

И. В. НЕЧАЕВ, Э. Л. РАЯБЕЕ, К. Э. УРОВ

РАДИОЛИЗ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

1. ГАММА-РАДИОЛИЗ КЕРОГЕНА КУКЕРСИТА

подавляющее большинство работ по радиационной химии твердых горючих ископаемых посвящено радиолузу углей [1—9], данными о воздействии ионизирующего излучения на горючие сланцы мы не располагаем. Можно, однако, полагать, что изучение этой проблемы, как и в случае углей [8], должно иметь определенное теоретическое и практическое значение. Во-первых, радиолуз горючих сланцев под действием, например, γ -облучения в комплексе с различными физико-химическими методами анализа может дать дополнительную информацию о химической структуре и свойствах этих сложных природных объектов. Во-вторых, исследование влияния на сланцы ионизирующего излучения обязательно тогда, когда стоит вопрос об оценке роли радиационного фактора в их генезисе. И в-третьих, не исключено, что энергия ионизирующей радиации может быть использована для интенсификации и оптимизации существующих процессов сланцепереработки, а также может быть принята во внимание при создании новых технологий.

В настоящей работе приводятся предварительные данные об изменении под воздействием гамма-излучения свойств керогена эстонского сланца-кукерсита.

В качестве объекта изучения был выбран флотационный концентрат кукерсита, так называемый кероген-90, с содержанием условной органической массы (УОМ) 83,5 % (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика образцов концентрата кукерсита до и после γ -облучения, %

Показатель	Исходный кероген-90	Опыт/доза облучения, МГр			
		1/05	2/1,5	3/4,5	4/10,0
W^{a*}	1,3	1,4	1,4	,5	1,3
A^d	14,4	14,2	14,1	14,2	14,1
Условная органическая масса (УОМ) $[100 - A^d - (CO_2)_M]^{**}$	84,6	84,8	84,9	84,8	84,9
Элементный состав (на УОМ):					
Углерод	77,5	75,5	76,1	76,3	77,9
Водород	9,0	8,7	9,3	9,2	9,3
Кислород + сера (по разности)	13,5	15,8	14,6	14,5	12,8
Отношение Н/С (атом.)	1,39	1,38	1,47	1,45	1,43
Выход (на УОМ):					
битумоида А	1,10	1,44	1,38	1,08	0,88
битумоида С	0,56	0,35	0,26	0,29	0,86

* Здесь и в табл. 2: перед определением влаги пробу доводили до воздушносухого состояния.

** Содержание углекислоты карбонатов во всех образцах около 1,0 %.

Серию опытов по γ -облучению образцов керогена-90 проводили в стеклянных (стекло марки «пирекс») ампулах при комнатной температуре. Ампулы с навесками концентрата (около 50 г) предварительно вакуумировали до остаточного давления ~ 13 Па ($\sim 0,1$ мм рт. ст.) и запаивали. Свободный объем ампул ~ 100 см³.

Источником γ -излучения служил гамма-контур при атомном реакторе Института физики АН ЛатвССР. Энергия излучения $\sim 1,1$ МэВ; мощность дозы 4,2 Гр/с. Общая доза облучения в каждом опыте указана в табл. 1.

После облучения в ампулах с образцами был обнаружен газ, общее количество которого не определяли. Следует, однако, отметить, что в опытах 1 и 2 (доза соответственно 0,5 и 1,5 МГр) в ампулах сохранилось пониженное по сравнению с атмосферным давление, а в ампулах опытов 3 и 4 (4,5 и 10,0 МГр) давление стало избыточным. По данным газохроматографического анализа, газ радиолитиза в последних опытах содержал, % отн. (по объему): двуокиси углерода $\sim 50,0$; водорода $\sim 34,0$; окиси углерода $\sim 11,8$; метана $\sim 2,2$; этана $\sim 2,0$. По приблизительным расчетам, выход водорода в этих опытах не превышал 0,02% по массе, а выход углекислого газа — 0,7% по массе на УОМ.

Таблица 2

Характеристика исходного и подвергнутого γ -облучению дебитуминированных образцов концентрата кукурсита, %

Показатель	Исходный кероген-90	Опыт 4 (доза 10,0 МГр)
W^a	1,3	1,3
A^d	14,0	13,9
УОМ $[100 - A^d - (CO_2)_M^d]^*$	83,7	83,8
Элементный состав (на УОМ):		
Углерод	74,4	72,9
Водород	9,5	9,1
Кислород+сера (по разности)	16,1	18,0
Отношение Н/С (атом.)	1,53	1,50
Выход продуктов полукоксования (на УОМ):		
Смола	59,3	59,0
Полукокс	15,0	13,5
Вода пирогенетическая	7,4	5,6
Газ+потери (по разности)	18,3	21,9

* См. примечание** к табл. 1.

Таблица 3

Характеристика смол полукоксования исходного и подвергнутого γ -облучению дебитуминированных образцов концентрата кукурсита

Показатель	Исходный кероген-90	Опыт 4 (доза 10,0 МГр)
Относительная плотность d_4^{20}	0,9712	0,9836
Групповой химический состав обесфеноленых смол, %:		
углеводороды:		
неароматические	14,8	12,5
ароматические:		
одноядерные	0,9	0,5
конденсированные	30,2	30,1
нейтральные гетероатомные соединения (НГС), элюируемые <i>n</i> -гексаном		
НГС, элюируемые <i>n</i> -гексаном	31,3	27,9
НГС, не элюируемые <i>n</i> -гексаном	22,8	29,0
Содержание фенолов в суммарных смолах	13,8	14,7

Чтобы проследить за изменениями адсорбционной и абсорбционной активности концентрата кукурсита, вызванными γ -облучением, сразу после вскрытия ампул часть образцов отбирали и каждый отдельно обрабатывали следующими дейтерореагентами: тяжелой водой (D_2O), дейтерогидразином (N_2D_4) и иодистым дейтерометилом (CD_3I). Обработку пятикратным (по массе) избытком реагента проводили в воздушной среде при комнатной температуре в течение 24 ч. После этого реагенты удаляли вакуумированием при $80^\circ C$ и определяли изменения массы и элементного состава испытуемых проб. Аналогичной обработке подвергали и исходный кероген-90. Использование дейтерированных реагентов давало возможность одновременно выявлять изменение содержания активного водорода в керогене после радиолиза. Дейтероанализ обработанных образцов проводили по методике [10].

Таблица 4

Состав газа полукоксования исходного и подвергнутого γ -облучению дебитуминированных образцов концентрата кукурсита (в пересчете на безвоздушный газ), % (о объеме)

Компонент	Исходный шекероген-90	Опыт 4 (доза 10,0 МГр)
H_2	4,1	5,4
CH_4	16,6	17,7
CO	10,0	8,8
CO_2	32,5	29,1
C_2H_4	3,8	4,8
C_2H_6	11,0	11,6
H_2S	9,7	8,9
C_3H_6	4,0	4,2
C_3H_8	4,1	4,9
<i>изо</i> - C_4H_{10}	Следы	0,4
Бутен-1	1,3	1,6
<i>н</i> - C_4H_{10}	2,0	1,8
<i>транс</i> -Бутен-2	0,5	0,3
<i>цис</i> -Бутен-2	0,4	0,5
Сумма углеводородов	43,7	47,8
Отношение <i>н</i> -алканы/ <i>н</i> -алкены	3,2	3,4

Содержание хлороформенного (А) и бензол-метанольного (С) битумоидов во всех образцах концентрата определяли экстракцией в аппарате Сокслета в течение 40 ч (см. табл. 1). Гамма-облученный образец опыта 4, а также исходный концентрат кукурсита после дебитуминирования подвергали стандартному полукоксованию по ГОСТ 3168-66. Полученные смолы обесфеноливали 10 %-ным водным раствором гидроокиси натрия; обесфеноленные смолы разделяли на групповые компоненты методом тонкослойной полупрепаративной хроматографии на силикагеле зернением 0,04—0,1 мм, элюент *н*-гексан. Газохроматографический анализ битумоидов, смол, нейтральных групповых компонентов и фенолов смол проводили на аппарате «Хром-4» (ЧССР), использовали набивные и капиллярные колонки различной полярности в условиях программирования температуры. Характеристики исходных и облученных (доза в опыте 4 10,0 МГр) дебитуминированных образцов и смол их полукоксования представлены в таблицах 2 и 3. Состав газов полукоксования (табл. 4) определяли также газохроматографически.

Инфракрасные спектры твердых проб снимали в таблетках с бромидом калия на приборе UR-75 (ГДР), а ИК-спектры битумоидов и смол — на спектрофотометре ИКС-29.

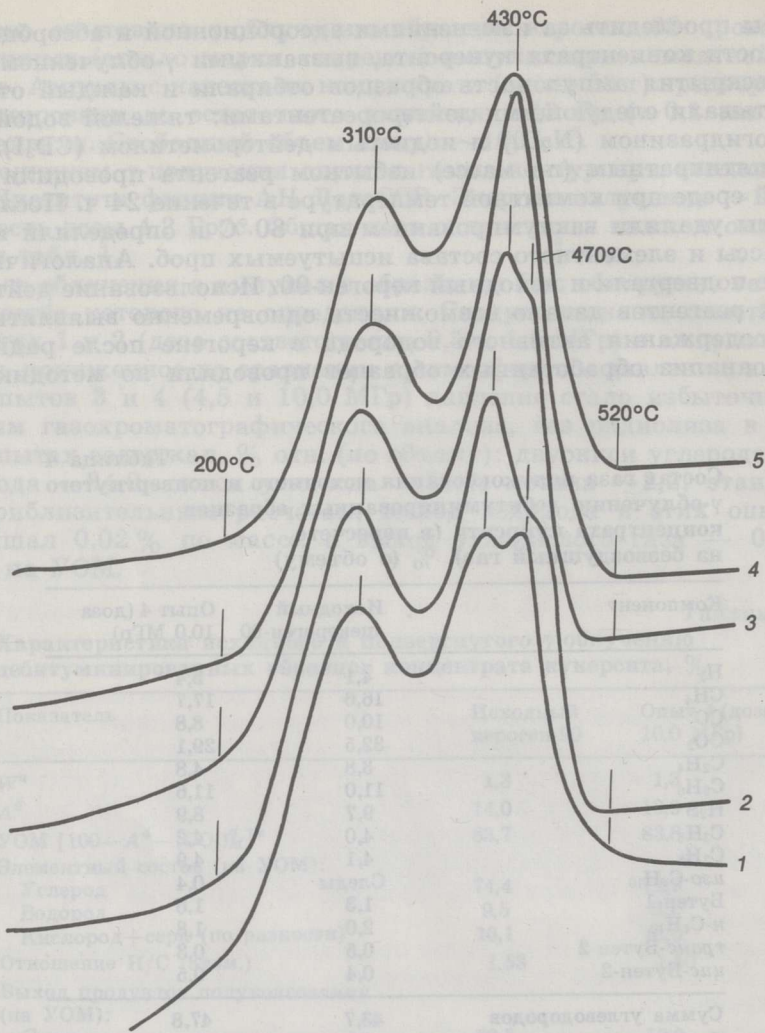


Рис. 1

Кривые ДТА исходного (1) и гамма-облученных (2—5) образцов керогена-90. Дозы облучения: 2 — 0,5, 3 — 1,5, 4 — 4,5, 5 — 10,0 МГр

Термогравиметрический анализ исходного и облученного керогена-90 осуществляли на Q-дериватографе ОД-102 (Венгрия)* (рис. 1).

Сравнительное исследование концентрата кукурсита перечисленными методами до и после γ -облучения показало:

1. В результате γ -облучения дозами 0,5—10,0 МГр концентрат приобретает темно-коричневый цвет, что свидетельствует о появлении дополнительных центров окраски, однако спекания или стеклования его не происходит. После облучения практически не изменяются такие технические показатели керогена-90, как зольность, содержание УОМ и др. (см. табл. 1).

2. По данным элементного, ИК- и дейтероанализа, поглощение (или присоединение) исходным и облученным образцами керогена-90 таких

* Анализ проводила Х. Тааль.

реагентов, как дейтерогидразин, тяжелая вода и иодистый дейтерометил, одинаково незначительно. Следовательно, адсорбционная и абсорбционная активность концентрата после γ -облучения существенно не изменилась.

3. Основными компонентами газа радиолитического концентрата кукурсита являются водород, двуокись и окись углерода, в небольших количествах обнаружены также метан и этан.

4. В ИК-спектре образца, облученного дозой 0,5 МГр (спектр 2 на рис. 2), появилась интенсивная полоса поглощения в области 1650 см^{-1} , однако это может быть и артефактом, так как спектры остальных облученных проб практически не отличаются от спектра исходного керогена-90.

5. Гамма-облучение не приводит к сколь-нибудь значительному изменению выхода битумоидов А и С и продуктов стандартного полукоксования испытываемых проб (таблицы 1 и 2). Однако необходимо отме-

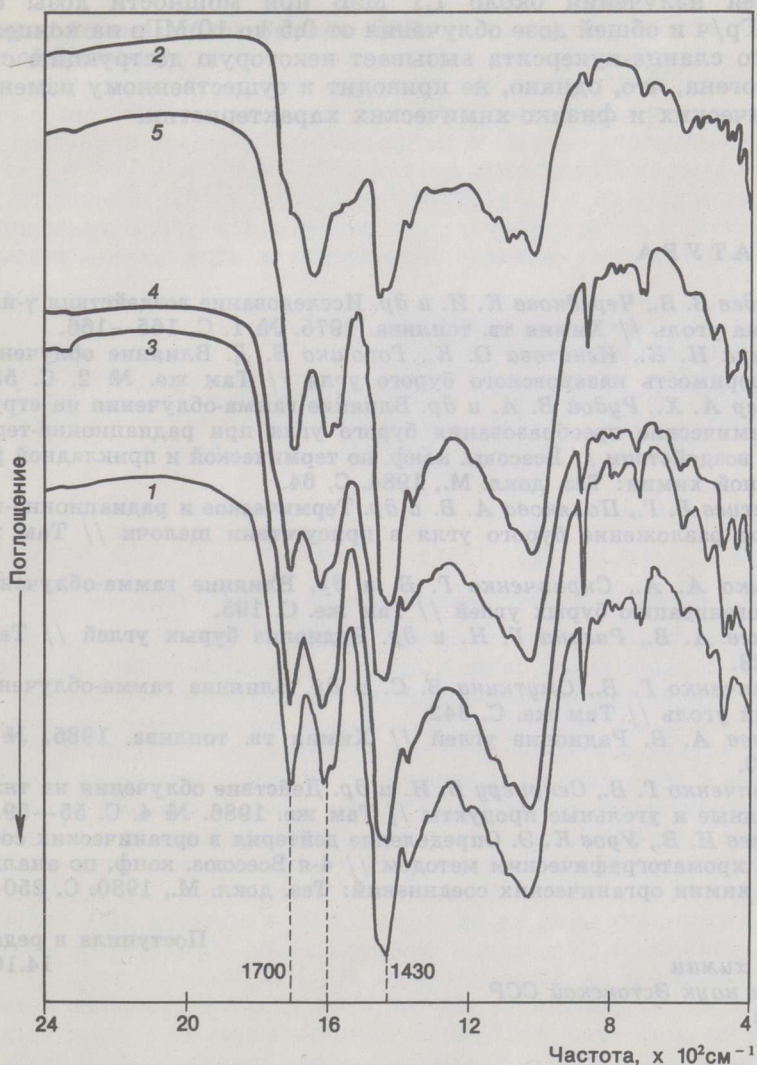


Рис. 2

ИК-спектры исходного (1) и гамма-облученных (2—5) образцов керогена-90. Дозы облучения: 2 — 0,5, 3 — 1,5, 4 — 4,5, 5 — 10,0 МГр

туть, что в смоле полукоксования концентрата, облученного дозой 10,0 МГр, несколько увеличивается содержание полярных гетероатомных соединений и уменьшается содержание неароматических углеводов (табл. 3). Состав же газов полукоксования остается (в пределах ошибки газохроматографического метода анализа) практически неизменным (табл. 4).

6. При термогравиметрическом анализе исходного керогена-90 на кривой ДТА проявляются три экстремума в области температур 310, 430 и 470 °С (рис. 1). По мере увеличения дозы облучения исчезает экзотермический максимум при 470 °С и увеличивается максимум при 430 °С. Можно предположить, что под действием γ -радиации в ОБ концентрата кукурсита разрушается какая-то группа химических и межмолекулярных связей, которые проявляются на кривых ДТА в виде экстремума при 470 °С, и образуются новые связи, чему соответствует максимум при 430 °С.

Подводя итоги, можно сделать вывод, что воздействие γ -радиации с энергией излучения около 1,1 МэВ при мощности дозы около $1,5 \cdot 10^4$ Гр/ч и общей дозе облучения от 0,5 до 10 МГр на концентрат эстонского сланца-кукурсита вызывает некоторую деструкцию связей в ОБ керогена, что, однако, не приводит к существенному изменению его технических и физико-химических характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев В. В., Чередкова К. И. и др. Исследование воздействия γ -излучения на уголь // Химия тв. топлива. 1975. № 1. С. 165—166.
2. Ларина Н. К., Игнагова О. К., Горошко В. Д. Влияние облучения на растворимость назаровского бурого угля // Там же. № 2. С. 55—59.
3. Брегер А. Х., Рудой В. А. и др. Влияние гамма-облучения на структурно-химические преобразования бурого угля при радиационно-термическом воздействии // Всесоюз. конф. по термической и прикладной радиационной химии: Тез. докл. М., 1984. С. 64.
4. Дзангиев Б. Г., Полякова А. В. и др. Термическое и радиационно-термическое разложение бурого угля в присутствии щелочи // Там же. С. 116.
5. Кричко А. А., Скрипченко Г. Б. и др. Влияние гамма-облучения на гидрогенизацию бурых углей // Там же. С. 195.
6. Руднев А. В., Разина Г. Н. и др. Радиоллиз бурых углей // Там же. С. 323.
7. Скрипченко Г. Б., Смуткина З. С. и др. Влияние гамма-облучения на бурый уголь // Там же. С. 342.
8. Руднев А. В. Радиоллиз углей // Химия тв. топлива. 1985. № 3. С. 3—10.
9. Скрипченко Г. Б., Секриеру В. И. и др. Действие облучения на тяжелые нефтяные и угольные продукты // Там же. 1986. № 4. С. 55—59.
10. Нечаев И. В., Уров К. Э. Определение дейтерия в органических соединениях хроматографическим методом // 4-я Всесоюз. конф. по аналитической химии органических соединений: Тез. докл. М., 1980. С. 250—251.

Поступила в редакцию
14.10.1987

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

RADIOLYSIS OF ORGANIC MATTER OF OIL SHALES

1. γ -RADIOLYSIS OF KUKERSITE KEROGEN

Comparative investigation of technical and physicochemical characteristics of the flotation concentrate of Estonian kukersite shale (kerogen-90) before and after γ -radiolysis has been carried out. γ -Irradiation of vacuum-treated samples was performed on the γ -contour at the nuclear reactor of the Institute of Physics, Latvian SSR Academy of Sciences. Irradiation energy was about 1.1 MeV, dose rate 4.2 Gr/s, total irradiation dose 0.5—10.0 MGr.

Untreated and irradiated shale samples were analyzed using IR spectroscopy, thermogravimetry and the tracer method, as well as gas-liquid chromatography of the thermal destruction products of shale. It has been established that γ -radiolysis contributes to the destruction of some types of chemical and intermolecular bonds in kerogen-90. However, no changes in its properties are observed.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,
 Institute of Chemistry
 Tallinn

Таблица 1

Проба	Вязк. ност. W, 0.1 A ²	Содерж. азота, %	Содерж. серы, %	Содерж. азота, %	Содерж. серы, %	Элементарный состав			Содерж. азота, %	Содерж. серы, %
						C	H	N		
37	4.2	0.21	0.27	12.0	8.5	77.5	12.0	11.5	0.21	0.27
38	3.8	0.20	0.26	11.8	8.4	77.8	11.8	11.5	0.20	0.26

С целью изучения влияния радиационного воздействия на свойства исходного материала исследовались две пробы торфяных сланцев Түрковского месторождения БССР с различным содержанием карбонатов (табл. 1). Исходный материал подвергался измельчению до фракции 0,1 мм, высушивался в вакуумной сушилке при температуре 20 °С. Образцы образцов НК-5 в водной среде при температуре 100 °С помещались в кварцевую колбу объемом 100 г, содержащую 100 г раствора азотной кислоты. Колбу помещали в ванну с жидким азотом. Эффективность этого воздействия на образец исследовали методами НК-спектрографии, термического анализа, рентгенофлуоресцентного анализа. Кроме того, образцы сланцев подвергались воздействию радиации на установке УР-20 в области 100—1500 кВ. Ионизационным КР-техником притоложной области Түрковской области проводили на детекторе ОД-108. Натриевую соль массой около 500 мг растворяли в 20 мл воды при 1000 °С в платиновом тигле под крышкой со скоростью 10 л/мин. Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на приборе ДРОН-2. Удельная активность раствора ГвК-108 для проб НК-38 и НК-39 равнялась 30 мВ, проб НК-37 и НК-38 соответственно, в течение времени 5 с. Диапазон энергии 3—150 кВ, скорость сканирования 2 град/мин.