

Ю. И. ГОРЬКИЙ, З. К. ЛУКЬЯНОВА, В. С. ЗЕНЬКОВ,
Е. А. ЮРКЕВИЧ, Т. А. ПИСКУНОВА, Е. В. АНУФРИЕВА

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ БЕЛОРУССКОЙ ССР ПРИ РАДИАЦИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

В числе физико-химических методов, которые применяют для модификации структуры горючих ископаемых и продуктов их переработки, довольно широко используется радиоллиз [1, 2]. Известно, что радиационное облучение способствует протеканию в облучаемом веществе как деструктивных, так и поликонденсационных процессов [3]. В горючих сланцах Белоруссии органическое вещество (ОВ) прочно связано с минеральной составляющей, поэтому, чтобы обеспечить более эффективную их переработку, необходимо эту связь разрушить. В предлагаемой статье описано применение с этой целью радиоллиза.

Таблица 1

Характеристика проб горючих сланцев
Туровского месторождения БССР, %

Проба	Влаж- ность W^a	Золь- ность A^d	$(CO_2)^d$ карбо- натов	Услов- ная ор- ганиче- ская масса	Элементный состав				Органиче- ский угле- род
					С	Н	S	O + N	
3Т	4,2	78,1	3,7	16,2*	12,0	1,8	2,7	5,4	11,0
25	3,8	66,6	16,2	17,2	15,6	1,7	2,1	14,0	11,2

* С учетом поправки на конституционную воду глинистых минералов.

Исследовали две пробы горючих сланцев Туровского месторождения БССР с различным содержанием карбонатов (табл. 1). Горючий сланец, предварительно измельченный до крупности 0,1 мм, подвергли радиационному облучению быстрыми электронами на установке ИЛУ-6 в воздушной среде при температуре 20 °С. Энергия быстрых электронов 2 МэВ. Навеску сланца массой 100 г помещали в металлическую кюветку размером 12 × 21 см. Дозу облучения определяли с помощью дозиметрической пленки. Эффективность его воздействия на сланец исследовали методами ИК-спектрального, термического и рентгенофазового анализа. Кроме того, облученный сланец коксовали.

ИК-спектры получены на приборе UR-20 в области 400—4000 см⁻¹ с использованием КВr-техники приготовления образцов. Термический анализ проводили на дериватографе ОД-103. Навеску сланца массой около 500 мг нагревали от 20 до 1000 °С в платиновом тигле под крышкой со скоростью 10 К/мин. Рентгенофазовый анализ выполняли на приборе «ДРОН-2». Условия съемки: излучение CuK_{α} , ток трубки 33 мА, напряжение 30 кВ, графитовый монохроматор, постоянная времени 5 с, диапазон съемки 3—130°, скорость сканирования 2 град/мин.

ИК-спектроскопические исследования показали, что под действием радиационного облучения положение полос поглощения как органических (3420—3400, 2930, 2855 и 1720 см⁻¹), так и неорганических (3700, 3120, 2520, 1805, 1460—1420, 1100, 1040, 920, 880, 800, 780, 730, 715, 690, 520, 470 и 430 см⁻¹) структурных групп и связей не меняется, поскольку глубокой деструкции исходного вещества сланца при этом не происходит. Однако спектроскопические параметры некоторых химических группировок, таких, как

$$\frac{D_{2930}^{\text{CH}_2\text{CH}_3}}{D_{3620}^{\text{OH}}}, \quad \frac{D_{3400}^{\text{OH}}}{D_{2930}^{\text{CH}_2\text{CH}_3}}, \quad \frac{D_{2930}^{\text{CH}_2\text{CH}_3}}{D_{880}^{\text{CO}_2^-}}, \quad \frac{D_{475}^{\text{SiO}_{\text{общ}}}}{D_{2930}^{\text{CH}_2\text{CH}_3}},$$

изменяются (табл. 2), что свидетельствует об определенных изменениях межмолекулярных взаимодействий [4]. Следует также отметить факт перераспределения интенсивности полос поглощения $\delta_{\text{CO}_3}^{2-}$ различных карбонатов (проба 25):

$$\frac{D_{730}^{\text{CO}_3(\text{доломит})}}{D_{800}^{\text{SiO}(\text{кварц})}}, \quad \frac{D_{715}^{\text{CO}_3(\text{кальцит})}}{D_{800}^{\text{SiO}(\text{кварц})}}$$

[5], что, по-видимому, связано с преобразованием карбонатов под воздействием радиационного облучения.

Таблица 2

ИК-спектры горючих сланцев, подвергнутых радиационному облучению

Спектроскопические параметры	Проба 3Т		Проба 25	
	Сланец			
	исходный	облученный (доза 50 Мрад)	исходный	облученный (доза 50 Мрад)
$\frac{D_{3400}^{\text{—OH...O}}}{D_{3620}^{\text{—OH}}}$	1,0	1,0	1,0	1,0
$\frac{D_{3400}^{\text{—OH...O}}}{D_{2930}^{\text{CH}_2\text{CH}_3}}$	1,3	1,0	0,6	0,5
$\frac{D_{730}^{\text{—CO}_2^-}}{D_{800}^{\text{SiO}}}$	—	—	1,4	0,8
$\frac{D_{715}^{\text{—CO}_2^-}}{D_{800}^{\text{SiO}}}$	—	—	1,20	1,35
$\frac{D_{2930}^{\text{CH}_2\text{CH}_3}}{D_{3620}^{\text{—OH}}}$	0,7	1,0	1,7	2,1
$\frac{D_{475}^{\text{SiO}_{\text{общ}}}}{D_{2930}^{\text{CH}_2\text{CH}_3}}$	5,0	4,0	3,0	2,5
$\frac{D_{2930}^{\text{CH}_2\text{CH}_3}}{D_{880}^{\text{—CO}_2^-}}$	—	—	0,5	0,7
$\frac{D_{1720}^{\text{C=O}}}{D_{880}^{\text{—CO}_2^-}}$	0,4	0,4	0,45	0,45
$\frac{D_{880}^{\text{—CO}_2^-}}{D_{475}^{\text{SiO}_{\text{общ}}}}$	0,15	0,2	0,65	0,6

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют также об изменении под действием облучения минеральной части горючих сланцев (табл. 3; рис. 1). Рентгенограмма облученного сланца отличается от исходной рентгенограммы прежде всего изменением интенсивности некоторых рефлексов глинистых минералов (интервал углов 2θ $11-22^\circ$ для обеих проб) и карбонатов (угол 2θ $30,9^\circ$, определяющее межплоскостное расстояние d $2,89 \text{ \AA}$). Кроме того, отмечено исчезновение одних пиков (угол 2θ $11,5^\circ$ в случае пробы 3Т) и появление других пиков (угол 2θ $12,57^\circ$ и d $7,04 \text{ \AA}$ в случае той же пробы).

Таблица 3

Параметры рентгенограмм горючих сланцев, подвергнутых радиационному облучению

Межплоскостное расстояние d , \AA	Интенсивность I , мм, для сланца	
	исходного	облученного (доза 25 Мрад)
Проба 3Т		
7,52—7,56	40,5	17,5
7,12—7,15	37	П.о.
7,04	П.о.*	54
4,23—4,25	39	28,5
3,32—3,33	105	101
3,22—3,24	48,5	43,5
2,79	22,5	31,5
2,55—2,58	20	21
Проба 25		
7,54—7,56	8	20,5
7,14—7,15	П.о.	18
4,21—4,24	28	30
3,32	70	77
3,01—3,02	82,5	103,5
2,89	875	118,5
2,19	22,5	15
1,81	24,5	19
1,79	30	12,5

* П.о. — пик отсутствует.

По результатам термического анализа прослеживается и влияние радиации на минеральные компоненты горючих сланцев (рис. 2). В случае малокарбонатной пробы 3Т заметно изменяется конфигурация кривой ДТГ в интервале температур $500-650^\circ\text{C}$. После облучения пик при 530°C исчезает, и при этом становится заметным влияние дозы облучения. Поскольку термическое превращение сланца в этом интервале температур связывают с деструкцией органоминерального комплекса сланцев [6], в котором существенна роль глинистых минералов, то естественно предположить, что они претерпевают изменения под действием радиации.

Влияние радиационного облучения на карбонаты довольно четко прослеживается для пробы 25, в которой они представлены в основном доломитом. Из рис. 2 видно, что пик при 795°C , обусловленный разложением части доломита, значительно меньше. Аналогичным образом для малокарбонатной пробы 3Т пик карбонатов (преимущественно анкерита) при 815°C несколько уменьшился и переместился приблизительно на 30 K в область меньших температур. Кроме того, по результатам термического анализа выявляется влияние радиации на ОВ исследованных проб горючих сланцев. Так, существенно изменяются величины потерь массы сланца в целом в интервале температур $200-520^\circ\text{C}$, а также в интервале $350-520^\circ\text{C}$, который характеризует наиболее активный период разложения ОВ сланца (табл. 4).

Результаты термического анализа горючих сланцев,
подвергнутых радиационному облучению

Доза облучения, Мрад	Потеря массы, % на сухой сланец, в интервале температур, °С						Скорость разложения ОВ в интервале температур 350—520 °С, %/мин
	до 200	200—520	350—520	520—650	650—980	20—980	
Проба 3Т							
10	4,3	11,2	9,6	4,1	7,6	22,9	3,42
25	3,8	11,6	10,0	3,7	7,1	22,4	3,69
50	3,6	11,0	9,5	4,2	8,6	23,8	3,60
Исходный образец							
3,4	10,4	9,1	4,6	8,1	23,1	3,38	
Проба 25							
50	2,6	12,1	10,5	2,7	19,8	34,6	3,78
Исходный образец							
2,9	8,6	7,0	3,3	22,2	34,1	2,42	

В этом интервале температур заметно возрастает и скорость разложения. Соответственно, ощутимо уменьшается величина потерь массы сланца в интервалах температур 520—650 и 650—980 °С. Потери массы сланца при нагревании до 200 °С увеличиваются незначительно, что, видимо, связано с интенсификацией реакции дегидратации, обусловленной радиационным облучением.

Итак, радиационное облучение изменяет энергетическое состояние как ОВ, так и минеральной составляющей белорусских горючих сланцев, что не может не отражаться на процессе их термического разложения.

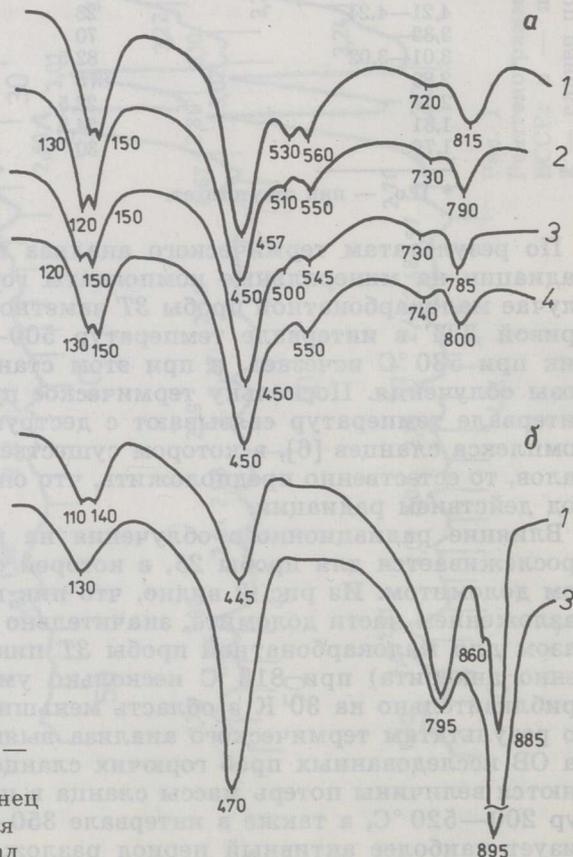


Рис. 2
Кривые ДТГ горючих сланцев
Туровского месторождения: а —
проба 3Т, б — проба 25; 1 —
исходный сланец, 2—4 — сланец
после радиационного облучения
дозой 10 (2), 25 (3), 50 (4) Мрад

**Коксование горючих сланцев,
подвергнутых радиационному облучению, %**

Доза облучения, Мрад	Выход продуктов на сухой сланец					Выход смолы на ОБ	Относительное увеличение выхода смолы
	Смола	Пирогенетическая вода	Коксовый остаток	Газ	Невязка		
Проба 3Т							
10	7,6	4,9	82,9	4,6	—	46,9	22,6
25	6,7	3,8	81,4	6,4	-1,7	40,7	8,1
50	6,7	3,4	82,7	6,2	-1,0	41,4	8,1
Исходный образец							
	6,2	4,3	82,8	6,7	—	38,3	—
Проба 25							
50	9,4	2,9	78,4	7,8	-1,5	60,6	16,0
Исходный образец							
	8,1	1,0	82,8	6,3	-1,8	55,8	—

Таблица 6

Характеристика смолы и газа, полученных при коксовании горючих сланцев, подвергнутых радиационному облучению, выход отдельных групп соединений смолы, % (по массе)

Доза облучения, Мрад	Групповой состав смолы				Выход на сухой сланец		
	Углеводороды		Гетероатомные соединения	Нехромотографуемый остаток	углеводородов		гетероатомных соединений
	неароматические	ароматические			неароматических	ароматических	
Проба 3Т							
10	28,0	32,0	32,0	8,0	2,13	2,43	2,43
25	32,0	32,0	28,0	8,0	2,14	2,14	1,88
50	29,0	26,0	27,0	18,0	1,94	1,74	1,81
Исходный образец							
	31,0	26,0	30,0	13,0	1,92	1,61	1,86
Проба 25							
50	29,0	26,0	31,0	14,0	2,67	2,39	2,85
Исходный образец							
	23,0	33,0	30,0	14,0	1,86	2,67	2,43
Доза облучения, Мрад	Состав газа						
	H ₂ S	CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄	
Проба 3Т							
10	—	74,6	6,6	5,5	2,5	10,8	
25	1,6	74,6	6,2	7,3	2,3	8,0	
50	1,2	75,7	6,7	5,4	2,5	8,5	
Исходный образец							
	0,6	76,6	2,8	8,8	2,0	9,2	
Проба 25							
50	13,5	54,5	7,2	12,9	2,4	9,5	
Исходный образец							
	17,0	51,5	4,4	7,5	1,2	18,4	

Облученные образцы горючих сланцев обеих проб коксовали до 750 °С со скоростью 10 К/мин в кварцевой реторте, помещенной в трубчатую электропечь (табл. 5). Продукты разложения удаляли из реакционной зоны потоком гелия (расход гелия 25 мл/мин). Газ, получаемый в процессе термического разложения, анализировали с по-

мощью хроматографов ЛХМ-72 и «Газохром-3101» после каждого подъема температуры на 50 К. Одновременно замечали количество выделяющейся смолы и пирогенетической воды. Групповой состав смолы определяли методом двумерной тонкослойной хроматографии на пластинках размером 9 × 12 см с закрепленным слоем адсорбента — силикагеля L, элюенты — гексан и смесь гексана с бензолом в соотношении 1 : 1. Оказалось, что предварительное облучение сланца изменяет характер процесса его термического разложения. Прежде всего следует отметить (на примере пробы 3Т), что облучение снижает термическую устойчивость сланца, что проявляется в снижении на 80—100 К температуры начала выделения смолы.

Кроме того, облученный сланец дает гораздо больший выход смолы, хотя определенной зависимости выхода от дозы облучения в исследованном диапазоне доз не прослеживается. По характеру термического разложения облученного сланца более карбонатная проба 25 сходна с малокарбонатной пробой 3Т: выход смолы увеличивается, однако, если судить по выходу коксового остатка, степень деструкции ОВ пробы 25 выше.

Влияние радиации заметнее сказывается на составе газа, состав же смолы изменяется несущественно, хотя в расчете на сухой сланец выход неароматических и ароматических углеводородов из облученных образцов сланца обеих проб больше, чем из необлученных (табл. 6). К тому же, в газе, полученном из облученного горючего сланца, увеличивается содержание водорода и более чем в два раза возрастает содержание непредельных углеводородов. Это хорошо согласуется с существующими концепциями радиационной химии и особенностями состава ОВ горючих сланцев, а именно наличием в его макромолекуле алифатических фрагментов, легко подвергающихся радиолизу [3, 7]. Увеличение выхода жидких и газообразных углеводородов при коксовании облученного сланца свидетельствует о том, что в смолу и газ переходит большая часть углерода, содержащегося в ОВ сланца.

Таким образом, установлено, что радиационное облучение горючих сланцев может интенсифицировать процесс их термического разложения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Руднев А. В. Радиоллиз углей // Химия тв. топлива. 1985. № 3. С. 3—11.
2. D'Anjon D., Litman R. Индуцированное гамма-излучением разложение горючего сланца // Radiochem. and Radioanal. Lett. 1981. Т. 50, № 1. С. 37—44.
3. Своллоу А. Радиационная химия. — М., 1976.
4. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. — М., 1971. С. 14—16.
5. Болдырев А. И. Инфракрасные спектры минералов. — М., 1976. С. 117—118, 176—179.
6. Кундель Х. А., Иоонас Р. Э., Ефимов В. М., Биттер Л. А. Дериватографическое исследование процесса термического разложения горючих сланцев // Химия тв. топлива. 1981. № 1. С. 65—71.
7. Уров К. Э., Клесмент И. Р., Побуль Л. Я. и др. Новые данные об органическом веществе верхнедевонских горючих сланцев Белоруссии. Сланцы Туровского и Любанского месторождений // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 1. С. 41—57.

Представил А. Я. Аарна

Институт торфа
Академии наук Белорусской ССР
г. Минск

Поступила в редакцию

19.06.1987

Повторно 9.04.1988

CHANGES IN THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF BYELORUSSIAN OIL SHALES BY IRRADIATION

The efficiency of fast-electron irradiation of oil shales from the Turov deposit of Byelorussia was investigated by means of IR spectroscopy, thermal and X-ray analysis, as well as by coking (up to 750 °C). It was established that irradiation led to changes in the structure and properties of organic and mineral matter of oil shales and character of their thermal destruction. The oil yield (chiefly of the hydrocarbon part) increased up to 8—22 %. Irradiation influenced considerably the composition of gas. The content of hydrogen was increased, while that of unsaturated hydrocarbons more than doubled.

*Academy of Sciences of the Byelorussian SSR,
Institute of Peat
Minsk*