем для синтеза катионита являются именно высококипящие фракции фенолов. В этом случае температура слуьфирования будет ниже, продолжительность процесса меньше, и катионит получается с большим насыпным весом по сравнению с катионитом, изготовленным на основе более низкокипящих фенолов.
3. Результаты работы доказывают возможность использования всей фракции тяжелой смолы для синтеза катионита.

ЛИТЕРАТУРА

1. **К. Веске.** Исследование возможностей использования сланцевых фенолов для изготовления пластмасс. Канд. диссертация, Таллинский политехнический институт, 1948 г.
2. **Х. Раудсепп** и **К. Каск.** Синтетические дубители из фенолов сланцевой смолы. См. этот сборник стр. 55—68.
3. **И. Э. Апельзин, В. А. Клячко, Ю. Ю. Лурье, А. С. Смирнов.** Иониты и их применение. Стандартгиз 1949 г.
4. **Ф. Г. Прохоров** и **Т. А. Курская.** Известия ВТИ за 1949 г., XII.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Х. Т. Раудсепп, А. С. Фомина, Б. К. Торпан и Х. К. Норман. **Техно-химическая характеристика кукерского сланца западного крыла Эстонского сланцевого бассейна** 3

Б. К. Торпан. **О химическом и минералогическом составе пластов и пропластов кукерсита** 22

А. Я. Аарна. **Изотермическое разложение прибалтийского горючего сланца** 32

О. Г. Эйзен. **О возможностях определения непредельных соединений в сланцевой смоле** 45

Х. Т. Раудсепп и К. А. Каск. **Синтетические дубители из фенолов сланцевой смолы** 55

Х. О. Вильбок. **Исследование возможностей использования фенолов и тяжелых фракций сланцевой смолы для синтеза ионообменного вещества — катионита** 69

Редактор А. Аарна.

Технический редактор
Э. Плакс.

Корректор Н. Круглова.

Сдано в набор 29 VI 1954. Подписано к печати 12 X 1954. Тираж 800. Формат бумаги 54×84 1/16. Печатных листов 5,25. По формату 60×92 печатных листов 4,31. Учетно-издательских листов 3,88. МВ-18176.
Типография «Юхисэлу», Таллин, ул. Пикк 40/42. Заказ № 2231.

Цена 2 руб. 75 коп.

ENSV Teaduste Akadeemia
Keskraamatukogu