

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого»
(ФГБОУ ВПО «ТГПУ им. Л.Н. Толстого»)

Кафедра химии

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

на тему:

Химический состав битума горючего сланца Узбекистана

Выполнена: студенткой 5 курса группы ХБ
очной формы обучения
специальности химия
с дополнительной специальностью биология
факультета естественных наук
Голышевой Кристиной Юрьевной

Тула – 2014

**Работа выполнена на естественнонаучном факультете
ФГБОУ ВПО «ТГПУ им. Л.Н.Толстого»**

Научный руководитель - Половецкая Ольга Сергеевна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии.

Работа допущена к защите:

заведующий кафедрой химии

д.х.н., профессор

Атрощенко Ю.М.

Рецензент – Горохова Марина Николаевна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза Новомосковского института РХТУ им. Д.И.Менделеева.

Защита состоится «__» _____ 2014 г в учебном корпусе № 2
ТГПУ им. Л.Н.Толстого, ауд. №__ в ____ часов.

Декан естественнонаучного факультета

И.В.Шахкельдян

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ	6
1. Обзор литературы.....	6
1.1. Общие сведения о горючих сланцах.....	7
1.2. История развития сланцевого дела в России.....	10
1.3. Состав и свойства горючих сланцев.....	17
1.4. Основные показатели качества сланцев.....	18
1.5. Свойства битумов.....	22
2. Методика и техника эксперимента.....	26
2.1. Определение влажности.....	27
2.2. Определение зольности.....	27
2.3. Определение реальной плотности.....	28
2.4. Определение минерального состава.....	29
2.5. Элементный анализ.....	29
2.6. Определение состава органического вещества сланца.....	30
2.7. Функциональный анализ экстрактов.....	31
2.8. Определение молекулярной массы.....	33
2.9. ИК-спектроскопия.....	35
3. Результаты исследования и их обсуждения.....	35
ВЫВОДЫ	48
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ ...	50

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Интенсивное потребление нефти и природного газа при их ограниченных ресурсах обуславливают неизбежное расширение масштабов использования твердых горючих ископаемых, в том числе горючих сланцев - каустобиолитов ряда нефтей, характеризующихся высоким содержанием водорода (Н/С изменяется в пределах от 1,1 до 1,6).

На территории Республики Узбекистан имеются огромные запасы (47 млрд. тонн) горючих сланцев. Только в Кызылкумском бассейне находятся месторождения с прогнозными запасами горючих сланцев в количестве 24,6 млрд. тонн. Изучение особенностей горючих сланцев позволяет рассматривать их в качестве энергетического, химического, технологического, а также минерального сырья для использования в различных отраслях промышленности. На месторождениях Байсун, Сангрунтау, Актау, Учкыр-Кульбешкак, Уртабулак запасы горючих сланцев составляют около 1 млрд. тонн. Перспективные проявления горючих сланцев выявлены и на других территориях Республики Узбекистан. Геологические исследования показали, что глубина залегания этих месторождений горючих сланцев находится в пределах от 100 до 500 м и ниже, а средняя мощность составляет от 0,5 до 1,0 м [1].

В то же время следует заметить, что существующие технологии переработки горючих сланцев Республики Узбекистан традиционными способами энергозатратны, характеризуются относительно невысокой производительностью и низкой степенью конверсии органического вещества в жидкие продукты, что обуславливает поиск новых, высокоэффективных методов их переработки.

Учитывая, что горючие сланцы содержат значительные количества углеводородного сырья, проведение работ по комплексному исследованию вещественного состава сланцев и разработка современных процессов их переработки является актуальным и необходимым.

Цель данной работы – изучение особенностей химического состава органического вещества горючего сланца месторождения «Сангрунтау» (Новоинская обл., г. Ташкент).

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- проанализировать известные литературные данные о взаимосвязи основных технологических показателей горючих сланцев с элементным составом органического вещества;
- выбрать схему эксперимента и методы исследования, позволяющие получить достоверные сведения о химическом составе экстрактов сланца;
- осуществить экспериментальную часть работы и провести грамотную интерпретацию полученных результатов.

Научная новизна работы: в работе приводятся новые сведения о химическом составе бензольного, хлороформного, ацетонового и спиртового экстрактов горючего сланца месторождения «Сангрунтау» (Новоинская обл., г. Ташкент), что расширяет современные представления о структуре каустобиолитов сапропелитовой природы.

Практическая значимость. Результаты работы могут быть использованы для дальнейших исследований особенностей вещественного состава и выяснения генетической взаимосвязи между исходным биологическим материалом и горючим сланцем с целью выявления перспективных направлений его практического использования.

Личный вклад студента. Студенткой лично проведена экспериментальная работа по исследованию органической массы сланца методом последовательной экстракции при температуре кипения растворителей; полученные экстракты охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа; проведен анализ и обобщены полученные результаты, сформулированы основные положения и выводы работы.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1. Обзор литературы

Горючий сланец относится к топливно-энергетическому и химическому сырью и является нетрадиционным источником углеводородного сырья.

Это полезное ископаемое, залегающее на сравнительно небольших глубинах, относится к группе твердых каустобиолитов и состоит из органического вещества (10-50 % по массе) и минеральной части. Промышленную ценность представляет как органическая, так и минеральная части сланцев, основными компонентами которой являются карбонаты и алюмосиликаты [2].

Сланцы используются для энергетических и технологических целей: в качестве топлива в производстве тепловой и электроэнергии (при прямом сжигании), являются сырьем для получения жидкого топлива (при глубокой переработке), а также сырьем для химической, металлургической отраслей и строительства.

Но то, что это ископаемое давно и верно служит людям, учёные до сих пор не могут прийти к единому мнению по этому вопросу. Существует много определений понятия «горючие сланцы». Обычно к ним относят осадочные тонкозернистые карбонатные, кремнистые или глинистые горные породы, содержащие 15-40 % органического вещества. При его содержании 5-15 % породы относятся к группе керогеносодержащих, 40 % и более - к сапропелевому углю, при менее 5 % ОВ речь идёт уже о рассеянном органическом веществе. Некоторые авторы относят к горючим сланцам осадочные породы с нижним пределом содержания керогена в 5-10 %, а верхним пределом содержания органического вещества считают 30, 40, 50 и даже 60-80 % [3].

Из чего же состоят горючие сланцы? Несмотря на различие мнений, все учёные рассматривают горючие сланцы, как смеси тесно связанных между собой органических и неорганических составляющих.

Ещё в 1912 г. А. Крум Браун предложил называть органическое вещество горючих сланцев керогеном, что в переводе с греческого означает «воск рождающий». Позднее керогеном стали называть органическое вещество сланцев во всех странах. Кероген способен давать при нагревании нефтеподобную жидкость, именуемой сланцевой нефтью, или сланцевой смолой.

Термин «горючие сланцы» не очень удачный, так как с английского он переводится как «oil shales» (что означает «нефтяные и масляные сланцы»), в языках латинского происхождения сланцы обычно называют «bitumineux» (битуминозные сланцы), хотя известно, что породы, именуемые так, почти не содержат сырой нефти (битумоидов), а могут давать вязкую жидкость, похожую на нефть, лишь при нагревании до 500 °С и выше. Предполагалось даже создать, специальную комиссию по разработке единой сланцевой терминологии. Однако исправить такое положение сейчас вряд ли возможно, поскольку все эти термины давно и прочно закрепились в литературе.

За последние годы значительно повысился интерес к вопросам использования твердых горючих ископаемых, в том числе горючих сланцев. Комплексный анализ становления и развития сланцевой отрасли в России в течение длительного исторического периода, охватывающего различные условия государственного строя, позволяет обобщить опыт прошлого в интересах решения научно-технических проблем на современном этапе.

1.1. Общие сведения о горючих сланцах

В разные геологические эпохи накопление в осадках органической и минеральной части шло неодинаково — то быстрее, то медленнее. Потому и образовались пласты сланцев разной толщины и мощности [3].

Шли тысячелетия, образовывались все новые и новые толщи донных осадков которые постепенно все больше уплотнялись и твердели. Смесь органической и минеральной массы превращалась в горючий сланец. Одновременно происходило накопление и более грубых осадков: обломков известняков, кварца, глин. Они покрывали сланцевые пласты. Так в течение миллионов лет сформировался «слоистый пирог» — многослойный горючий камень (рис. 1).



Рис. 1. Сланцевый пласт

Почти пять миллиардов лет существует наша планета. Неоднократно меняла она свой лик. Моря то наступали на сушу, заливая громадные пространства, то вновь отступали, оставляя в наследство мощные толщи спрессованных донных осадков. Так в недрах Земли в Прибалтике и многих других районах России и зарубежных стран появились месторождения горючих сланцев (рис. 2) [3].

Горючие сланцы - это полезное ископаемое осадочного образования, которое при термическом воздействии образует смолу, газ и зольный остаток. Первые понятия о горючих сланцах носили общий характер и до начала 1930-х г.г. XX века, при рассмотрении этих горючих ископаемых, в основном, пользовались классификацией углей Г. Потонье.



Рис. 2. Месторождение горючего сланца

По мере развития сланцевой промышленности, применения более совершенных методов исследования горючих сланцев и накопления фактического материала, расширялось представление об условиях их накопления и превращения органического вещества, его составе и свойствах. Рассмотрев все многообразие исторически сложившихся определений горючих сланцев, можно предложить на основе развивающихся современных представлений следующее: «Горючий сланец – это комплексное горючее органо-минеральное полезное ископаемое, по природе своей являющееся дисперсной смесью высокополимерного гетероатомного органического образования, в основе которого вещество сапропелевого состава, примесь гумусового вещества и минеральной массы различного химического содержания. Теплота сгорания, выход смолы и газа при его термической переработке находятся в прямой зависимости с генетическим типом керогена. Промышленное значение горючих сланцев, в первую очередь определяется следующими характеристиками: содержание органического вещества, выход смолы, теплота сгорания, содержание редких и рассеянных элементов, способность быть источником получения ряда соединений, в том числе для химической промышленности, сельского хозяйства и медицины» [4].

1.2. История развития сланцевого дела в России

В главе проведен комплексный анализ этапов развития сланцеперерабатывающей промышленности в России, зарождение которой началось с основания в 1765 г. в Санкт-Петербурге Вольного Экономического общества и испытания прибалтийских горючих сланцев в качестве сырья для процессов промышленной переработки. В 1837 г. по поручению этого общества академик Г.П. Гельмерсен произвел первую геологическую разведку месторождения прибалтийских горючих сланцев. В 1830 г. геологи Широкий Н.В. и Гурьев А.В., а затем в 1849 г. Мурчисон Р.И. произвели разведку месторождений горючих сланцев Волжского бассейна, которую продолжили в 1864 г. Романовский Г.Д., 1867 г. - Еремеев И.Н., в 1884 г. - Павлов А.П.. В 1910 г. в связи с ростом цен на нефть горючим сланцам начали уделять особое внимание. Однако первая мировая война прервала исследовательские работы. Германские войска оккупировали Домбровский каменноугольный бассейн, были отрезаны пути подвоза каменного угля из Англии. Петроград переживал топливный голод. В январе 1916 г. созывается Особое Совещание по топливу и организуется Тепловая комиссия, ставится задача: найти возможность использования сланцев в качестве местного топлива [5].

В 1916 г. горючие сланцы начинают применять для отопления паровых котлов в Кохтла-Ярве (Эстония). Технологию применения пылевых форсунок для паровых котлов предложил российский металлург В.Е. Грум-Гржимайло.

В 1918 г. Правительство принимает решение о геологоразведочных работах в районе Сызрани и Симбирска, в результате которых установлено распространение горючих сланцев на площади свыше 170 км². Одновременно проводится пробная разработка штолен, которая показала, что выемку сланца можно проводить сравнительно легко и без особых затрат. При острой нехватке топлива ВСНХ, не дожидаясь результатов научных исследований, поручает Главному сланцевому комитету заняться разработкой сланцев в

широком масштабе. В августе 1919 г. началась промышленная разработка залежей в окрестностях селений Ундоры и Кашпир. В октябре 1919 г. в химической лаборатории Главсланца из Кашпирских сланцев получены первые образцы керосина. Показано, что из этих сланцев можно получать десятки ценных веществ: ихтиол, черный лак, различные мыла, парафины, серноокислый аммоний и др. [6].

В ноябре 1918 г. на Веймарнском месторождении заложена пробная разработка. Опытная добыча сланца производилась открытым способом. Сланец доставляли в Петроград для проведения исследований по газификации и сжиганию в топках. Газификация велась в генераторах, предназначенных для малоспекающихся углей, кокса и антрацита. Получаемый газ использовали в мартеновских печах Путиловского завода. Осенью 1921 г. по приказу Главного управления по топливу образовано Центральное управление сланцевой промышленности. Составленный в 1922 г. пятилетний план развития предусматривал формирование комбината из имеющихся сланцевых предприятий, создание перегонных заводов в местах добычи, применение сланца как пылевидного топлива на металлургических заводах, выработку ихтиола и других химических продуктов на Московских заводах, строительство электростанций в Симбирске и Нижневолжском районе. К середине 1920-х гг. горючие сланцы нашли применение в ряде отраслей промышленности: в цементной - на заводах «Нева» и Вольском; в газовой – на Петроградском заводе; и, наконец, в сланцеперегонной – на Московском заводе. В лаборатории I-ого Политехнического института в Петрограде под руководством профессора В.К. Вальгиса разрабатывалась технология газификации горючих сланцев в газогенераторах. В 1921 г. в Осташкове началась постройка перегонного завода для сапропеля, создана восьмиретортная печь производительностью 1,8 т/сут. Но к моменту пуска завода установка была переоборудована под переработку Кашпирского сланца с целью получения смолы для Кусковского ихтиолового завода. Пуск второго сланцеперегонного завода в Осташкове с производительностью печи

до 12 т/сут. был произведен в 1923 г. После восстановления топливных районов страны в середине 1920-х гг. и возобновлении поставок угля и нефти, интерес к сланцам снизился. Осташковский завод законсервировали. Ундорский, Кашпирский и Веймарнский рудники также подверглись консервации. В 1930-1931 гг. возобновляются работы на Веймарнской шахте. Начата разведка Гдовского месторождения, исследуются месторождения в Нижегородском крае и Чувашии. Возникает интерес к Савельевскому месторождению [7].

В 1932 г. вступил в строй Кашпирский сланцеперегонный завод. В первую очередь завода была заложена непрерывно действующая Осташковская сланцеперегонная печь производительностью 10 т/сут. В дальнейшем (1935 г.) специалисты завода усовершенствовали внутреннее устройство печи, увеличив ее производительность до 22-25 т/сут. Первая очередь завода имела печное, конденсационное, смолоразгонное и ихтиоловое отделения, своя котельная обеспечивала завод паром, а электростанция обслуживала кашпирские рудники. В 1933 г. профессор А.М. Беркенгейм в заводских условиях провел опыты по получению из сланцев тиокреолина, ихтиола и альбихтола, которые затем завершились в лаборатории научно-исследовательского института сланцевой и сапропелевой промышленности изготовлением пробных партий тиокреолина и альбихтола. Дальнейшее расширение завода производилось с целью испытания печей других конструкций, в частности печей, работающих по принципу внутреннего обогрева. Согласно архивным материалам Союзсланца «...предполагалось сооружение печей, одних, дающих возможность получения в качестве основного продукта максимального количества смолы, а других – высококалорийного газа».

В первой половине 1934 г. Союзсланец начал сооружение на Кашпирском заводе установки, включающей печь с внутренним обогревом для полукоксования сланца. Генератор смолы производительностью 25 т/сут. состоял из двух шахт, в верхней осуществлялось полукоксование; в нижней -

дожиг полукокса. Выход суммарной смолы составлял 5-6 % на сухую массу сланца. После обработки (конденсации, декантации и ректификации) получали фракции с температурой кипения 175-250°C и 250-350°C, и кубовый остаток (температура кипения выше 350°C). Смола характеризовалась высоким содержанием серы (6-8%). Доля алканов, циклоалканов и непредельных углеводородов не превышала 10%, количество аренов - 25 %. Смесь фракций 175-250°C использовали для получения ихтиола и альбихтола. Общая недистиллированная смола применялась для получения натрий-ихтиола. Фракция 250-350°C являлась компонентом для приготовления пластификатора. Кубовый остаток использовался в качестве мягчителя для восстановления резины [5, 6, 8].

Перегонка ленинградских горючих сланцев в ретортах Осташковского типа показала, что богатые битумами сланцы, вследствие их асфальтирования нецелесообразно перегонять в традиционных сланцевых ретортах. В связи с чем, при проектировании Ленинградского завода был использован опыт Эстонии по перегонке сланцев в туннельных печах. Основным агрегатом Ленинградского завода стала туннельная печь с проектной мощностью 50 т/сут. Первые конструкции таких печей принадлежат Г. Гренделю, Р. Цейдлеру, В.В. Шелоумову. Первая эстонская туннельная печь производительностью 50 – 80 т/сут была построена в 1928 г. на заводе в Силламяэ. К моменту строительства ленинградской туннельной печи в Эстонии уже работали два таких агрегата производительностью 250 т/сут. сланца каждый.

В 1941 г. все сланцевые шахты и заводы Эстонии были объявлены собственностью Германии, а при отступлении уничтожены, шахты затоплены, оборудование вывезено в Германию. В Ленинградской области в период оккупации здания и сооружения действовавшей в то время шахты № 2 были полностью разрушены, горные выработки затоплены [9].

В 1945 г. основное добывающее предприятие в г. Кохтла-Ярве передается в союзное подчинение. Шахты треста «Эстонсланец» начали

интенсивно снабжаться необходимым оборудованием из России, и в том же году было заложено шесть новых шахт общей мощностью 4 млн. т, а в Ленинградской области начались работы по восстановлению трех разрушенных шахт.

В 1948 г. в Кохтла-Ярве, а затем в 1950 г. в г. Сланцы были построены сланцеперерабатывающие комбинаты с камерными печами для выработки бытового газа. Конструкцию печей предложили русские инженеры В.И. Жунко, Л.С. Заглодин, М. Подклетнев. В 1952 г. вступили в строй камерные печи на заводе в г. Сланцы. Увеличение производства газа дало возможность осуществить газификацию жилого фонда в Таллинне. 14 февраля 1953 г. был сдан в эксплуатацию газопровод Кохтла-Ярве – Таллинн длиной 140 км [9].

Сложившееся за многие годы топливное направление использования сланцевой смолы и газа привело к одностороннему развитию сланцеперерабатывающей промышленности. Техника переработки смолы в химические продукты или искусственное жидкое топливо разрабатывалась недостаточно. Исходя из специфического состава смолы и потребностей народного хозяйства, определилось ее дальнейшее использование в энергетическом направлении. Горючие сланцы стали внедрять в качестве топлива для электростанций (прямое пылефакельное сжигание).

В короткий период был построен и постепенно расширен ряд электростанций. В 1959–1960 г.г. на Прибалтийской ГРЭС в г. Нарва введены в эксплуатацию первые три турбины мощностью по 100 МВт. Доля сланцев в энергетике России до пуска Прибалтийской ГРЭС составляла 0,9, а в 1965 г. – 1,4 %. Это соотношение оставалось в силе и в 1970 г. в связи со строительством другой Эстонской ГРЭС. Первый блок электростанции мощностью 200 МВт был пущен в 1969 г., а в 1973 г. электростанция достигла проектной мощности – 1600 МВт (восемь блоков по 200 МВт) [4].

Первая газогенераторная станция была сдана в эксплуатацию в конце 1924 г. и включала 6 генераторов производительностью по сланцу 35–37 т/сут. Следующим этапом было создание агрегатов повышенной

производительности. В 1957 г. сотрудниками ВНИИПС, Главгаза СССР и Ленгипрогаза был разработан генератор с центральным вводом теплоносителя. Внутри генератора было встроено топочное устройство для приготовления и равномерного распределения в зоне полукоксования. Уже первая промышленная проверка новой конструкции газогенератора показала, что она имеет значительные преимущества. Дальнейшее развитие и усовершенствование аппаратов происходило в направлении увеличения производительности и повышения выхода смолы от газогенераторов с центральным вводом газа-теплоносителя к газогенераторам с поперечным потоком теплоносителя. В течение 1957–1960 г.г. были реконструированы газогенераторы всех трех сланцеперерабатывающих предприятий в Эстонии. Это позволило поднять суточную производительность газогенераторов с 92 до 145 т сланца и повысить выход смолы [8, 9].

В 1944 г. в ЭНИН им. Г.М. Кржижановского под руководством Галынкера И.С. совместно с Институтом химии и Институтом термофизики и электрофизики ЭАН разработан способ технологической переработки сланцев, названный «Галотер».

В 1947 г. в Таллинне на заводе «Ильмарине» сооружается пилотная установка переработки сланцев с твердым теплоносителем и горизонтальным реактором-барабаном мощностью 2,5 т/сут. Успешная эксплуатация этой установки и результаты исследований термической переработки сланцевой мелочи, позволили перейти к освоению процесса в промышленном масштабе. Дальнейшие исследования проводились на опытной установке производительностью 200 т/сутки. Режим пиролиза отработан на установке производительностью 15 кг/ч. Полученные результаты использованы для проектирования промышленных установок. В 1963 г. введена в действие опытно-промышленная установка с пропускной способностью 500 т горючего сланца в сутки, а в 1980-1984 г. две установки производительностью 3000 т/сутки [10].

В настоящее время на территории Эстонии эксплуатируются две установки с твердым теплоносителем (УТТ-3000) – два агрегата, перерабатывающие по 1,0 млн. т сланца в год каждый.

В 1981 г. построен и введен эксплуатацию крупнейший в мире газогенератор с поперечным потоком теплоносителя (г. Кохтла-Ярве) производительностью 1000 т сланца в сутки для пиролиза крупнокускового сланца (25–150 мм) по процессу «Кивитер». В этом процессе полукоксование осуществляется внутренним газообразным теплоносителем (поперечный поток) при двухстороннем нагреве слоя сланца (толщиной не более 1,5 м) в двух параллельно расположенных камерах, разделенных центральной камерой, предназначенной для приготовления и распределения теплоносителя. В отделении конденсации смолы предусматривается получение двух ее фракций (условно называемой тяжелой и легко-средней смолой). Это упрощает технологию переработки смолы, повышает глубину извлечения с улучшением качества целевых продуктов. Процесс зарекомендовал себя как надежный и простой в конструктивном исполнении. Наряду с целевым продуктом – смолой – получается низкокалорийный генераторный газ (теплоноситель). Смола содержит незначительные количества низкокипящих фракций [11].

С 1980-х г.г. для переработки эстонских горючих сланцев применяются два метода: процесс «Кивитер», обеспечивающий выход сланцевой смолы 15-17 %, и процесс «Галотер» с выходом сланцевой смолы – 11,5-13%.

Следует отметить, что при создании УТТ не ставился вопрос о том, чтобы заменить ими генераторы Кивитер, перерабатывающие крупнокусковой сланец. Эти два процесса взаимно дополняют друг друга, обеспечивая возможность перерабатывать весь сланец – как крупный, так и мелкий. Хотя существуют другие разработки, например, переработка сланцевой мелочи в кипящем слое, высокоскоростной окислительный пиролиз, они, к сожалению, не успели пройти промышленной апробации [11].

В России, как и во всем мире, развитие сланцевой отрасли напрямую зависело от внешне и внутривластных и экономических условий. Косвенный анализ этапов становления можно провести по темпам добычи горючих сланцев. Так, уровень добычи в 1918–1920 г.г. составлял более 30 тыс. т, когда были введены в действие первые промышленные шахты для добычи сланца, падение добычи 1921–1922 г.г. в 1,5 раза обусловлено голодом в Поволжье и массовым уходом рабочих с рудников, дальнейший спад в середине 1920-х г. связан с восстановлением нефтяных районов и разведкой новых месторождений на Волге и Урале [9-11].

1.3. Состав и свойства горючих сланцев

Для того чтобы правильно оценить свойства горючих сланцев и определить наиболее рациональные области их использования, нужно в первую очередь изучить их вещественный состав. Предварительно это делают макроскопически, а потом уже более детально. Для этого изготавливают тонкие срезы (шлифы) или полируют кусочки сланцев (аншлифы). Такой анализ позволяет досконально изучить вещественный или петрографический состав сланцев. Многие компоненты горючих сланцев, видимые под микроскопом, не различимы простым глазом. Они так и называются «микрокомпоненты». Это альгинит - остатки планктонных водорослей; выделяют таломоальгинит, если водоросли сохранили свою структуру, и коллоальгинит - водоросли, превратившиеся в бесструктурное вещество. В некоторых сланцах большое значение приобретает сорбомикстинит - бесструктурное вещество, представляющее собой тонкую смесь альгинита или остатков высших растений с глинистым веществом. Встречаются в сланцах и микрокомпоненты, присущие углям, витринит (гелифицированные остатки древесины, однородные или с клеточной структурой), липтинит (споры, пыльца, кутикула, смоляные тельца), семивитринит (вещество, переходное от витринита к фюзиниту), фюзинит

(фюзенизированные остатки древесины с хорошо выраженной клеточной структурой). В сланцах ряда месторождений Волжского бассейна встречены тела неясной природы, условно названные псевдовитринитом, вероятнее всего они образовались из фитобентоса и морской травы.

Минеральная часть сланцев в основном сложена тонкодисперсным, обычно гидрослюдистым материалом; пелитоморфным, хемогенным или органогеннодетритусовым карбонатным веществом; хальцедоновыми раковинами диатомовых водорослей. Минеральная и органическая тонкодисперсная масса находится в тесной (адсорбционной) смеси. Растительные микрокомпоненты обычно перемешаны с зёрнами разнообразных минералов: кварца, полевых шпатов, глауконита, сульфидов и др. [12].

1.4. Основные показатели качества сланцев

Наиболее важные показатели - теплота сгорания, выход смолы, влажность и содержание серы, зольность, состав золы.

В геологоразведочной практике применяется показатель удельной теплоты сгорания сухого сланца. Этот параметр является оценочным при подсчёте запасов сланцев в недрах. Теплота сгорания горючих сланцев различных месторождения, а также различных пластов одного месторождения может колебаться от 4-5 до 20-25 МДж/кг. Наиболее высокой теплотой сгорания - более 15 МДж/кг - обладают горючие сланцы Эстонского, Ленинградского, Болтышского месторождений в России, некоторые сланцы Австралии, Новой Зеландии. Однако в мире преобладают сланцы, имеющие среднюю теплоту всего 4-6 МДж/кг [13].

Выход основного и наиболее ценного продукта переработки - сланцевой смолы может изменяться от первых процентов у сланцев Оленекского бассейна и менилитовых сланцев Карпат до 25-30 % у кукерситов Прибалтийского бассейна. Смолы полукоксования обладают различным

фракционным составом. Бензиновая фракция (выкипающая при температуре до 200°C) для большей части сланцевых смол составляет 19-25 % и лишь в смолах Прибалтийского и Волжского бассейнов не превышает 5 %. Дизельная фракция (200-325°C) составляет основную массу смолы - 30-40 %, а в некоторых смолах (Кендерлыкское месторождение в России) - 50-60 %. Остаток (выше 325) составляет 25-30 %. По химическому составу смолы можно разделить на 3 типа: парафинистые, по физико-химическим свойствам близкие к парафинистым нефтям (сланцы Грин-Ривер в США, Болтышского, Кендерлыкского месторождений в России, Ирати в Бразилии, Мэсот в Тайланде); высокосернистые (сланцы Волжского бассейна Средней Азии, Израиля, Иордании, Марокко); с повышенным содержанием фенолов (кукеристы Прибалтийского бассейна, сланцы Припятского бассейна) [13].

Для сланцев одного и того же месторождения теплота сгорания прямо пропорциональна выходу смолы. Сланцы разных месторождений при одинаковом выходе смол могут иметь различную теплоту сгорания, что объясняется неодинаковым исходным веществом и разными условиями его преобразования [14].

Чтобы получить 1 т сланцевой смолы, нужно подвергать сухой перегонке примерно 5—6 т высокосортного сланца. Количество жидкого топлива и других ценных продуктов, получаемых из смолы, зависит во многом и от происхождения и вида сланца, а также и от конструкции печей на сланцеперегонных заводах [15].

Первые попытки переработки сланцев в промышленном масштабе с целью получения смолы и искусственного жидкого топлива были сделаны в ряде европейских стран — Франции, Шотландии, Швеции, Германии, Австрии еще в 30-х годах прошлого века. Например, во французском городке Аутун в 1835 г. на заводе фирмы Лорен было налажено производство сланцевой смолы и получение из нее керосина. Спустя пятнадцать лет появились сланцеперегонные предприятия в городе Бадгейте (Шотландия), а

через 20 лет в США. В некоторых странах такие заводики росли как грибы. Так, в 1865 г. в Англии их насчитывалось свыше 120 [16].

В дальнейшем переработка горящего камня то возрастала, то падала. Рост производства искусственного топлива в те годы целиком зависел от добычи нефти. Чем больше добывалось нефти и поступало на международные рынки, чем дешевле она обходилась потребителям, тем меньше было охотников покупать жидкое топливо, получаемое из сланцев [17-18].

Сланцевая смола, подобно каменноугольной, неистощимая кладовая химиков. Чего только не получают теперь в химических цехах комбинатов в сланцевом крае. Фармацевтические препараты и лекарства, масло для пропитки шпал и ацетон, бензол и клеи [19].

Чтобы приготовить масляную краску для окраски помещений и других малярных работ, нужна олифа. Готовят ее из растительного масла. А это ведь продукт питания. Вот у эстонских химиков на комбинате в Кивиыли и возникла мысль заменить олифу сланцевым лаком. После многих опытов они создали такую ее разновидность, которая оказалась достойным соперником натуральной олифы. Кукерсоль, как назвали свой лак новаторы Б. Валландер и А. Раков, пригоден и для грунтовки под краски темных оттенков. Вскоре строители нашли ему еще одно применение. На его основе стали выпускать мастики для крепления паркета [19].

Другой важный показатель, характеризующих теплотехнические свойства сланцев – это влажность и содержание серы.

Естественная влажность сланцев различных месторождений колеблется от 2-5 до 25-30 %. Она снижает теплоту сгорания топлива. Сланцы с содержанием влаги до 20-22 % могут быть использованы в промышленности без предварительной подсушки, при большой влажности их необходимо подсушить, что увеличивает расход тепла на переработку и ведёт к её удорожанию. Большое содержание влаги (до 30) в сланцах Болтышского месторождения служат препятствием для их использования. Однако при

освоении более совершенных методов переработки использование таких сланцев станет реальным [19].

Содержание серы в сланцах колеблется от долей процента до 10 %. В горючих сланцах встречается сера нескольких разновидностей: сульфатная, сульфитная и органическая. Содержание сульфатной серы, представленной сульфатами железа или гипсом, незначительное. Сульфидная сера (пирит, марказит) преобладает во многих сланцах. Она содержится в количестве 1-2 %, иногда до 4 %. В сланцах Волжского, Вычегодского, Тимано-Печерского бассейнов России, сланцах Марокко, Иордании и Израиля преобладает органическая сера (до 70 % общего количества серы) [20].

Сера - вредная примесь. Из-за высокого ее содержания невозможно использовать сланцы ряда бассейнов, в частности Волжского. Для прямого сжигания сланцев допускается не более 1 % общей серы на 4,19 МДж/кг теплоты сгорания. Одна из основных задач применительно к высокосернистым сланцам - это очистка от серы смол и других продуктов, получаемых при газификации и полукоксовании таких сланцев. Опытами, проведёнными на установках с твёрдым теплоносителем и в газогенераторах, доказано принципиальная возможность получения сланцевой смолы. Однако большая часть серы переходит в смолу, что делает её непригодной как для энергетических целей, так и для получения жидких топлив [21].

Зольность горючих сланцев изменяется от 35-40 до 80-85%. Состав золы сланцев меняется в широких пределах. Свойства золы зависят не только от минерального состава сланцев, но и от способа их сжигания и переработки. Некоторые виды золы - ценное промышленное сырьё. Золы, содержащие не менее 15 % свободной окиси кальция, обладают вяжущими свойствами и пригодны для изготовления лёгких и тяжёлых бетонов и изделий из них. Карбонатные золы находят применение в сельском хозяйстве для известкования кислых почв. Золы алюмосиликатного состава могут быть использованы в дорожном строительстве, в промышленности строительных материалов.

Неоднократно применялись попытки создать классификацию горючих сланцев, в которой бы отражалось не только их качество, но и пути возможного использования. Предложенные классификации были химическими, петрографическими, промышленными. В качестве классификационных параметров выбирались следующие показатели: содержание углерода и водорода в керогене сланцев, выход смолы из сланцев, теплота сгорания и другие. Тем не менее, общепризнанной классификации, где нашли бы отражение генетические особенности сланцев, их качественная характеристика и технологические особенности, пока нет. Создание такой классификации - задача будущих комплексных исследований [21].

1.5. Свойства битумов

Битум – это смолообразное или твердое вещество, представляющее собой смесь углеводородов с их азотистыми, сернистыми, кислородными и содержащими металлы производными. По своему происхождению битумы бывают природными и искусственными. Природные битумы входят в состав горючих ископаемых. Искусственные получают методом переработки нефти, сланцев и каменного угля. По своему составу искусственные битумы во многом схожи с природными. Изначально к битумам относили только природные образования (озокериты, мальты, кериты, асфальты). Позже это название стали применять и к битумам искусственного происхождения.

Битум является древнейшим отделочным и строительным материалом. Он был известен человеку еще во время эпохи неолита. Тогда он применялся в качестве связующего материала для изготовления мозаик, в оружейном деле, для гидроизоляции деревянных построек и придания посуде водоотталкивающих качеств [22].

Заслуженной славой пользуются в промышленности сланцевые битумы — остаток, получаемый при разгонке смолы. Из них готовят асфальтовую

мастику и бетон, покрывают металлические трубы для защиты от коррозии. Но, пожалуй, больше всего они используются в производстве разных кровельных материалов — толя, руберойда. Велики заслуги сланцевой химии и в повышении урожаев на полях и в садах. Карболинеум — гроза вредителей плодовых деревьев и ягодных кустов.

Много бед причиняет сельскому хозяйству в некоторых районах нашей страны (также, как и в других странах) эрозия сдувание ветром и размыв водой верхнего слоя плодородных почв. И тут на помощь земледельцам приходит новый препарат, получаемый из сланцевой смолы — нерозин. Там, где он применяется, исчезают пыльные бури, быстро поднимаются зеленые всходы. Его чудодейственная сила проявляется при закреплении подвижных песков в пустынях и полупустынях в Средней Азии и разрушенных эрозией почв на виноградниках в Грузии и Армении. При обработке полей растворами нерозина заметно повышаются урожай хлопка, картофеля, озимых хлебов [23].

Битумы нерастворимы в воде и водных растворах кислот, щелочей и солей. При этом они не обладают стойкостью к органическим растворителям, таким, как ацетон, бензин, бензол и другие. Относятся к аморфным веществам, то есть в твердом состоянии могут иметь свойства жидкостей. Плотная, непористая структура делает битумы абсолютно водонепроницаемыми и морозостойкими. Эти качества битумов широко используются в строительстве, в частности, при проведении кровельных и гидроизоляционных работ [23].

Битумы представляют собой сложную смесь высокомолекулярных углеводородов нефти и их гетеропроизводных, содержащих кислород, серу, азот и металлы (ванадий, железо, никель, натрий и др.). Элементарный состав битумов примерно следующий (в масс. %): углерода 80-85; водорода 8,0-11,5; кислорода 0,2-4,0; серы 0,5-7,0; азота 0,2-0,5.

Характерно, что с увеличением содержания серы в битуме повышаются его плотность и коэффициент рефракции его масляного компонента [23].

Для разделения битумов на группы разработано большое число методов. Наиболее характерными и широко применяемыми в практике являются методы Маркуссона, ГрозНИИ, Н. Фурби, Н.И. Черножукова и Г.А. Тилупо, С.Р. Сергиенко и сотрудников, О'Доннелля, Л.Р. Клейншмидта, А. Бестужева и Д. Баргмана, ВНИИ НП и СоюзДорНИИ. Применяя различные методы разделения битумов и растворители, получают различные результаты по числу групп, их содержанию и структуре. Так, доля асфальтенов, осажденных при помощи петролейного эфира, меньше, чем при использовании н-гептана, и т. д. По методу Маркуссона битумы разделяют на масла, смолы, асфальтены, асфальтогеновые кислоты и их ангидриды. Часто пользуются делением битума на асфальтены и мальтены, представляющие собой сумму масел и смол [24].

Масла снижают твердость и температуру размягчения битумов, увеличивают их текучесть и испаряемость. Элементарный состав масел: углерода 85-88%, водорода 10-14%, серы до 4,5%, а также незначительное количество кислорода и азота. Молекулярный вес масел 240-800 (обычно 360-500), отношение $C:H_{ат}$, характеризующее степень ароматичности, обычно равно 0,55-0,66. Плотность масел меньше 1 г/см^3 (103 кг/м^3) [25].

Характеристика масляных соединений, входящих в состав битумов, следующая: парафиновые соединения нормального и изостроения с числом углеродных атомов 26 и более, имеют плотность $0,79-0,82 \text{ г/см}^3$ ($790 - 820 \text{ кг/м}^3$), коэффициент рефракции 1,44-1,47, молекулярный вес 240-600, температуру кипения $350-520^\circ\text{C}$, температуру плавления $56-90^\circ\text{C}$. Нафтеновые структуры содержат от 20 до 35 углеродных атомов, плотность $0,82-0,87 \text{ г/см}^3$ ($820-870 \text{ кг/м}^3$), коэффициент рефракции 1,47-1,49, молекулярный вес 450-650 [25].

Асфальтены рассматриваются как продукт уплотнения смол. В свободном виде они представляют собой твердые неплавящиеся хрупкие вещества черного или бурого цвета. В отличие от других компонентов битумов они нерастворимы в насыщенных углеводородах нормального

строения (C_5-C_7), а также в смешанных полярных растворителях - спиртоэфирных смесях и низкокипящих спиртах, в нефтяных газах (метане, этане, пропане и др.), но легко растворимы в жидкостях с высоким поверхностным натяжением более 24 дин/см (24 мН/м) - бензоле и его гомологах, сероуглероде, хлороформе и четыреххлористом углероде [26].

Смолы при обычной температуре - это твердые вещества красновато-бурого цвета. Их плотность 0,99-1,08 г/см³ (990-1080 кг/м³). Смолы являются носителями твердости, пластичности и растяжимости битумов. Они относятся к структурам высокой степени конденсации, соединенным между собой алифатическими цепями. В их состав входят кроме углерода (79-87%) и водорода (8,5-9,5%) кислород (1-10%), сера (1-10%), азот (до 2%) и много других элементов, включая металлы (Fe, Ni, V, Cr, Mg, Co и др.). Молекулярный вес смол 300-2500 [27].

Химический состав асфальтенов вследствие его сложности изучен недостаточно. Предложено несколько типов полициклических структур как основных звеньев молекул смол и асфальтенов [28].

Обзор литературы показал, что в настоящее время история изучения и освоения сланцевых месторождений сложна. Если в конце XIX века во многих странах велись значительные разработки сланцевых месторождений, то в 60-х годах добыча сланцев, кроме СССР и КНР, почти везде была прекращена. Семидесятые годы XX столетия явились началом нового этапа изучения горючих сланцев практически на всех континентах; строятся опытные и опытно-промышленные установки по переработке сланцев, открыто много новых месторождений. Горючие сланцы представляют собой достаточно серьезный источник углеводов. В перспективе они смогут удовлетворять определенную часть потребностей человечества в энергии, моторном топливе и сырье для химической промышленности.

Если учесть тот факт, что из сланцев можно получать продукты, которые не могут быть получены из угля, нефти и газа, то значение их еще более возрастет. В сланцевом деле много проблем, и не все из них, разумеется,

будут решены в короткий срок. Однако многие десятилетия ученые всех стран скрупулезно изучают этот вид поистине удивительного полезного ископаемого. «Ими руководит частью любопытство, частью упрямство и частью самоотверженность», - пишет известный австралийский ученый Р. Ф. Кейн. Ведь проблема горючих сланцев - одна из наиболее сложных и не возникающих в случае других полезных ископаемых. Вероятно, недалеко то время, когда горючие сланцы станут надежным источником энергии. Во всяком случае, сегодняшний интерес к этому полезному ископаемому вполне закономерен и оправдан.

2. Методика и техника эксперимента

Объект исследования – горючий сланец месторождения «Сангрунтау» (Новоинская обл., г. Ташкент).

Наиболее важные показатели сланца - теплота сгорания, выход смолы, влажность и содержание серы, зольность, состав золы.

Качество сланца определяют по трем показателям: влажности, гранулометрическому составу и содержанию органической массы.

Влажность — балласт, при ее содержании 9–12 % на испарение воды тратится до 35 % тепла, необходимого для переработки сланца. В настоящее время удовлетворительных установок для ее удаления нет, и этот показатель не регулируется. Гранулометрический состав в пределах класса широк и неравномерен, регулировать его в процессе производства практически невозможно.

В процессе добычи получают сланец с различным размером кусков от мелочи (пыли) до 125 мм. По гранулометрическому составу его делят на три класса: I класс — 100–125 мм, II — класс 30–100 мм и III класс — 0–30 мм. Сланец I класса дробят до крупности II класса, сланец II класса пригоден для

технологического использования, а сланец III класса идет на энергетические цели.

2.1. Определение влажности

В основе метода лежит нагревание образца до некоторой температуры и определение потери массы, которая равна массе удаляемой воды. Температуру нагрева выбирают так, чтобы при определении влажности из топлива удалялась только влага [29].

Сланец предварительно измельчали в ступке и просеивали. Навеску массой $1,0 \pm 0,1$ г помещали в предварительно взвешенный бюкс, распределяли топливо ровным слоем и высушивали при $150 - 160$ °С. Крышка бюкса при высушивании должна быть рядом. Через 10 мин тигель вынимали, закрывали крышкой и спустя 5 мин переносили в эксикатор. После охлаждения тигля до комнатной температуры, его взвешивали на аналитических весах. Для контроля проводили повторное высушивание пробы в течение 10 мин. Если потеря массы при этом не превышает 0.01 г, анализ считают законченным, в противном случае высушивание повторяют.

Содержание влаги (W^a , %) рассчитывают по формуле (1):

$$W^a = \frac{m}{m_T} \cdot 100\% , \quad (1)$$

где: m – масса влаги, удаленная при высушивании пробы, г; m_T – масса навески сланца, г.

Данные расчета влажности представлены в табл. 1.

2.2. Определение зольности

Определение зольности основано на сжигании навески топлива и прокаливании остатка до полной минерализации [30].

Навеску сланца массой $1,0 \pm 0,1$ г отвесили в предварительно прокаленную и взвешенную фарфоровую лодочку, поместили в муфельную печь, предварительно нагретую до $250-300$ °С. Затем температуру печи в течение 1-2 ч постепенно повышали до $850-875$ °С и выдерживали при указанной температуре 1 ч. После этого лодочку вынимали из муфельной печи, охлаждали 5 мин на воздухе и переносили в эксикатор, где она охлаждается до комнатной температуры. После охлаждения ее взвешивали на аналитических весах. Для контроля проводили повторное прокаливание в течение 15 мин. Если потеря массы при этом не превышает $0,001$ г, анализ считают законченным, в противном случае прокаливание повторяют.

Содержание золы (зольность) (A^a , %) рассчитывают по формуле (2):

$$A^a = \frac{m_z}{m_T} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где: m_z – масса золы, г; m_T – масса горфа, г.

Данные расчета зольности представлены в табл. 1.

2.3. Определение реальной плотности

Реальную плотность сланца определяли пикнометрическим методом, используя стандартный способ определения истинной плотности горной породы и зерен щебня (гравия) [31]. Под истинной плотностью подразумевается плотность твердого вещества, из которого состоит материал, то есть плотность твердой фазы. По этому способу образец измельчают в порошок: отбирают путем просева через набор стандартных сит и сокращения квартованием пробу с крупностью зерен менее $1,25$ мм, высушенную до постоянной массы, из которой готовят две навески массой по 10 г. Каждую навеску всыпают в чистый сухой пикнометр и наливают дистиллированную воду комнатной температуры в таком количестве, чтобы пикнометр был заполнен не более, чем на половину своего объема. Пикнометр в слегка наклоненном положении ставят на песчаную баню и

кипятят содержимое в течение 15-20 мин для удаления пузырьков воздуха, после чего пикнометр обтирают, охлаждают до комнатной температуры, доливают до метки дистиллированную воду и взвешивают. Затем пикнометр освобождают от содержимого, промывают, наполняют до метки дистиллированной водой комнатной температуры и взвешивают. Истинную плотность ρ (г/см³), определяют по формуле (3):

$$\rho = \frac{m \cdot \rho_B}{m + m_1 - m_2} \quad (3)$$

где: m - масса навески, высушенная до постоянной массы, г; ρ_B - плотность воды, принимаемая равной 1 г/см³; m_1 - масса пикнометра с дистиллированной водой, г; m_2 - масса пикнометра с навеской и дистиллированной водой после удаления пузырьков воздуха, г.

2.4. Определение минерального состава

Для минеральной части сланца выполняли рентгено-флуоресцентный анализ, результаты которого приведены в табл. 2.

Рентгено-флуоресцентный анализ выполняли на энергодисперсионном спектрометре «Oxford instruments ED-2000» при следующих условиях: рентгеновская трубка с родиевым анодом, фильтр первичного рентгеновского излучения тонкий родиевый, напряжение на трубке 35 кВ, ток 31 мА, время съемки 300 с (для «средних» элементов); фильтр первичного рентгеновского излучения толстый медный, напряжение на трубке 50 кВ, ток 242 мА, время съемки 300 с (для «тяжелых» элементов); фильтр не использует, напряжение на трубке 5 кВ, ток 485 мА, время съемки 300 с (для «легких» элементов).

2.5. Элементный анализ

Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе фирмы «Carla Erba» модель 1100. Условия анализа: температура в реакторе окисления, заполненного $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CuO}$, 1100 °С; газ-носитель - гелий. Температура в восстановительном реакторе 650 °С, наполнитель - медная стружка. Температура хроматографической колонки 127 °С, стационарная твердая фаза – хромосорб-102, детектор – катарометр по теплопроводности. Окислитель – AgMnO_4 , стандарт – 9-нитроантрацен.

2.6. Определение состава органического вещества сланца

Из воздушно-сухого образца сланца, пропущенного через сито с отверстием диаметром 1 мм, отбирали навеску, которую помещали в патрон.

Экстракцию проводили в аппарате Сокслета методом последовательной обработки сланца растворителями (элюентный ряд: толуол – хлороформ – ацетон – этанол) (рис. 3).

Для этого изготавливали гильзу из плотной фильтровальной бумаги диаметром – 30-35 мм и высотой - 200-250 мм. На дно помещали кусочек ваты и заполняли гильзу сланцем. Таким же кусочком ваты прикрывали сланец в гильзе. Готовую гильзу помещали в аппарат и наливали экстрагент. Пускали воду в рубашку холодильника и включали песочную баню, на которой установлена колба.

Момент окончания экстракции определяли сравнением показателя преломления экстракта и чистого растворителя (определение коэффициента преломления по рефрактометру). В среднем экстракцию продолжали 12-18 ч.

Выход экстракта определяли весовым методом после отгонки растворителя на водяной бане и высушивания остатка до постоянной массы при температуре 70-80 °С.

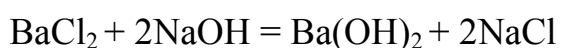


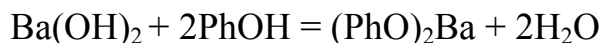
Рис. 3. Схема установки экстракции

2.7. Функциональный анализ экстрактов

Для определения фенольных гидроксидов (баритовый метод Максимова О.Б.) [32] навеску (0,05-0,1 г) растворяли в бензоле. Последовательно, с помощью пипетки добавляли 5 мл 0,2 н. BaCl_2 и 10 мл 0,1 н. NaOH . Смесь перемешивали и оставляли в закрытом стаканчике на 12 ч. Затем, в течение 1 ч. перемешивали на магнитной мешалке.

Бензольный слой осторожно сливали, промывали и водный слой оттитровывали потенциометрически на рН-340 с платиновым электродом и каломельным (или хлорсеребряным) электродом сравнения 0,1 н. раствором HCl .





В подобных условиях оттитровывали холостой опыт.

Содержание фенольных гидроксиллов рассчитывали по формуле (4):

$$\Phi\Gamma = \frac{K(V - V^1) \cdot N_{\text{HCl}}}{C} \cdot \text{мг} \cdot \text{экв} / \text{г} \quad (4)$$

где: V_x - объем раствора на титрование холостого опыта, мл; V - объем раствора на титрование исследуемой пробы, мл; N - нормальность титранта, моль/л; K - коэффициент пропорциональности в случае отбора аликвотной пробы из общей пробы.

Для определения хиноидных групп навеску (0,05-0,1) растворяли в 5 мл бензола. Добавляли 5 мл 0,1 н. раствора SnCl_2 в 10 н. NaOH и 10 мл 1 н. NaOH (в качестве среды). Помешивая, смесь оставляли на 1 час, затем 10-15 мин перемешивали на магнитной мешалке, после чего водный слой потенциометрически оттитровывали.

Титрование вели 0,1 н. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на рН-340 с платиновым и каломельным электродами.

В аналогичных условиях оттитровывали холостой опыт.

Содержание хиноидных групп рассчитывали по формуле (5):

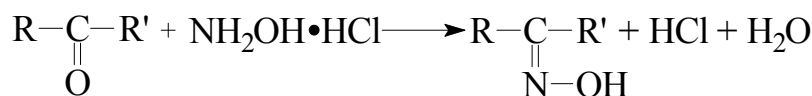
$$X_{\text{ХГ}} = \frac{(V_{\text{хол}} - V) \cdot N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{g_{\text{пробы}}} \cdot \left(\frac{\text{мг} \cdot \text{экв}}{2} \right) \quad (5)$$

Для определения кетонных групп к бензольному раствору экстракта добавляли 2 мл этанола и 10 мл 1 % раствора солянокислого гидроксиламина, взбалтывали, закрывали колбу пробкой и оставляли в темноте на сутки. Затем отделяли и отмывали органический слой. Добавляли 15 мл 0,1 н. раствора йода. Оставляли в темноте на 2-3 ч. При этом непрореагировавший гидроксиамин взаимодействовал с йодом. Избыток йода оттитровывали потенциометрически 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на рН - 340 с платиновым и каломельным электродами.

Аналогично проводили холостой опыт.

Содержание кетонных групп рассчитывали по формуле (6):

$$K\Gamma = \frac{(K(V - V_x) \cdot N_{Na_2S_2O_3})}{C} \quad (6)$$

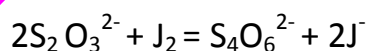
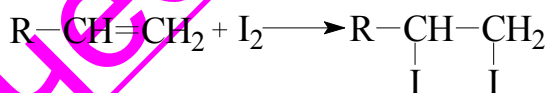


Для определения карбоксильных групп навеску 0,05-0,1 растворяли в бензоле. Пипеткой добавляли 10 мл 0,1 н. $(CH_3COO)_2Ca$. Смесь перемешивали и оставляли в закрытом стаканчике на 24 ч. Затем перемешивали 2 ч. на магнитной мешалке. Титрование вели потециометрически 0,01 н. раствором HCl.

Содержание карбоксильных групп рассчитывали по формуле (7):

$$Kp\Gamma = \frac{K_{HCl}(K - V)N_{HCl}}{g} \quad (\text{мг} \cdot \text{экв/г}) \quad (7)$$

Для определения иодного числа навеску (0,03-0,05 г) растворяли в 5 мл 0,1 н. спиртового раствора иода. Оставляли на сутки, перемешивая в темном месте. Перед оттитровыванием добавляли 10 мл спирта в качестве среды. Титровали непрореагировавший иод 0,1 н. водным раствором $Na_2S_2O_3$ на pH-340 с платиновым и каломельным электродом.



Иодное число рассчитывали по формуле (8):

$$X_{ИЧ} = \frac{(V_{хол} - V) \cdot N_{Na_2S_2O_3}}{g_{пробы}} \left(\frac{\text{мг} \cdot \text{экв}}{г} \right) \quad (8)$$

где: g-навеска пробы.

2.8. Определение молекулярной массы

Молекулярную массу экстрактов определяли методом криоскопии по Раути в камфаре (рис. 4). Камфара имеет очень высокую криоскопическую постоянную, поэтому температура плавления ее очень сильно понижается растворенным в ней веществом.



Рис. 4. Схема установки для определения молекулярной массы

Определение проводили следующим образом: в маленьком бюксе взвешивали на аналитических весах 6-10 мг испытуемого вещества и в 10-12 раз большее количество камфары. Смесь быстро расплавляли осторожным нагреванием на самом маленьком пламени. При охлаждении смесь извлекали из пробирки и еще раз хорошо растирали в ступке пестиком.

Тонкостенный капилляр, закругленный снизу и конически расширяющийся кверху, заполняли смесью для определения температуры плавления. Смесь составляла столбик высотой 3-5 мм, ее утрамбовывали более тонким капилляром.

За температуру плавления принимали ту температуру, при которой мутный расплав при очень медленном нагреве (1°C/мин.) становился прозрачным.

Молекулярную массу вычисляли по формуле (9):

$$M = \frac{K \cdot m \cdot 10000}{m_1 \cdot \Delta t} \quad (9)$$

где: K – криоскопическая постоянная растворителя; m – навеска вещества, г; m_1 – навеска растворителя, г; Δt – понижение температуры плавления растворителя, °C.

Для более точного расчета и определения интервала ошибки измерения температуры плавления смеси измеряли несколько раз.

2.9. ИК-спектроскопия

Регистрацию спектров проводили на ИК-Фурье спектрометре Impact 400d (фирма Nicolet, США) в области спектра 4000-400 см⁻¹ с образцами в таблетках КВг. Диаметр таблетки – 3 мм, количество сканирований – 16, разрешение 4 см⁻¹. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах проводилось в соответствии атласами спектров [33-34].

3. Результаты исследования и их обсуждение

Горючие сланцы состоят из минеральной и органической частей. Техническая характеристика сланца и состав его минеральной части приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Техническая характеристика сланца

Показатели	Значение
Содержание влаги, масс. %	3,5
Содержание золы, масс. %	70,7
Содержание органического вещества на сухую массу, масс. %	30,4
Содержание летучих веществ, масс. % daf	80,4
Удельная теплота сгорания, кДж/кг	7294,3
Средний калорийный эквивалент для пересчета одной тонны натурального топлива в условную	0,25
Гранулометрический состав сланца, мм	25–65
Реальная плотность, кг/м ³	1898,2

Как видно из табл. 1, сланец содержит мало влаги (3,5 масс. %), много золы (70,7 масс.%), содержание органического вещества (30,4 масс. % на сухую массу).

Важным показателем сланца является выход летучих веществ, который составляет 80,4% на органическую массу сланца. Летучие вещества представляют собой продукты распада сложных органических веществ, содержащихся в органической массе сланца. В состав летучих веществ входят молекулярный азот, кислород, водород, оксид углерода(II), оксид углерода(IV), углеводородные газы (метан, этилен и т.д.), а также водяные пары. Твердый остаток, который получается после нагревания топлива и выхода летучих, называется коксом. В состав кокса входят остаточный уголь и зола.

Из теплотехнических свойств изучена удельная теплота сгорания и средний калорийный эквивалент. Теплоту сгорания топлива (ккал/кг) вычисляли по формуле Д.И.Менделеева (10):

$$Q = 81 \cdot \omega(C) + 300 \cdot \omega(H) - 26 \cdot \omega(O - S) - 6 \cdot (9 \cdot \omega(H) + W^a) \quad (10)$$

где: W^a - содержание влаги в топливе, %,

Калорийный эквивалент показывает, во сколько раз реальное топливо выделяет больше или меньше теплоты по сравнению с условным. В России за единицу условного топлива принимается теплотворная способность 1 кг каменного угля равная 29307,6 кДж.

Реальную плотность сланца определяли пикнометрическим методом. Плотность топлива является одним из основных качественных параметров твердого топлива. Показатель плотности применяется при отборе проб, при оценке пропускной способности, подборе складских помещений и при определении энергетической ценности топлива.

Большой интерес представляет минеральный состав золы горючего сланца. Минеральная часть сланцев связана с осадочными породами, вмещающими органическую массу. В состав минеральной части входят карбонаты (кальцит, доломит, сидерит и др.), силикаты и алюмосиликаты (слюда, полевые шпаты и др.), кварц, сульфиды.

Минеральная часть горючих сланцев, ранее считавшаяся «отходом», в действительности представляет собой интереснейший сырьевой объект многоцелевого назначения.

По своему химическому составу (табл. 2) зола сланца содержит все необходимые компоненты для образования клинкерных минералов. Данная зола, близка к составу глин, так как сильно обогащена глиноземом и кремнеземом, и может заменить в составе клинкерной сырьевой шихты глинистый компонент.

Таблица 2

Характеристика минеральной части горючих сланцев

Содержание компонентов в золе, масс. %										
R ₂ O	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	P ₂ O ₅	MnO	Cr
4,05	0,71	24,24	1,40	1,71	59,64	7,22	0,56	0,18	0,25	0,012

Органическое вещество сланца называют керогеном. Кероген имеет по преимуществу водорослевое происхождение и представляет собой смесь

высокомолекулярных соединений сложного строения. Элементный состав органического вещества сланца приведен в табл. 3, из которой видно, что кероген относительно богат водородом, по содержанию которого он ближе к нефти, чем к углю (8,6), богат кислородом (19,7), содержание серы невысокое (1,3). Для него характерно также высокое атомное соотношение Н/С (1,47).

Таблица 3

Элементный состав сланца (масс. % daf)

С	Н	N	O	S	Атомное отношение Н/С
70,1	8,6	0,3	19,7	1,3	1,47

Исследование органической массы сланца проводилось методом последовательной экстракции при температуре кипения растворителя (элюентный ряд: бензол – хлороформ – ацетон – этанол) (рис. 5).



Рис. 5. Схема изучения органической массы сланца

Химический состав экстрактов исследован элементным, функциональным анализами, криоскопией, ИК-Фурье спектроскопией. Характеристики экстрактов приведены в табл. 4.

Выход экстрактов составил (масс. %): толуольный (0,5), хлороформный (2,8), ацетоновый (5,6), этанольный (0,3).

Повышенным содержанием углерода (72,2) и водорода (8,4) отличается бензольный экстракт; пониженным – этанольный, (60,3) и (4,8), соответственно (масс. % daf).

Наиболее высокомолекулярным является этанольный экстракт, в котором доминируют кислород-, азот- и серосодержащие соединения.

Существенные различия также наблюдаются и в функциональном составе экстрактов (табл. 4). Наибольшее количество фенольных, карбоксильных и хиноидных групп характерно для этанольного экстракта, который характеризуется высоким содержанием ароматических фрагментов и углерод-кислородных связей. Значение иодного числа наибольшее также в этанольном экстракте, что обусловлено наличием сопряженных двойных углерод-углеродных связей.

В ИК-Фурье спектре толуольного экстракта идентифицированы полосы поглощения следующих структурных фрагментов (ν , см⁻¹):

- очень интенсивные п.п. CH_3 , CH_2 - и CH -групп алкильных цепей и циклоалкановых циклов (2975, 2949, 2930, 2860, 1452, 1310, 756); наличие углеводородов циклического характера подтверждается совокупность полос поглощения (3430, 2920, 1453, 1110, 756, 700), которые замещены алкильными группами различной длины;

- ароматических циклов (3080-3040, дублет 1500-1600) и моноядерных ароматических структур (690-710, 735-770), более высокая интенсивность п.п. (1600) указывает на преобладание неконденсированных ароматических циклов (серия п.п. 900-650);

- гидроксильных групп фенолов и спиртов (3610, 1330-1390, 1310-1410, 1070-1180), связанных меж- и внутримолекулярными водородными связями;

- малоинтенсивные п.п. хиноидных групп (1675, 1645), сложных эфиров и лактонов (1740, 1750);

- п.п. тиофеновых циклов (1530-1510, 1380-1350), фурановых, пиррольных, индольных, пиридиновых гетероциклов (3300-3370, 3313, 1493, 1583, 1500, 1028, 800-750).

Основу функциональных групп толуольного экстракта составляют кетонные группы - 2,78 мг-экв/г (табл. 4).

ИК-Фурье спектр толуольного экстракта приведен на рис. 6.

В ИК-Фурье спектре хлороформного экстракта идентифицированы полосы поглощения (ν , см^{-1}):

- очень интенсивные п.п. алкильных цепей (2900-2930, 2850, 1450-1470, 721) и непредельных (двойных) связей (1400-1420, 905-915), наличие расщепленной полосы (720-751) обусловлено присутствием разветвленных алкановых цепей или алкильных заместителей;

- конденсированных ароматических циклов (1500-1600, 1450-1500, 730-770, 721), поглощения на частотах (650-900, 1300-1600) указывает на присутствие в экстракте соединений ароматического и гетероциклического характера;

- средней интенсивности п.п. простых эфиров (1170, 1265), нафтеновых циклов (2922, 2959, 964);

- средней интенсивности п.п. карбонильных соединений (1741) хиноидных, кетонных и карбоксильных групп (1741, 1462, 1377, 1382, 1128).

ИК-Фурье спектр хлороформного экстракта приведен на рис. 7.

Основу функциональных групп экстракта составляют хиноидные (1,55) и кетонные (1,41) группы, мг-экв/г.

В ИК-Фурье спектре ацетонового экстракта наблюдаются преимущественно алифатические структуры (заметное поглощение на частотах 1355, 1470, 2854, 2924 см^{-1}). Полосы поглощения при 724, 747, 1355, 1470, 2854 и 2924 см^{-1} принадлежат метиленовым и метиловым группам ($-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$). Поглощение на частотах 750, 1110, 1612, и 3391 см^{-1}

Таблица 4

Характеристика экстрактов сланца

№ п/п	Экстрагент	Выход экстракта, масс.% на ОМС	Элементный состав, масс. % daf					Н/С _{ат}	Mr, а.е.м.	Функциональный состав, (мг-экв/г):				
			С	Н	N	O	S			ФГ	КГ	КрГ	ХГ	ИЧ
1	Толуол	0,5	72,2	8,4	0,5	18,4	0,5	1,4	352	0,95	2,78	0,28	1,14	0,16
2	Хлороформ	2,8	70,2	7,6	1,5	20,0	0,7	1,3	412	1,38	1,41	0,51	1,55	1,12
3	Ацетон	5,6	62,2	5,8	0,8	30,1	1,1	1,1	458	2,31	1,01	2,18	2,42	0,94
4	Этанол	0,3	60,3	4,8	2,8	30,3	1,8	0,9	526	4,33	0,3	4,26	2,70	1,93

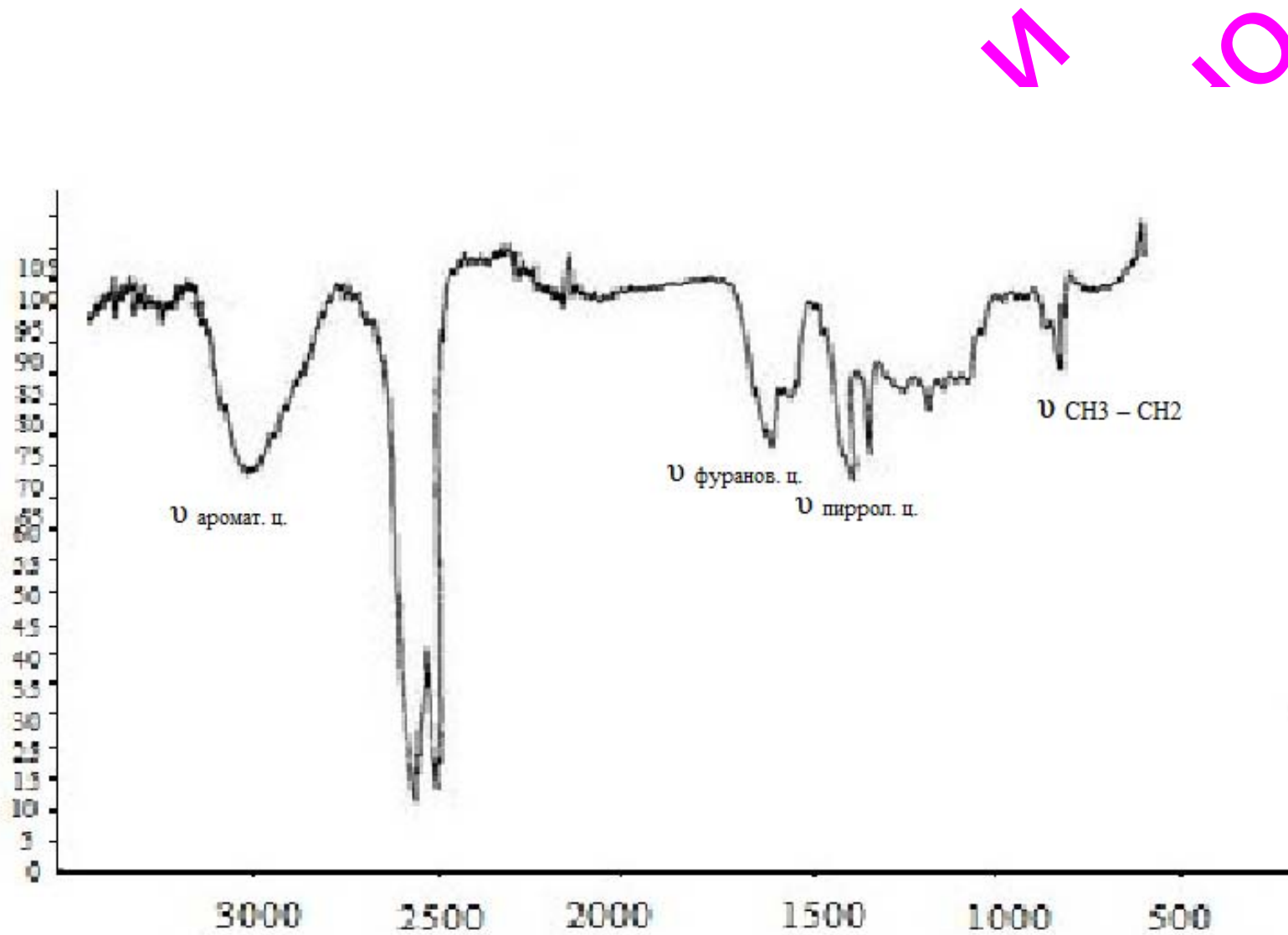


Рис. 6. ИК-Фурье спектр толуольного экстракта сланца

ТИРС

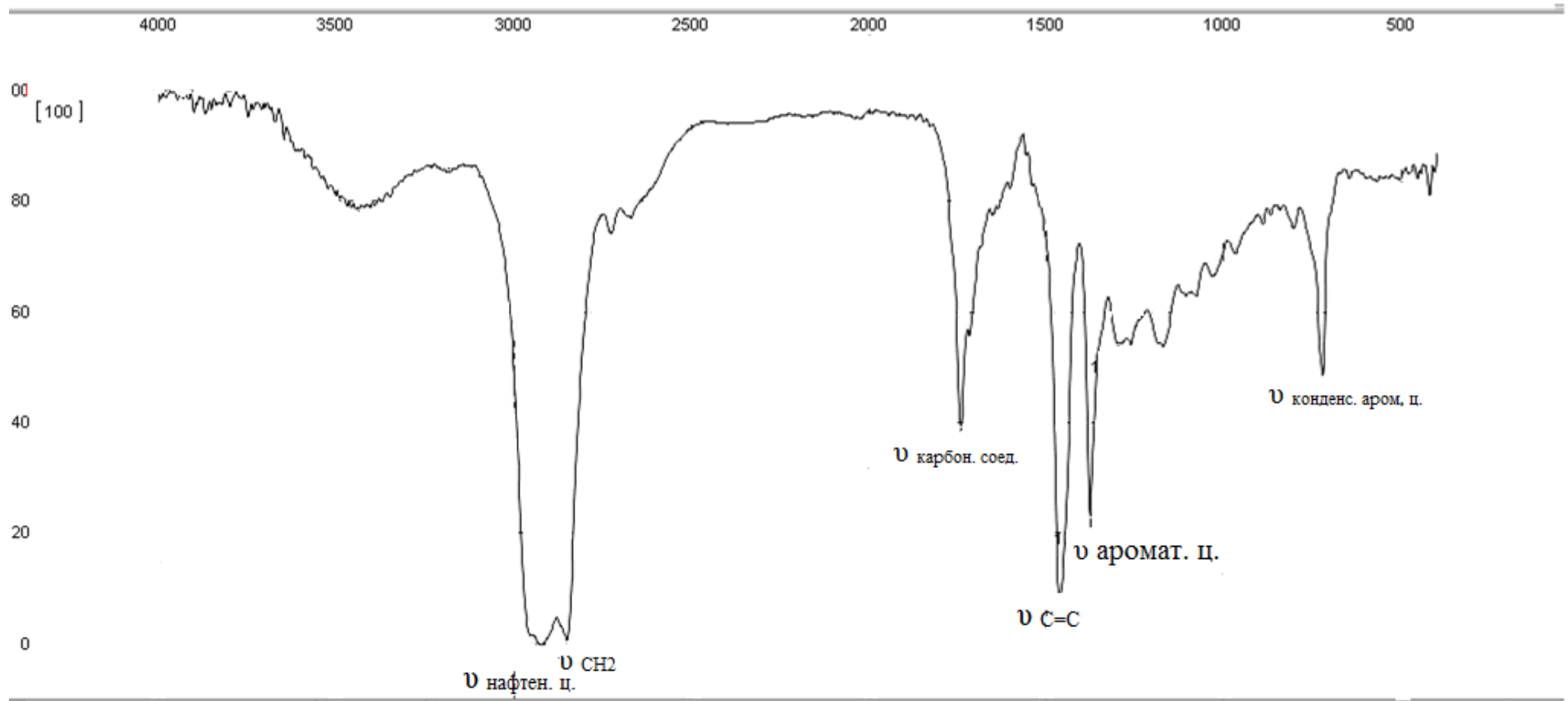
ИСПЫТ**ИСПЫТ****И**

Рис. 7. ИК-Фурье спектр хлороформного экстракта сланца

свойственно ароматическим структурам, причем они не конденсированные (900-650, 1200-905), в основном нафталиновые (1611), а на частотах 690–840 см^{-1} – производным бензола. Полосы поглощения в интервале 665–990 см^{-1} соответствуют алкенам и их различным конформациям.

ИК-Фурье спектр ацетонового экстракта приведен на рис. 8.

Основу ацетонового экстракта составляют хиноидные (2,42), фенольные (2,31) и карбоксильные (2,18) группы (мг-экв/г).

В ИК-Фурье спектре этанольного экстракта идентифицированы полосы поглощения (ν , см^{-1}):

- конденсированных ароматических (3024-3082, 1500, 1600, 1595, 1500-1595, 1076-1100, 743, 690-743) и нафтеновых циклов (2953, 2926, 2826, 1445, 970), замещенных CH_3 -группами и алкильными цепями различной длины (2906-2926, 2953-2991, 1350, 743), включающими двойные олефиновые связи;- фенольные (3609, 3587-3620, 3200-3254, 1180-1286), хиноидные (1645, 1675), кетонные (1727, 1705, 1695) и карбоксильные группы (3504-3587, 1727-1800, 1076-1190), стероидные спирты (1049-1160, 1286, 1220);

- кислородсодержащие индольные, пиррольные, пиридиновые, хинолиновые гетероциклы (3130-3169, 1595, 845-895), сопряженные пиррольные циклы порфиринов и хлорофилла (3525, 3472, 3148, 3053, 1049).

ИК-Фурье спектр этанольного экстракта приведен на рис. 9.

Основу экстракта составляют фенольные (4,33) и карбоксильные (4,26) группы (мг-экв/г).

Рентгено-флуоресцентным анализом в составе минеральной части сланца установлено содержание Si, Al, Fe, S, P, Ca, Mn, Mg, Cr, Ti, Na, K. Макро- и микроэлементы зольной части неравномерно распределяются по экстрактам. Так, в толуольном экстракте концентрируются Ca, Mg, Fe, Al, S; в хлороформном - в наибольшем количестве содержатся Mg, Si, Fe, Al; в ацетоновом – Mg и Fe, вклад Si, Al и Ca незначителен; в этанольном – следовое содержание Fe, Si, Mg.

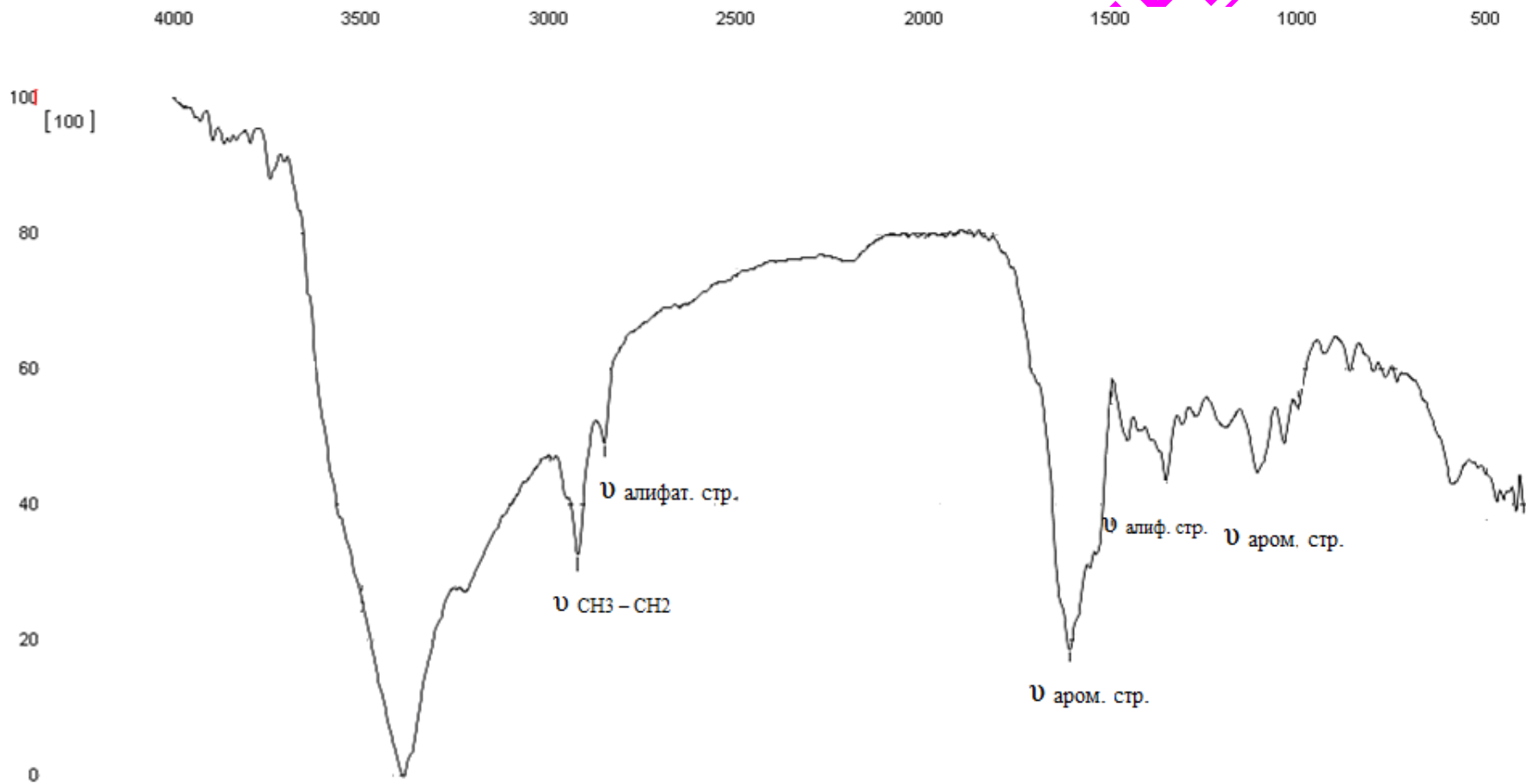


Рис. 8. ИК-Фурье спектр ацетонового экстракта сланца

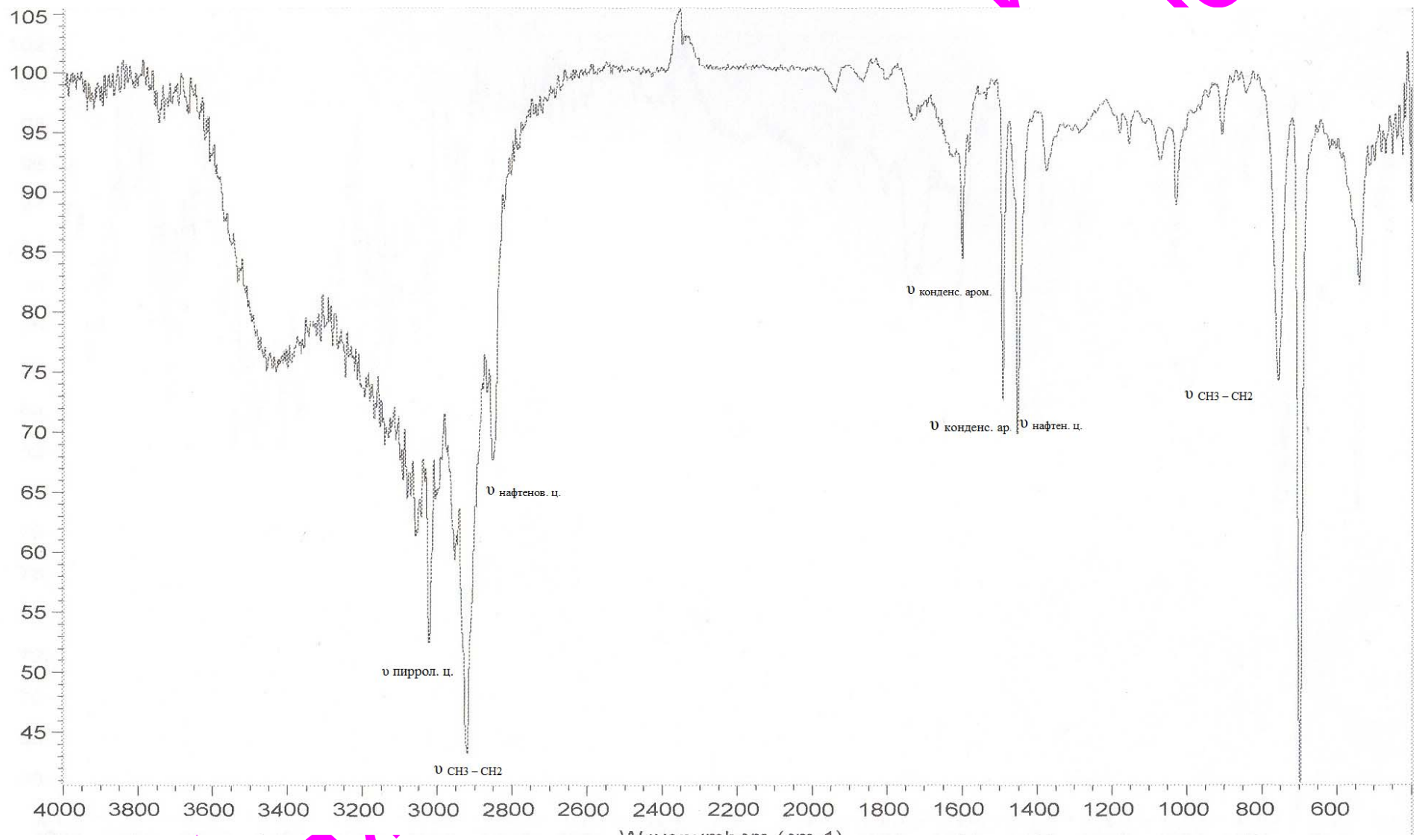


Рис. 9. ИК-Фурье спектр этанольного экстракта сланца

Тираж

Таким образом, выявляется корреляция зольного состава сланца (Mg, Fe, Si) с его сапропелевым происхождением, т.е. продуктами распада и полимеризации жирового, липидного, органического материала, такого, как споры и планктонные водоросли, отложенные в субаквальных илах (морских или озерных) обычно в условиях ограниченного поступления кислорода.

Обобщением полученных результатов позволяет констатировать, что химический состав органической массы сланца (керогена) неоднороден по составу; полученные экстракты существенно различаются элементарным, функциональным составом, значением молекулярной массы, природой и содержанием металлов.

Использование в научных
и учебных целях.

ВЫВОДЫ

1. Методами элементного, рентгено-флуоресцентного, количественного функционального, ИК-Фурье спектроскопии, криоскопии изучен химический состав горючего сланца месторождения «Сангрунтау» (Новоинская обл., г. Ташкент), а также толуольного, хлороформного, ацетонового и этанольного экстракта, извлеченного из него.

2. Изучением основных характеристик сланца установлено, что горючий сланец – это органо-минеральное полезное ископаемое, состоящее из органического вещества и минеральной массы, содержащий такие компоненты как алюминий, кремний, кальций, магний, железо, калий, натрий и другие в концентрациях, заслуживающих извлечения.

Зольность сланца очень большая (70,7%), влажность невысокая (3,5%). Вследствие большого балласта теплота сгорания сланца низкая (1742,6 ккал/кг) при высокой теплоте сгорания горючей массы (7294,3 кДж/кг). Высокое содержание водорода в горючей массе (8,6%) обуславливает большой выход летучих веществ, составляющий (80,4 масс.% daf), и следовательно их легкую воспламеняемость.

Топливо с высокой зольностью вследствие большого содержания внешнего балласта целесообразно использовать вблизи места его добычи для уменьшения непроизводительных транспортных расходов на перевозку большой массы золы. В этом смысле такие топлива принято называть местными.

Установлено, что минеральная масса сланца по своему химическому составу пригодна для производства различных строительных материалов.

3. Органическое вещество сланца называют керогеном. Его выход составляет 30,4 масс. % на сухую массу. Кероген имеет по преимуществу водорослевое происхождение и представляет собой смесь высокомолекулярных соединений сложного строения.

Полученные экстракты характеризуются достаточно сложным составом и существенно различаются между собой, что выражается как в структуре входящих в их состав компонентов, так и природе и количественном содержании функциональных групп, гетероатомов.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В НАУЧНЫХ
И УЧЕБНЫХ ЦЕЛЯХ.**

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Евдокимов Л.А., Кудинов А.А., Васильев П.А. Металлоносные горючие сланцы – источник расширения топливно-энергетического баланса и сырьевой базы радиоактивных и редкоземельных металлов // Горный вестник Узбекистана. – 2007. - № 1.
2. Стрижакова Ю.А. Горючие сланцы. Генезис, составы, ресурсы. М.: Недра, 2008.- 192 с.
3. Стрижакова Ю.А., Усова Т.В. Процессы переработки горючих сланцев. - М.: Недра, 2008.-120 с.
4. Стрижакова, Ю.А. Горючие сланцы – альтернативное сырье для химии // Вестник РАН. - 2004. – Т. 74. - № 9. -С.823 – 829.
5. Стрижакова, Ю.А. Исторические этапы и современное состояние сланцеперерабатывающей промышленности в России // Известия СНЦ РАН. - 2004. - С. 243-247.
6. Стрижакова, Ю.А. История развития процессов получения синтетических моторных топлив на основе горючих сланцев // История науки и техники. - 2007. - № 9. - С. 32-48.
7. Стрижакова, Ю.А. Зарождение сланцевого дела в России // Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела: Мат. VII Межд. науч. конф. – Уфа: Реактив. - 2007. – Т.2. - С.30-34.
8. Стрижакова, Ю.А. Пути переработки горючих сланцев в химические продукты // Химия твердого топлива. - 2006. - № 2. - С.86-90.
9. Стрижакова, Ю.А. Начало переработки горючих сланцев // Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела: Мат. III Межд. науч. конф. - Уфа: Реактив. - 2003. – Т. 2. – Вып. 3. - С.186-191.

10. Стрижакова, Ю.А. Вопросы экологии, добычи и переработки горючих сланцев // Известия академии промышленной экологии. - 2007. - № 2. – С. 34-37.
11. Усова, Т.В. К истории становления сланцевой промышленности РФ // Нефть. Газ и бизнес. – 2007. - № 1. – С.53-58.
12. Шпирт, М.Я. Микроэлементы горючих и черных сланцев // Химия твердого топлива. – 2007. - № 2. - С. 68-76.
13. Стрижакова, Ю.А. Горючие сланцы – потенциальный источник сырья для топливно-энергетической и химической промышленности // Вестник МИТХТ. - 2006. – Т. 1.- Вып. 4. – С. 76 – 85.
14. Стрижакова, Ю.А. Технология переработки горючих сланцев: этапы становления и перспективы развития // Известия Вузов. Химия и химическая технология. - 2007. – Т. 50. – Вып. 6. – С. 9–14.
15. Стрижакова, Ю.А. Современные направления пиролиза горючих сланцев // Химия твердого топлива. 2009. – № 4. – С. 8–13.
16. Патраков, Ю.Ф. Состав продуктов экстракции бензолом горючего сланца // Химия твердого топлива. - 2008. - № 2. - С. 3-6.
17. Патраков, Ю.Ф. Термическое растворение сланца бензолом под давлением при сверхкритических условиях // Химия твердого топлива. - 2008. - № 1. – С. 14-18.
18. Стрижакова, Ю.А. Термолиз горючих сланцев // Башкирский химический журнал. – 2009. – Т. 16. – № 3. – С. 31–33.
19. Стрижакова, Ю.А. Исторические аспекты и перспективы развития переработки горючих сланцев в химические // История науки и техники. – 2011. - № 3. - С.9-21.
20. Стрижакова, Ю.А. Комплексное использование горючих сланцев // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Мат. XVII Межд. науч.-техн. конф.. – Уфа: Реактив. - 2004. – С.110-112.
21. Стрижакова, Ю.А. Горючие сланцы – сырье для получения моторных топлив // Современные проблемы истории естествознания в области химии,

химической технологии и нефтяного дела: Мат. VI Межд. науч. конф. – Уфа: Реактив. - 2005. – Т.1. - С.86.

22. Стрижакова, Ю.А. Комплексная переработка горючих сланцев // Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых: Мат. науч.-техн. конф. - С-Петербург: 2006. - С.87

23. Стрижакова, Ю.А. Получение топлив и химических продуктов на основе горючих сланцев // Глубокая переработка твердого ископаемого топлива – стратегия России в 21 веке: Сб. тез. докл. всеросс. науч. конф. – Звенигород: 2007. – С. 50.

24. Зарецкий, М.И. Селективные физико-химические методы концентрирования и выделения соединений тиофенового ряда из технических смесей с ароматическими углеводородами // Химия твердого топлива. - 2005. - № 3. – С. 60-66.

25. Стрижакова, Ю.А. Получение моторных топлив и ценных химических продуктов из горючих сланцев // Горючие сланцы – альтернативный источник топлива и сырья. Фундаментальные исследования. Опыт и перспективы: Мат. межд. науч. конф. – Саратов: 2007. - С.56-64.

26. Стрижакова, Ю.А. Перспективные пути использования горючих сланцев // Научоемкие химические технологии: Мат. XI Межд. науч.-техн. конф.: Самара: 2006. - С.216-217.

27. Стрижакова, Ю.А. Переработка горючих сланцев в химические продукты. Исторические аспекты и перспективы развития // Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела: Материалы XI Междунар. науч. конф. – Уфа: Реактив. - 2010. - С. 212-215.

28. Рудин М.Г., Серебрянников Н.Д. (ред.) Справочник сланцепереработчика. Справочное издание. - Ленинград: Химия, 2003. - 256 с.

29. ГОСТ 27314-91. Методы определения влаги. Топливо твердое минеральное. М.: Изд-во стандартов, 1990. - 8 с.

30. ГОСТ 11022-95. Методы определения зольности. Топливо твердое минеральное. М.: Изд-во стандартов, 1993. - 10 с.
31. ГОСТ 8269.0-97. Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний. М.:Изд-во стандартов, 1998. – 98с.
32. Глебка Л.И., Максимов О.Б. О функциональном анализе гуминовых кислот//Новые методы исследования гуминовых кислот. - Владивосток, 1972. – С. 8-32.
33. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.:Высшая школа. – 1971. – 132с.
34. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.:мир. – 1965. – 220 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В НАУЧНЫХ
И УЧЕБНЫХ ЦЕЛЯХ