

**BEITRAG ZUR KENNTNIS
DES ESTLÄNDISCHEN ÖLSCHIEFERS,
GENANNT KUKKERSIT**

VON

M. WITTLICH UND S. WESHNJAKOW

DORPAT 1922

Druck von C. Mattiesen, Dorpat.

Wirtschaftlich schwierige Zeiten haben häufig Veranlassung gegeben, Rohstoffen des eigenen Gebietes erhöhte Beachtung zuzuwenden und unter dem Zwange der äusserst erschwerten Handelsbeziehungen auch eine Ausnutzung solcher Rohstoffe anzufassen, deren Verwendung und Verarbeitung zu Zeiten geregelter weltwirtschaftlicher Beziehungen vom volkswirtschaftlichen Standpunkt aus nicht genügend gerechtfertigt ist.

Jede Minderung des Kaufzwanges und der Abhängigkeit von anderen Staaten bedeutet ja im allgemeinen eine Besserung der Bilanz des eigenen Staatshaushalts.

Diese Ursachen und Erwägung mögen unter anderem mit Veranlassung gegeben haben, dass man in den letzten Jahren den sehr verbreiteten Ölschieferorkommen, die ja vielleicht bestimmt sind dereinst an Stelle der Petroleumquellen zu treten, ein besonderes Interesse zuwandte und sie zum Gegenstand geologischer, chemischer und technologischer Untersuchungen machte.

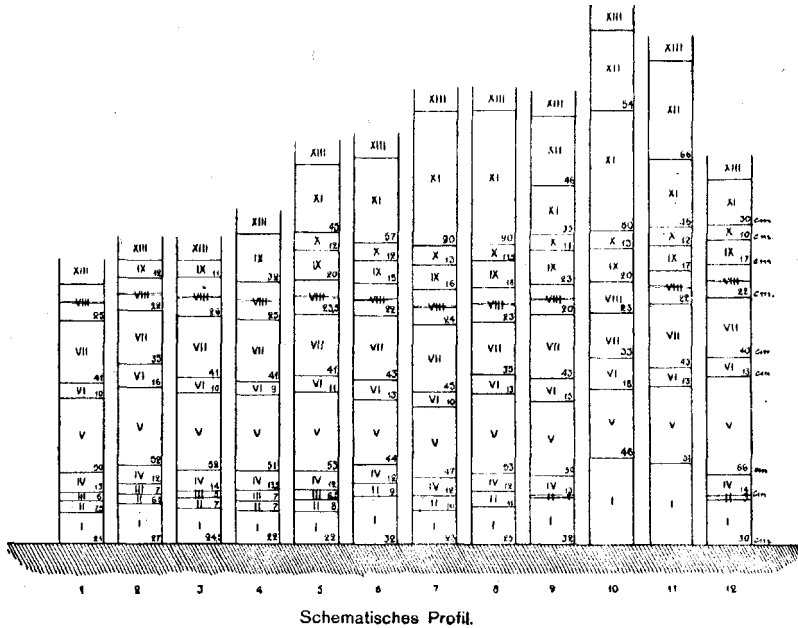
Auf Grund der bisher bekannt gewordenen Arbeitsergebnisse lässt sich zunächst sagen, dass die untersuchten Ölschieferorkommen recht verschiedenartig sind hinsichtlich des Mengenverhältnisses und des Charakters der anorganischen und organischen Substanz. Auseinandergehend sind auch das Verhalten der Schiefer bei Verschwelung und Vergasung sowie die Eigenheiten der Destillationsprodukte. Arbeitsverfahren die sich an einer Stelle bewährt haben sind somit nicht ohne Weiteres auf eine zweite Stelle übertragbar.

An sich sind diese Tatsachen nicht weiter überraschend, wenn man sich der von Potonié und Zalessky vertretenen Anschauung über die Bildung der Ölschiefer anschliesst.

Die Verschiedenheit der Eigenschaften gilt indessen nicht nur für örtlich auseinander liegende Vorkommen, das Auseinandergehen der Untersuchungsergebnisse besteht auch für Arbeiten die sich auch auf ein und dieselbe Grube beziehen. Es

erklärt sich das wohl am natürlichsten aus dem Umstande, dass man es bei Ölschieferaufschlüssen immer mit mehreren eingelagerten Schichten zu tun hat, deren Zusammensetzung meist keineswegs gleichartig ist; erscheint es doch sehr wahrscheinlich, dass bei dem Entstehen jeder Schicht ein besonderes Complex von Faktoren beteiligt war, somit bereits eine ursprüngliche Verschiedenheit vorlag, die sich dann mit der Zeit noch weiter vertiefte.

Ein gegebenes Untersuchungsergebniss hat also erst dann einen vollen Vergleichswert, wenn der Ort der Probeentnahme



möglichst präzise bestimmt ist. Eine weitere Ursache der Differenzen liegt ja dann wohl auch noch in der Unsicherheit, mit der die Herstellung einer wirklichen mittleren Probe für analytische Arbeiten in diesem Falle — bedingt durch die Inhomogenität des Materials — behaftet ist.

Es ist in den letzten Jahren sicherlich sehr viel gearbeitet worden im Sinne einer befriedigenden Klärung und Beantwortung all der Fragen die bei der Beschäftigung mit dem Ölschiefer und seinen Destillationsprodukten auftreten, leider ist aber bisher nur Weniges davon allgemein bekannt geworden.

Die weiter folgende Arbeit wurde auf Antrag und mit materieller Unterstützung der Verwaltung des staatlichen Ölschiefer-Unternehmens in Eesti ausgeführt. Das Untersuchungsmaterial stammt aus den, im Tagbau betriebenen Gruben unweit der Eisenbahnstation Kochtel der Linie Reval — Narva, sie sind entnommen im Sept. 1921. Im Untersilur sind dort sieben Brandschiefer-Kukkersit-Flötze eingelagert, die einzelnen Flötze sind durch Fliessenkalk und Kalksteinbänke getrennt und Aufgabe der Arbeit war es, Einzeluntersuchungen für die Ölschiefer und Kalksteinschichten durchzuführen.

Die Proben wurden aus den Schichten in Horizontalabständen von je ca. 40 m entnommen und aus dem Gesamtmaterial der Einzelschichten nach den bekannten Vorschriften die Mittelproben für das Laboratorium hergestellt.

Aus dem grubenfeuchten Material wurden im Laboratorium wie üblich lufttrockne Proben bereitet und für weitere Arbeiten in Stöpselflaschen aufbewahrt.

Die beigefügte Abbildung entspricht dem Grubenprofil an den Stellen der Probeentnahme. Die Untersuchungsergebnisse sind leichter Übersicht halber in Einzeltabellen wiedergegeben.

Tab. I gibt die Zusammensetzung der lufttrocknen Substanz der sieben Ölschieferschichten; Tab. II enthält die Zahlen betreffend den Stickstoffgehalt und die Elementaranalyse der organischen Substanz des Ölschiefers; Tab. III bezieht sich auf die Zusammensetzung der Kalksteinlagen und Tab. IV betrifft die Ergebnisse der Verkokung.

Die Analysen wurden — abgesehen von einigen Modifikationen — nach den für derartige Untersuchungen empfohlenen und bewährten Methoden durchgeführt, die Übereinstimmung der parallel geführten Analysen und Kontrollbestimmungen war befriedigend.

Selbstverständlich beanspruchen die Tabellenwerte für nichts mehr zu gelten, als für ein Material zu zuverlässiger Charakterisierung der Schichten bei Kochtel im Bereiche der Probeentnahmestellen.

Aus den Analysenwerten ergibt sich eine enge Beziehung zwischen dem spec. Gewicht einerseits und dem Verhältniss von anorganischer Substanz zur organischen andererseits; die Ermittlung des spec. Gewichts gestattet so einen recht zutreffenden Rückschluss auf den Gehalt von organ. Substanz in einer

Tab. I. Zusammensetzung des Ölschiefers.

| | I | III | V | VII | IX | XI | XII |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Spec. Gew. | 1.570 | 1.903 | 1.561 | 1.613 | 1.809 | 1.536 | 1.645 |
| H ₂ O | 3.1% | 2.0% | 1.3% | 2.7% | 2.1% | 2.5% | 2.3% |
| C | 35.6% | 21.0% | 37.5% | 35.8% | 25.4% | 37.4% | 34.1% |
| H | 4.2% | 2.5% | 4.5% | 4.2% | 3.1% | 4.4% | 4.1% |
| O | 9.9% | 6.2% | 9.6% | 10.1% | 7.2% | 9.6% | 9.2% |
| N | 0.1% | 0.06% | 0.1% | 0.1% | 0.07% | 0.1% | 0.1% |
| S | 0.7% | 0.6% | 1.5% | 0.6% | 0.4% | 0.8% | 0.5% |
| CO ₂ | 10.3% | 12.2% | 13.1% | 8.6% | 10.4% | 9.4% | 12.3% |
| SiO ₂ | 15.3% | 28.4% | 9.4% | 18.0% | 26.4% | 14.7% | 14.4% |
| Fe ₂ O ₃ | 1.3% | 2.6% | 2.9% | 2.0% | 1.9% | 1.8% | 2.0% |
| Al ₂ O ₃ | 4.0% | 6.8% | 2.1% | 4.0% | 4.6% | 4.1% | 3.5% |
| CaO | 13.3% | 16.2% | 16.8% | 11.9% | 13.8% | 12.6% | 15.6% |
| MgO | 0.6% | 1.2% | 0.5% | 0.9% | 1.4% | 0.7% | 0.6% |
| Na ₂ OK ₂ O | 1.9% | 2.4% | 1.2% | 1.0% | 3.1% | 2.3% | 2.0% |
| P ₂ O ₅ | | | | | | | |

in Spuren vorhanden

Bemerkung. Die Probe XII war mit grobem Kalksteingeröll untermischt, bei der Herstellung der Laboratoriummittelprobe wurden die grossen Kalksteine herausgenommen. Die römischen Ziffern bezeichnen die Schichten gemäss Profilabbildung.

Tab. II. Organische Substanz in den einzelnen Schichten.

| | I | III | V | VII | IX | XI | XII |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 49.8% | 29.8% | 51.7% | 50.2% | 35.7% | 51.5% | 47.5% |
| Zusammensetzung der organischen Substanz | | | | | | | |
| C | 71.5% | 70.5% | 72.4% | 71.3% | 71.1% | 72.4% | 71.6% |
| H | 8.4% | 8.2% | 8.7% | 8.4% | 8.6% | 8.5% | 8.6% |
| O | 19.9% | 21.0% | 18.7% | 20.1% | 20.0% | 18.9% | 19.6% |
| N | 0.2% | 0.3% | 0.2% | 0.2% | 0.3% | 0.2% | 0.2% |

Tab. III. Zusammensetzung der Kalksteinschichten.

| | II | | IV | VI | VIII | X |
|---|-------|--------|--------|--------|--------|-------|
| | a | b | | | | |
| H ₂ O | 0.4% | 0.7% | 0.3% | 0.2% | 0.3% | 0.2% |
| Organ. Subst. | 7.3% | 26.1% | 4.7% | 5.9% | 0.8% | 8.7% |
| CO ₂ | 36.4% | 15.5% | 35.0% | 38.8% | 39.0% | 38.3% |
| SiO ₂ | 5.9% | 24.1% | 11.0% | 2.9% | 7.1% | 5.3% |
| Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ | 2.9% | 9.9% | 3.7% | 1.7% | 2.5% | 1.9% |
| CaO | 44.4% | 19.1% | 43.8% | 49.0% | 49.1% | 45.8% |
| MgO | 1.3% | 0.8% | 1.0% | 1.4% | 0.8% | 1.3% |
| K ₂ O + Na ₂ O | 1.3% | 4.2% | 0.6% | 0.2% | 0.5% | 0.4% |
| | 99.9% | 100.4% | 100.1% | 100.1% | 100.1% | 99.9% |

Schicht II als grobes Gemenge von Steingeröll und lehmigem Sand wurde entsprechend in zwei Teile sortiert und jedes — a und b — für sich untersucht.

Tab. IV. Verkokung der lufttrockenen Substanz.

| | I | III | V | VII | IX | XI | XII |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Flüchtige Sub. | 56.7% | 38.2% | 60.1% | 54.2% | 42.7% | 56.6% | 50.4% |
| Koks | 4.8% | 5.8% | 2.9% | 6.4% | 4.3% | 7.4% | 9.7% |
| Asche | 38.5% | 56.0% | 37.0% | 39.4% | 53.0% | 36.0% | 39.9% |

gegebenen Kukkersitprobe. Zur Bestimmung des spec. Gewichts ist zu bemerken, dass die Luft vom zerkleinerten Material recht hartnäckig zurückgehalten wird und somit auf ihre Entfernung einige Sorgfalt zu verwenden ist.

Der Wasserstoff und Stickstoffgehalt der organischen Substanz der einzelnen Schichten schwankt in recht engen Grenzen und der Kohlenstoffgehalt zwischen 70.5 und 72.4 %.

Es überrascht, dass der Kohlenstoffgehalt keineswegs in den untersten Flötzen am höchsten ist. Berechnet man den theoretischen Wärmewert der organischen Substanz auf Grund der Elementaranalyse, so ergibt sich zwischen diesen Werten und den calorimetrisch bestimmten *) ein ganz wesentlicher Unterschied und zwar verschiedener je nach den Schichten. Es lässt das darauf schliessen, dass die Kohlenstoffverbindungen der einzelnen Flötze zum Teil abweichender Konstitution sind, und es bliebe zu untersuchen, ob diese Verschiedenheit auch in den Verschmelzungsprodukten zum Ausdruck kommt.

Verhältnissmässig stark differieren die Zahlen betreffend den Schwefelgehalt.

Der grössere Teil des Schwefels ist im Kukkersit in anorganischer Bindung und zwar als Pyrit, vielleicht auch als Doppelschwefeleisen. Bei der Verschmelzung geht etwa die Hälfte des Pyrit-Schwefels in organische Verbindungen über, deren Entfernung aus den Destillaten recht unbequem ist. Etwa 10—20 % des Schwefels sind im Schiefer organisch gebunden. Neben der chemischen Bestimmung und Charakterisierung des Schwefels wurde eine physikalische Abscheidung mit Hilfe von Metylenjodid durchgeführt, wobei sich 50—60 % des Schwefels als Pyrit

*) Die calorimetrischen Bestimmungen sind im Fabriklaboratorium in Kochtel gemacht.

isolieren liessen. Der Rest des Pyritschwefels ist im Schiefer ungemein fein verteilt und lässt sich mit den üblichen Mitteln nicht herausholen.

Der besondere Charakter des estländischen Ölschiefers, der übrigens zur Zeit für den besten von allen bekannten Vorkommen gilt, erschwert ungemein seine Verarbeitung in den üblichen Verschmelzungsretorten — etwa vom Typus der in Schottland angewandten — auch bei Anwendung von überhitztem Dampf und Absaugen der Gase. Das Material ist ein schlechter Wärmeleiter, infolgedessen können grössere Retortenquerschnitte nicht in Anwendung kommen und auch bei vorsichtigstem Betrieb sind örtliche Überhitzungen der Retorte nicht zu vermeiden und damit im Zusammenhang tiefgehende Zersetzungen gerade der wertvolleren Bestandteile der Verschmelzungsprodukte, Pechbildung und hierdurch bedingte schwere Störungen eines regelmässigen Betriebes.

Von den neueren Arbeitsmethoden, die heisse Gase zur direkten Erhitzung des Materials anwenden, heisst es, dass sie betriebstechnisch ein glattes Arbeiten ermöglichen; selbstverständlich müssen die Heizgase möglichst sauerstofffrei sein. Das ältere Verfahren mit indirekter Materialerhitzung liefert neben den ungesättigten Schwerölen auch leichtere Öle mehr gesättigten Charakters, während das zweite Verfahren, bei Tieftemperatur-Destillationsbedingungen durchgeführt, hauptsächlich die schwereren ungesättigten Öle ergibt.

Da die ungesättigten Öle gegen Sauerstoff und Licht unbeständig sind, der Gebrauchswert aber unter anderem in hohem Maasse durch Beständigkeit und Unveränderlichkeit mit bestimmt wird, so sind weitere Verbesserungen der Destillationspraxis für die Zukunft der Ölschieferindustrie von höchster Bedeutung.

Von kaum geringerem Einfluss erscheint aber auch noch weiter die zweckentsprechende Verwertung der Verschmelzungs- und Verbrennungsrückstände — im Falle direkter Verheizung des Brandschiefers.

Es erscheint wahrscheinlich, dass nur bei befriedigender Lösung beider Aufgaben die Werte, die für die Ölschiefervorkommen errechnet worden sind, tatsächlich realisierbar werden.

Technologisches Laboratorium

M. Wittlich, S. Weshnjakow.

Dorpat, April 1922.