



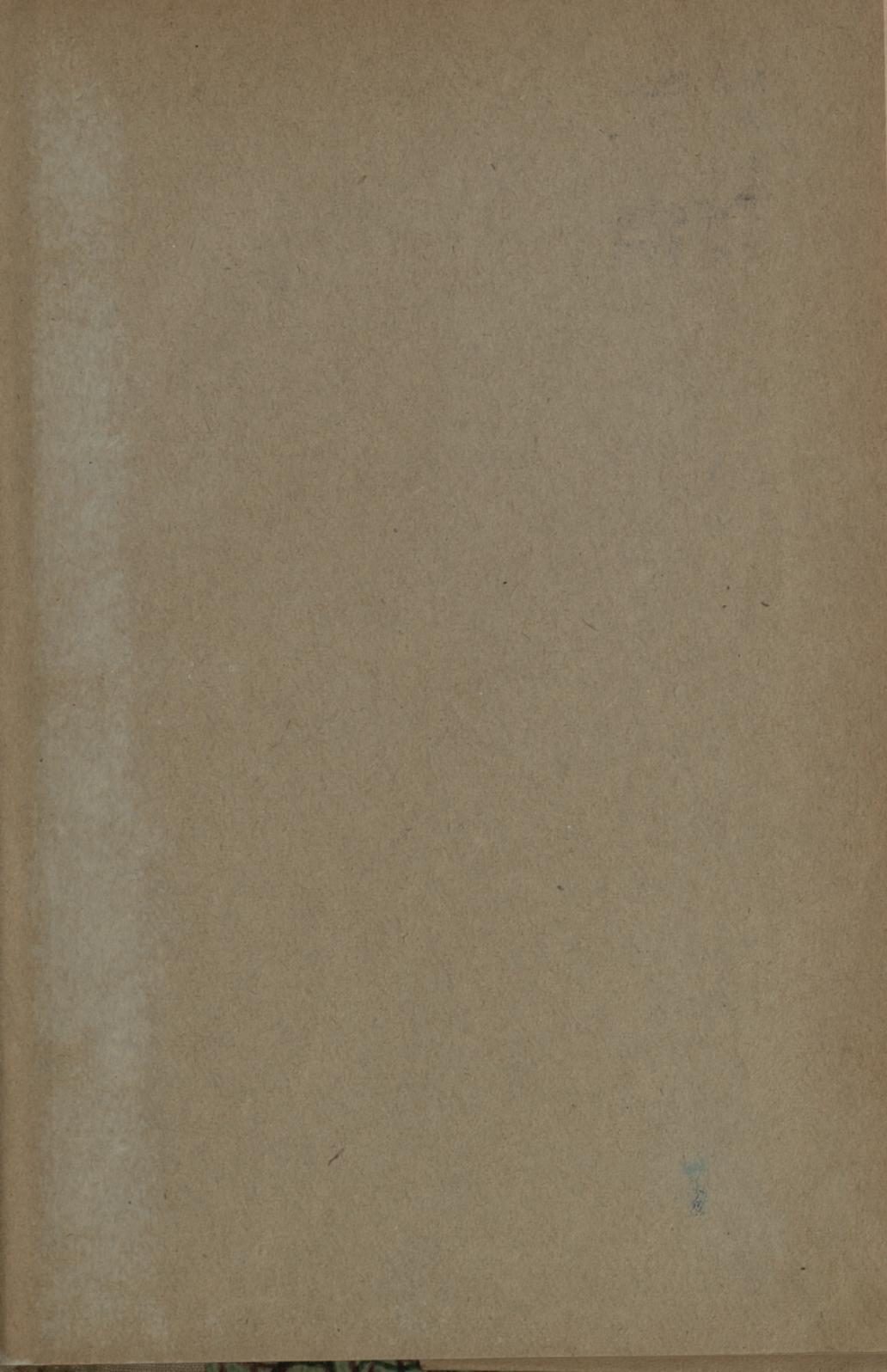
P15302

P14732

P14905

P15636

P14903



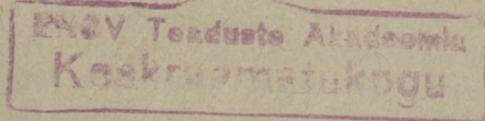
Х. РАУДСЕПП

КАНД. ХИМ. НАУК

Ер 6.7

О МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ
МАССЫ ПРИБАЛТИЙСКИХ СЛАНЦЕВ

P 15302



ЭСТОНСКОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТАЛЛИН, 1953

1. ОБ ОШИБКАХ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ СЛАНЦА ПО ДАННЫМ ЗОЛЫ И УГЛЕКИСЛОТЫ КАРБОНАТОВ

Среди других видов топлива горючие сланцы приобретают в последнее время все большее и большее значение. Наша страна имеет громадные запасы горючих сланцев, поэтому понятно то внимание, которое Коммунистическая партия и Советское правительство уделяют всем проблемам, связанным с горючими сланцами. В период послевоенной пятилетки сланцевая промышленность достигла невиданного подъема. На базе горючих сланцев возникло гигантское производство бытового газа. Растет с каждым днем использование сланцев как энергетического топлива.

Понятно, что параллельно с усовершенствованием методов использования сланца повышаются и наши требования к методам анализа сланца. Анализ сланца должен дать ответ на все вопросы, которые возникают как при термической переработке сланца на бытовой газ и жидкое топливо, так и при использовании его в качестве энергетического топлива. С этих точек зрения анализ должен характеризовать сланец по следующим качественным показателям: 1) по содержанию влаги; 2) по содержанию органической массы; 3) по содержанию условной горючей массы; 4) по выходу смолы; 5) по выходу летучих и 6) по теплотворной способности. Выявление этих качеств сланца должно быть произведено возможно простыми методами анализа и с возможно меньшим количеством определений. Для определения этих качественных показателей стандартизованы методы анализа ГОСТами 2962-45, 3168-46, 6379-52, 6381-52, 6383-52, 6389-52. Однако нужно указать, что методы анализа, предусмотренные ГОСТами, не гарантируют точности во всех случаях определения качества сланца и именно главного качества — содержания органической массы.

Вопрос анализа сланцев и именно вопрос об определении органической массы в них не нов. Разработан целый ряд различных методов определения органической массы, но полностью этот вопрос еще не разрешен. Известно, что применяемые в настоящее время методы анализа сланцев не дают точного содержания органической массы в них, допускают погрешности в пределах 1—2%.

А ошибка в пределах 1—2% означает, что мы делаем при анализе рядового сланца, содержащего примерно 35% органической массы, ошибку в определении органической массы в пределах 3—6%. Такую ошибку нельзя допускать и при разрешении различных вопросов переработки сланцев, обогащения, при проектировочных работах, при балансовых расчетах и т. д. Особенно значительными становятся ошибки при анализе породных прослоек и отходов обогащения, содержащих незначительное количество органической массы. В этих случаях ошибки в определениях органической массы могут достигать до 50—80% в пересчете на органическую массу сланцев.

Научно-исследовательские работы по характеристике горючих сланцев различных рудников Эстонской ССР, проведенные в Таллинском политехническом институте в период 1946—1949 гг., дают нам обширный материал для критики методов определения качества сланца.

ГОСТ 2962-45 не дает точных указаний для определения органической массы или условной горючей массы. В нем даны только методы определения влаги, золы, углекислоты карбонатов, выхода летучих и теплотворной способности. Но в разделе формул для пересчета и вычислений в ГОСТ 2962-45, ГОСТ 6389-52 горючую массу принимают за $100 - W^a - A^a - CO_2^a$ карб.

Этой же формулой вычисления органической массы пользуются и предприятия по переработке горючих сланцев при вычислении % выходов продуктов переработки, при составлении балансов и т. д.

Известно, что при озолении пробы топлива протекает ряд реакций, вследствие чего вес золы не равен весу минеральной части сланца. Главнейшими из этих реакций при озолении прибалтийских сланцев являются разложение углекислых солей кальция, сгорание колчедана в окись железа и в ангидрид серной кислоты, который

соединяется с окисью кальция, и выделение конституционной воды силикатов.

При определении минеральной углекислоты в пробах топлива учитывается убыль веса золы вследствие разложения углекислого кальция при озолении, между тем как изменения в весе других компонентов в результате названных реакций не определяются. Поэтому при озолении пробы топлива увеличивается, с одной стороны, количество золы вследствие сгорания колчедана в окись железа и образования гипса, с другой стороны, уменьшается количество золы по сравнению с минеральной частью, ввиду улетучивания конституционной воды силикатов.

Происходит в некоторой степени компенсация ошибок. В действительности же, учитывая содержание колчедана и глинистых компонентов в пластах и в породных прослойках сланца прибалтийского бассейна, полной компенсации ошибок никогда не наблюдается. Количество золы и углекислоты в рядовых сортах топлива увеличено на 1—1,5%, что может привести к ошибке в определении органической массы до 3—5%. В пробах же породных прослоек и отходов обогащения увеличение аналитической минеральной части и уменьшение органической части могут дойти до 5—6%, что может привести к ошибке в 50—80%, считая на органическую массу. Наглядную картину этих ошибок дает нам приведенное в таблице № 1 сравнение содержания «аналитической минеральной части», т. е. $A + CO_2$ карб. и выходов полукокса, образующегося при полукоксовании этих же проб в алюминиевой реторте по ГОСТ 3168-46 (Л. 1).

Сравнивая данные $A^c + CO_2^c$ с выходами полукокса, образовавшегося при полукоксовании, можно отметить, что количество $A^c + CO_2^c$ во многих случаях превышает количество полукокса. Приведенные в таблице данные наглядно доказывают ошибочность определения минеральной части по сумме золы и углекислоты, так как количество полукокса всегда должно быть больше количества минеральной части сланца, ибо полукоккс содержит всю минеральную часть и образовавшийся при разложении керогена полукоккс — органический полукоккс; кроме того, при полукоксовании могла улетучиться часть конституционной воды силикатов. Приведенные

Таблица № 1

Количество $A^c + CO_2^c$ (карб.) и выходы полукокса, образовавшегося при полукоксовании проб породных прослоек и продуктов обогащения сланца рудника Кютте-Йюд в % в пересчете на сухой сланец:

Название пробы	$A^c + CO_2^c$ в %	Выход полукокса в %	Выход полукокса — $(A^c + CO_2^c)$ в %
Битуминозная глина между слоями А и В	78,6	77,9	—0,7
Породная прослойка В/С . . .	92,9	92,5	—0,3
" " D/E	90,7	90,1	—0,6
" " E/F (чертова кожа)	77,1	77,0	—0,1
Порода из пласта В	94,0	92,8	—1,2
" " С	92,0	91,9	—0,9
" " D	92,8	92,9	+0,1
" " E	91,2	90,3	+0,1
" " F	92,2	92,1	—0,1
" " E/F	95,3	92,9	—2,4

данные доказывают, что ошибка в определении количества органической части сланца не постоянная, а меняется в зависимости от состава анализируемой пробы и весьма значительна при анализе прослоек и продуктов обогащения. Эти данные доказывают, что вышеприведенный метод определения минеральной массы и органической массы не допустим при анализе прослоек и продуктов обогащения.

Но и нормальные пробы пластов сланца дают при полукоксовании уменьшенные количества органического полукокса в пересчете на органическую массу, что указывает на то, что определение органической массы по ГОСТ 2962-45, ГОСТ 6389-52 является ошибочным.

В таблице № 2 приведены данные анализа пластово-дифференциальных проб сланца рудника Кютте-Йюд (Л. 1).

Таблица № 2

Количество $A^c + CO_2^c$ карб. и выходы органического полукокка, образовавшегося при полукоксовании дифференциальных проб сланца рудника Кютте-Июд в % в пересчете на сухой сланец:

Наименование пробы	$A^c + CO_2^c$ в %	Полу- кокк в %	Выход органи- полукокка в %	Выход органиче- ского полукокка на органическую массу в %
Пласт А	57,9	63,7	5,8	13,7
» В	67,4	69,7	2,3	7,1
» С	75,1	78,2	3,1	12,5
» D	73,4	77,4	4,0	15,0
» E	62,8	64,6	1,8	4,8
» F	78,2	79,9	1,7	7,8
» G	66,1	69,4	3,3	9,7
Обогащ. сланец . . .	8,0	25,7	17,7	19,2

Из результатов анализа вытекает, что выходы органического полукокка при полукоксовании в алюминиевой реторте в пересчете на органическую массу колеблются в широких пределах, от 4,8 до 19,2%. Нужно считать, что причиной пониженных выходов органического полукокка являются неточности в определении органической массы в сланце, а не различие в составе керогена отдельных пластов.

Колебания в выходах органического полукокка наблюдаются и при анализе средних проб эксплуатационного пласта. В таблице № 3 приведены данные анализа проб, полученных отсеиванием одной общей пробы эксплуатационного пласта на классы по крупности кусков, как это делается для получения технологического сланца для сланцеперегонных заводов (Л. 2).

Из таблицы № 3 видно, что выходы органического полукокка в пересчете на органическую массу колеблются в пределах от 1,9 до 12,0%, причем выход органического полукокка в пробах кусков сланца размером от 38 до 15 мм на много ниже среднего выхода органического полукокка сланца других классов.

Причины малого выхода органического полукокка, особенно в пробах размером кусков от 38 до 15 мм, становятся ясными, если сравнить среднее содержание

Таблица № 3

Выходы органического полукокса при полукоксовании в алюминиевой реторте в пересчете на органическую массу проб сланца различных классов по крупности кусков эксплуатационного пласта рудника Кивийли:

Название общей пробы	Выход органического полукокса в пересчете на органическую массу в % %				
	Размеры кусков сланца в мм				
	выше 100	100—60	60—38	38—15	15—0
2-Э	8,4	10,7	9,7	3,0	4,3
3-Э	10,4	9,3	9,8	2,6	5,1
4-Э	8,3	10,9	10,5	4,8	5,7
5-Э	12,0	8,8	9,4	1,9	7,4

карбонатов в неорганической части вышеприведенных проб.

В таблице № 4 приведено среднее содержание карбонатной и некарбонатной части минерального вещества в вышеназванных пробах эксплуатационного пласта (Л. 2).

Таблица № 4

Среднее содержание карбонатной и некарбонатной части минерального вещества в отдельных классах крупности кусков проб эксплуатационного пласта 2-Э, 3-Э, 4-Э, 5-Э рудника Кивийли в пересчете на сухой сланец:

Размер кусков в мм	$A^c + CO_2^c$	CO_2^c	Карбонаты в пересчете на $CaCO_3$ в % %	Отношение карбонатов к некарбонатной части
выше 100	54,7	14,25	32,4	1,46
100—60	58,6	14,7	33,5	1,27
60—38	59,9	14,9	33,8	1,30
38—15	73,6	22,5	51,0	2,25
15—0	71,6	18,5	42,2	1,44

Из вышеприведенной таблицы № 4 видно, что отношение карбонатов к некарбонатной части неорганического вещества сланца в первых трех и в последнем

классах колеблется в пределах от 1,30 до 1,46, для класса же 38—15 мм оно составляет 2,25. Минеральная часть класса 38—15 мм содержит силикатов меньше, чем минеральная часть других классов, поэтому и компенсирование ошибок в определении минеральной части класса 38—15 мм не одинаково по сравнению с другими классами. Это еще раз доказывает, что во-первых определение органической части по данным выходов золы и углекислоты карбонатов не дает приемлемых результатов и, во-вторых, погрешности в определении органической массы в товарных сортах не одинаковы и не пропорциональны к содержанию минеральной части.

Важно знать, какого порядка эти погрешности в определении органической части в пробах рядового и товарного сланца и в дифференциальных пробах. Мы не будем приводить сравнительных данных по содержанию органической массы, определенных другими методами анализа, которые предусматривают некоторые поправки на неорганическую массу. Применяя эти методы обыкновенно делаются некоторые допущения, которые более или менее правдоподобны. В таблице № 5 приведены данные, полученные при определении минеральной части по сумме золы и углекислоты карбонатов, и данные суммы анионов и катионов минеральной части сланца. В таблице № 5 приведены данные анализа как пластово-промышленных проб (Л. 2), так и некоторых пластово-дифференциальных проб рудника Кютте-Йюд (Л. 1), (Л. 3).

Как видно из приведенных данных, разница в количествах минеральной части, вычисленных по золе и CO_2 и по химическому анализу пластово-промышленных проб составляет 2,0—2,3% в пересчете на сухой сланец или 5,7—6,4% на органическую часть. Это показывает, что возможные ошибки в определении органической массы заслуживают серьезного внимания при средних товарных сортах сланца. Данные анализа дифференциальных проб показывают возможные ошибки до 33% в пересчете на органическую массу. В приведенной таблице при вычислении количества минеральной части сланца не учтена вода силикатов. Из этого следует, что найденная разница в количестве минеральной части характеризует максимальную возможную ошибку. Учитывая количество

Таблица № 5

Содержание минеральной массы сланца по сумме золы и углекислоты карбонатов и по сумме анионов и катионов минерального вещества сланца:

Название пробы	$\text{A}^{\text{c}} + \text{CO}_2^{\text{c}}$ в % %	Сумма анионов и катионов в % %	Разность в % %	Разность в % % на органич. массу
Пластово-пром. пробы				
рудн. Кивиыли	70,6	68,4	2,2	7,5
„ Кютте-Йыуд	65,9	63,9	2,0	5,7
„ Убья	68,8	66,8	2,0	6,4
„ Кохтла	62,3	60,0	2,3	6,1
Пластво-диференц. пробы рудника Кютте-Йыуд				
Пласт А	57,9	55,3	2,6	6,2
„ С	75,1	73,2	1,9	7,6
„ D/E	90,7	87,6	3,1	33,4
„ E	62,8	59,2	3,6	9,7
„ E/F	77,1	72,8	4,3	18,6
„ G	78,2	76,1	2,1	9,6

гидросиликатов, содержащих конституционную воду, которое по данным анализа минеральной части сланца (Л. 3) не составляет более 25—30% из общего количества силикатов, можно сделать вывод, что ошибка в определении минеральной части сланца может доходить до 1—1,5% в товарных сортах сланца, что составляет 3—5% на органическую массу.

Из приведенных данных вытекает, что:

1) определение органической массы горючего сланца по данным суммы золы и углекислоты карбонатов недопустимо не только при некоторых многозольных пластово-дифференциальных пробах, но и при товарных сортах сланца;

2) ошибки в определениях органической массы по данным суммы золы и углекислоты карбонатов не пропорциональны содержанию органической или неорганической массы и поэтому не компенсируются введением эмпирических коэффициентов и поправок, как, например, это практикуется в некоторых лабораториях сланцевой промышленности прибалтийского бассейна.

2. О НОВОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ ПРИБАЛТИЙСКИХ СЛАНЦЕВ

При выборе методов определения органической массы, которые могли бы найти широкое распространение, мы должны выдвинуть следующие требования:

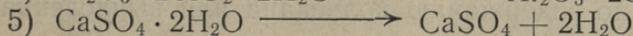
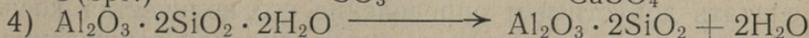
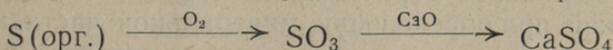
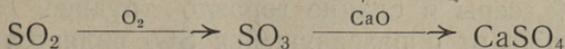
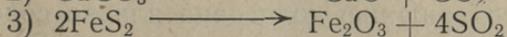
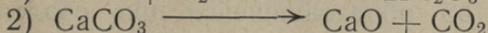
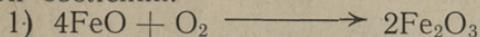
1. Методы анализа должны гарантировать точность определения органической массы в пределах 0,2% во всех случаях, как при анализе товарного сланца, так и отходов обогащения и породных прослоек.

2. Методы анализа должны давать хорошо совпадающие результаты также в руках не особенно опытных аналитиков и не должны быть трудоемкими.

Как мы видели, методы определения органической массы по ГОСТ 2962-45, т. е. по сумме золы и углекислоты, не удовлетворяют уже первому требованию.

Не удовлетворяют нас и другие методы анализа, которые находили применение в сланцевой промышленности до введения ГОСТ 2962-45. Уменьшение суммы золы и CO_2 эмпирически на 0,4% или на 1,0%, как это практиковалось на некоторых сланцеперегонных заводах, не может всегда компенсировать ошибок. Метод обработки пробы сланца до озоления соляной кислотой и определения в отдельных навесках колчедана и гидросиликатов не нашел широкого применения из-за трудоемкости, для анализа требуется более трех дней. Вычисление поправки на количество минеральной части по среднему содержанию колчедана (Л. 4) не допустимо на основании вышеприведенного материала как при анализе многозольных дифференциальных проб, так и при анализе некоторых проб рядового товарного сланца.

Вопросами химизма процесса озоления твердого топлива занимались многие исследователи (Л. 8). При обобщении результатов этих работ следует учитывать наличие следующих реакций в минеральной массе сланца при озолении.



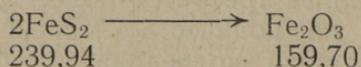
В какой мере при озолении прибалтийских сланцев приведенные реакции влияют на увеличение количества золы по сравнению с исходной минеральной частью сланца и каким образом мы могли учитывать эти изменения?

За окисное железо. Как показывают исследования, минеральная часть горючих сланцев Прибалтики не содержит соединений закисного железа, кроме колчедана, поэтому ошибки от окисления закисного железа в окисное отпадают.

Разложение карбонатов. Прибалтийские сланцы содержат значительное количество карбонатов. Поэтому в процессе озоления нужно полностью удалить CO_2 , а количество CO_2 определять прямым определением в отдельной пробе.

Колчедан. Самыми значительными изменениями в количестве минеральной части в процессе озоления сланца являются изменения от сгорания колчедана. При сгорании колчедана происходит образование окиси железа и гипса за счет серы колчедана. Учитывать суммарные изменения в весе золы трудно, поэтому вернее выяснить изменения по отдельным этапам реакции.

Железо колчедана сгорает в окись железа. Происходящие при этом изменения можно точно вычислить, если известно количество колчедана.



При озолении происходит уменьшение веса золы на 80,24 части на каждые 239,94 части колчедана. Поправку к количеству золы на окисление колчедана в окись железа можно определить по данным определения колчедана в сланце и составляет

$$+ \frac{239,94 - 159,70}{239,94} \text{FeS}_2 = 0,334 \text{FeS}_2$$

Вычислить количество образовавшейся при озолении колчедана SO_3 по содержанию колчедана или по содержанию общей серы в сланце гораздо труднее. Ввиду того, что ошибка от образовавшейся SO_3 является главной ошибкой при определении минеральной части, нельзя считать допустимым определение его количества косвенным путем по содержанию колчедана или вычислениями

по данным среднего содержания серы в сланце (Л. 4). Единственным надежным способом вычисления поправки на увеличение количества золы вследствие образования SO_3 нужно считать только прямое определение сульфатного иона в золе. Прямое определение SO_4'' в золе необходимо главным образом еще и потому, что при озолении пробы с изменением режима озоления изменяется и содержание SO_4'' в золе. Поправка, на которую нужно уменьшить количество золы, составляет

$$\frac{80,06}{96,06} = 0,833 \text{ SO}_4'' \text{ в золе.}$$

Из этого количества SO_4'' нужно вычесть количество SO_4'' в исходной пробе сланца. Из данных анализа состава сланца различных рудников Эстонской ССР вытекает (Л. 2), что количество SO_4'' в сланце колеблется в весьма узких пределах, а именно в количестве 0,06—0,09% в пересчете на сухой сланец. Не наблюдалось также повышенных количеств гипса в отдельных свежих дифференциальных породных пробах сланца. (Пробы, находящиеся долгое время в измельченном состоянии, показывают повышенное содержание, до 0,35%, SO_4'' .) Следовательно, можно взять за среднее содержание SO_4'' в сланце — 0,07%.

Поправка на образование SO_3 составляет

$$- 0,833 (\text{SO}_4'' - 0,07),$$

где SO_4'' — содержание SO_4'' в ‰ в золе в пересчете на сухую пробу сланца.

Из вышеприведенного следует, что поправка к выходу золы на сгорание колчедана в Fe_2O_3 и SO_3 может быть выражена

$$+ 0,334 \text{ FeS}_2 - 0,833 (\text{SO}_4'' - 0,07).$$

Из уравнения видно, что для определения поправки к выходу золы нужно произвести определение колчедана в сланце и сульфата в золе. В какой степени можно упростить вычисление поправки?

Главным источником образования сульфатного иона в золе является колчеданная сера, которая сначала частью

восстанавливается в сероводород, а в конечном процессе озоления окисляется до SO_3 . Кроме того, несомненно, некоторая часть органической серы окисляется до SO_3 . Нет достоверных данных, в какой степени все эти процессы происходят при нормальных условиях озоления проб сланца. Мы старались выяснить отношение между выходом сульфатного иона в золе и количеством общей, колчеданной и органической серы в исходном сланце. При этом оказалось, что количество образовавшегося SO_3 по сравнению с количеством колчеданной серы колеблется в узких пределах и составляет 0,88 от содержания колчеданной серы в пробе сланца.

В таблице № 6 приведены данные содержания колчеданной серы в сланце и выходов SO_4'' в золе в 17 пробах различных рудников.

Таблица № 6

Количество образовавшегося при озолении SO_4'' в пересчете на сухую исходную пробу и содержание колчеданной серы в пробах сланца.

Название пробы	SO_4'' в золе в % % на сланец — 0,07 % %	$\text{S}_{\text{SO}_4''}$ % %	S_{FeS_2} % %	$\frac{\text{S}_{\text{SO}_4''}}{\text{S}_{\text{FeS}_2}}$
Кививыли 2П	3,39	1,13	1,30	0,87
„ 4П	4,01	1,34	1,59	0,84
„ 2-Э-1	2,78	0,93	1,09	0,85
„ 2-Э-3	2,75	0,92	0,92	1,00
„ 2-Э-5	2,78	0,93	0,98	0,95
„ 2-Э-7	3,50	1,17	1,20	0,97
„ 2-Э-8	3,69	1,23	1,32	0,93
„ 4-Э-1	3,24	1,08	1,38	0,79
„ 4-Э-3	1,96	0,65	0,87	0,75
„ 4-Э-7	2,90	0,97	1,21	0,80
„ 4-Э-8	3,56	1,19	1,33	0,89
„ 5-Э-7	3,31	1,10	1,32	0,84
Убья 3П	4,08	1,36	1,56	0,87
Кютте-Йыуд 1П	3,47	1,15	1,28	0,90
Кохтла 2П	3,69	1,23	1,57	0,79
„ 3П	4,66	1,55	1,67	0,93
„ 2-Э-1	3,68	1,23	1,34	0,93
Среднее :	—	—	—	0,88

По отношению колчеданной серы в сланце к сульфатной сере в золе можно вычислить количество колчедана по данным определения SO_4'' в золе.

$$\begin{aligned} FeS_2 &\longrightarrow 0,88 \cdot 2SO_4'' \\ 119,97 &\longrightarrow 0,88 \cdot 2 \cdot 96,06 = 169,00 \\ FeS_2 &= \frac{119,97}{169,0} SO_4'' = 0,71 SO_4'' \end{aligned}$$

Учитывая это отношение, поправка к выходу золы на сгорание колчедана в Fe_2O_3 и SO_3 составляет

$$\begin{aligned} &+ 0,334 \cdot 0,71 (SO_4'' - 0,07) - 0,833 (SO_4'' - 0,07) = \\ &= -0,597 (SO_4'' - 0,07) = -0,6 (SO_4'' - 0,07), \end{aligned}$$

где SO_4'' обозначает количество SO_4'' в золе в пересчете на исходный сухой сланец.

В приведенных примерах количество керогена колеблется в пределах 25—50% с различными отношениями карбонатной и силикатной части минерального вещества. Простые вычисления доказывают, что (предлагаемый) метод применим и при определении керогена в многозольных пробах прослоек. Породистые прослойки содержат главным образом колчеданную серу, количество органической серы незначительно. Принимая содержание колчедана в отдельных пластах равным 0,5—3,5% и допуская, что вся сера перешла в сульфатный ион, мы получили бы максимальные расхождения от результатов по вышеприведенному методу расчета не более 0,1%. Вычислить поправку на сгорание колчедана в Fe_2O_3 по данным содержания SO_4'' в золе возможно потому, что колчедан является главным источником сульфатов в золе. Кроме того, поправка на образование Fe_2O_3 , для чего нам необходимы данные по содержанию колчедана, имеет подчиненное значение в общей поправке, и, следовательно, ошибки, которые мы делаем при определении колчедана посредством вычислений в общей поправке, не играют большой роли.

Конституционная вода силикатов. Самой трудной задачей является вычисление поправки на конституционную воду силикатов. Алюмосиликаты отдают часть конституционной воды при температуре 400—500°. Однако полностью конституционная вода си-

ликатов выделяется лишь при 700—800°. Прямых методов определения конституционной воды силикатов не известно. Предложено много косвенных методов определения количества воды силикатов в углях, при которых делаются те или иные допущения. Так, при известном методе Крыма (5) допускается, что вся силикатная часть состоит из глины и содержит 9% воды. Метод вполне пригоден для вычисления конституционной воды силикатов малозольных углей.

Как показывают исследования состава пластово-промышленных проб рудников ММСХП Эстонской ССР, проведенные в 1949 г., и данные исследования пластово-дифференциальных проб рудника Кютте-Йыуд (Л. 2), (Л. 3), состав силикатной части минеральной массы сланца колеблется в весьма узких пределах. Эти исследования также доказывают, что главную часть силикатной массы сланцев составляют кварц и полевой шпат (ортоклас), между тем как силикаты, содержащие конституционную воду, играют подчиненную роль. Учитывая максимальное возможное содержание алюмосиликатов по содержанию SiO_2 , Al_2O_3 и щелочных металлов, оставшихся после отчисления кварца и полевого шпата, можно сделать вывод, что количество конституционной воды силикатов составляет в среднем только 2,8% на силикатную часть минерального вещества сланца. На основании этих данных можно допустить существование постоянного состава силикатной части минеральной массы сланца и содержание конституционной воды равным 2,8% в пересчете на силикатную массу. Силикатную часть минерального вещества сланца легко вычислить путем вычитания из исправленного количества золы количества CaO в золе и количество колчедана в исходном сланце. Количество CaO вычисляется по количеству CO_2 в пробе.

$$\% \text{ CaO} = \frac{56,08}{44,01} \text{CO}_2 = 1,27 \text{ CO}_2,$$

а количество колчедана по количеству SO_4'' в золе (стр. 15). Следовательно, поправка к золе на улетучивание конституционной воды силикатов равняется

$$+ 0,028[\text{A}^c - 0,6 (\text{SO}_4' - 0,07) - 1,27 \text{CO}_2^c - 0,71 (\text{SO}_4' - 0,07)] = 0,028[\text{A}^c - 1,31 (\text{SO}_4^c - 0,07) - 1,27 \text{CO}_2^c].$$

Вода гипса составляет 32 части на 136,15 частей CaSO_4 или 32 части на 96 частей SO_4'' в сланце.

$$\% \text{H}_2\text{O}(\text{гипс}) = 0,333 \text{SO}_4'' \text{ (в сланце)}.$$

Как было доказано выше, количество гипса колеблется в узких пределах и среднее содержание SO_4'' в сланце составляет 0,07%, считая на сланец. Следовательно, поправку на воду гипса можно не принимать во внимание при расчете.

Из приведенных данных видно, что имеются реальные возможности вычисления неорганической (и органической) массы сланца. Для этого нужно определить выход золы, содержание SO_4'' в золе и содержание карбонатной CO_2 в сланце. Определение выхода золы и содержания CO_2 производят по ГОСТ 6381-52, ГОСТ 6383-52. Для определения SO_4'' в золе целесообразно пользоваться методами объемного анализа. На основании проведенных опытов можно рекомендовать для определения SO_4'' в золе известный (Л. 6), (Л. 7) барийхроматный метод.

Выполнение определения SO_4'' в золе. После озоления пробы сланца и взвешивания тигля с золой содержимое тигля высыпают в химический стакан в 400 мл. Повторным взвешиванием пустого тигля определяют точное количество взятой для анализа золы. Количество золы не должно превышать 0,9—1,2 г. Наливают в стакан 150 мл 0,5 норм. соляной кислоты, нагревают на водяной бане (или на асбестовой сетке) в течение $\frac{1}{4}$ часа. Горячий раствор нейтрализуют (на лакмус) конц. раствором аммиака, прибавляют избыток аммиака в количестве 2 мл и нагревают на водяной бане в течение $\frac{1}{4}$ часа. После этого отфильтровывают и промывают осадок горячей водой. Полученный раствор подкисляют и нагревают до кипения. В кипящий раствор приливают медленно при перемешивании 25 мл 0,05 мол. раствора хромовокислого бария, кипятят 15 минут, после чего прибавляют по каплям 10 мл 10%-го свободного от CO_2 раствора аммиака. Дают охладиться, количественно переводят в мерную колбу 250 мл и дополняют дистиллированной водой до метки. Отфильтровывают через сухой плотный фильтр в 100 мл-вую мерную колбу 100 мл

раствора. Переливают фильтрат в иодную колбу или склянку в 250 мл с притертой пробкой, споласкивают мерную колбу дважды 10 мл-ми воды, добавляют 10 мл 10%-ного раствора КJ и 10 мл концентрированной соляной кислоты. После этого разбавляют водой примерно до 200 мл и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия при помощи крахмального индикатора. Полученные данные определения SO_4'' выражают в % на исходный сланец. Вычисление количества SO_4' проводят по следующей формуле

$$\frac{2,5 \cdot 0,096 \cdot m \cdot N \cdot A \cdot 100}{3 \cdot A' \cdot a}, \text{ где}$$

m — количество мл использованного раствора тиосульфата,

N — нормальность раствора тиосульфата,

A — количество полученной при озолении золы в г,

A' — количество взятой для определения SO_4'' золы,

a — навеска сухого сланца.

Приготовление раствора хромата бария. Растворяют 10 г бихромата калия в 500 мл воды. Прибавляют 5 мл концентрированного раствора (уд. в. 0,916) аммиака, 0,5 мл ледяной уксусной кислоты (10 капель) и 25 г уксуснокислого натрия ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$). Нагревают до кипения. Добавляют из капельной воронки при перемешивании по каплям (в течение $\frac{1}{2}$ часа) раствор 14 г кристаллического хлористого бария ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) в 500 мл воды. Кипятят еще $\frac{1}{4}$ часа и дают охладиться. Отфильтровывают осадок хромата бария на воронке Бюхнера, промывают водой, пока капля фильтрата не дает осадка с азотнокислым серебром (100 мл воды). Осадок хромата бария смывают с фильтра струей воды из промывалки, в стакан в 1000 мл, прибавляют 30 г хлористого калия, 500—700 мл прокипяченной дистиллированной воды и 25 мл концентрированной соляной кислоты (уд. вес 1,19) (или соответствующее количество разбавленной соляной кислоты). Смесь нагревают на водяной бане до температуры 50—60°, — происходит растворение хромата бария. Раствор хромата бария выливают в литровую мерную колбу и после охлаждения доливают водой до метки. Получается примерно 0,05 молярный раствор хромата бария. Раствор содержит часто незначительный осадок на дне колбы. Раствор

фильтруют и хранят в бутылке с притертой пробкой. Можно использовать продажный хромокислый барий чда. 12,7 г BaCrO_4 , 30 г KCl , 25 мл концентрированной соляной кислоты растворяют в прокипяченной дистиллированной воде, как указано выше.

Приготовление не содержащего CO_2 аммиачного раствора. Химически чистый аммиак, уд. в. 0,916, разбавляют прокипяченной дистиллированной водой до 10% раствора. К 1000 мл раствора прибавляют 2,5 г порошкообразной окиси кальция. Для определения берут пипеткой прозрачный раствор.

Вычисление органической массы сланца. Из вышеприведенного следует, что для вычисления минеральной массы сланца необходимо ввести поправки к сумме золы и CO_2 . Минеральная масса сланца составляет

$$M^c = A^c - 0,6(\text{SO}_4'' - 0,07) + 0,028 [A^c - 1,31 (\text{SO}_4'' - 0,07) - 1,27 \text{CO}_2^c] + \text{CO}_2^c$$

Органическую массу вычисляют по следующей формуле:

$$\begin{aligned} O^c &= \text{органич. масса} = 100 - \text{минер. масса} = \\ &= 100 - A^c + 0,6(\text{SO}_4'' - 0,07) - 0,028 [A^c - \\ &\quad - 1,31 (\text{SO}_4'' - 0,07) - 1,27 \text{CO}_2^c] - \text{CO}_2^c, \end{aligned}$$

где O^c — органическая масса сланца в % в пересчете на сухой сланец;

A^c — выход золы в % в пересчете на сухой сланец;

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

CO_2^c — количество минеральной CO_2 в сланце в % в пересчете на сухой сланец.

В следующей таблице № 7 приведены данные, полученные определением содержания минеральной части сланца по вышеприведенному методу (без учета конституционной воды силикатов) и по сумме анионов и катионов минеральной части.

Применимость метода вычисления минеральной массы и органической массы подтверждается данными анализа, несмотря на то, что определение золы и CO_2 , анализ минеральной части и определение SO_4'' произведены раз-

ными научными работниками — это доказывает пригодность предлагаемого метода вычисления действительной органической части в сланце.

Таблица № 7

Содержание минеральной части сланца в пластово-промышленных пробах рудников Министерства сланце-химической промышленности Эстонской ССР, вычисленное по вышеприведенному методу, и содержание минеральной части по сумме анионов и катионов минеральной части

Название пробы	A ^c	CO ₂ ^{''}	A ^c + CO ₂ ^c	SO ₄ ^{''} в золе в % на исходн. сланец	Вычисленное количество минер. части без констит. воды	Сумма анионов и кати- онов минер. части
Кививыли 2П	49,2	21,4	70,6	3,47	68,52	68,37
Кютте-Йыуд 1П	47,5	18,4	65,9	3,55	63,77	63,88
Убья 3П	48,2	20,6	68,8	4,16	66,30	66,78
Кохтла 2П	46,7	15,6	62,3	3,77	60,00	60,02

Предлагаемый метод вполне отвечает выдвинутым требованиям — дает точные результаты в руках не особенно опытных аналитиков и не трудоемок. Для проведения определения требуется рабочего времени не намного больше, чем для проведения анализа по ГОСТам.

ВЫВОДЫ

1. Определения органической массы горючего сланца по данным суммы золы и углекислоты карбонатов не дают точных результатов и не допустимо не только при некоторых многозольных пластово-дифференциальных пробах и отходах обогащения, но и при товарных сортах сланца.

2. Ошибки в определениях органической массы по данным суммы золы и углекислоты карбонатов не пропорциональны содержанию органической или неорганической массы и поэтому не компенсируются введением эмпирических коэффициентов и поправок.

3. Истинное количество неорганической массы можно вычислить с достаточной степенью точности по данным определения количества золы, углекислоты карбонатов и сульфатного иона в золе.

4. Определение сульфатного иона в золе целесообразно провести объемным методом, что гарантирует значительную экономию времени и дает хорошо совпадающие результаты определения в руках не особенно опытных работников; в предлагаемом труде детально описывается метод определения сульфатного иона при помощи хромата бария.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Раудсепп, И. Уск, И. Первик. Исследование состава пластов и пропластов горючего сланца рудника Кютте-Йюд. На эстонском языке. Талл. политехнич. институт, 1948.
2. Х. Раудсепп. Технохимическая характеристика пластов и промпачки рудников горючего сланца Мин. Сл. и Хим. Пром. Эст. ССР. Таллинский политехнический институт, 1950.
3. Б. Торпан. Диссерт. канд. наук. Таллинский политехнический институт, 1951.
4. Справочник машиностроителя, I том. Машгиз, Москва, 1950, стр. 536.
5. В. С. Крым. Хим. тв. топл. VI, 275. 1935.
6. Тредвелл и Голл. Количественный анализ. Пт. 1935, стр. 199.
7. И. П. Алимарин и А. Я. Шескольская. Журн. аналит. химии I, 166. 1946.
8. Г. А. Зикеев и Д. А. Поджарская. Горючие сланцы IV, № 2, 44. 1934.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Об ошибках при определении содержания органической массы сланца по данным золы и углекислоты карбонатов	3
2. О новом методе определения органической массы прибалтийских сланцев	11
Выводы	21
Литература	22

1925 Teaduste Akadeemia
Keemia osakond

Редактор К. Каск
Технический редактор Х. Коху
Корректоры А. Тихане и Н. Круглова

Сдано в набор 15 IV 1953. Подписано
к печати 23 V 1953. Тираж 800. Бумага
54 × 84, 1/16. Печатных листов 1,5. По
формату 60 × 92 печатных листов 1,23.
Учетно-издательских листов 1,03.

МВ-05512. Типография имени Ханса
Хейдеманна, Тарту, Валликраави, 4.
Заказ № 1774.

Цена 75 коп.