

В. С. ЗЕНЬКОВ, В. С. ПАРМОН

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

В настоящее время использование высокозольных горючих сланцев (ГС) в качестве энергетического сырья неэффективно по ряду известных причин [1]. Перспективным направлением является переработка ГС по энерготехнологической схеме термического разложения [2]. Однако переработка в целях получения высококалорийного жидкого и газообразного топлива связана с большими энергозатратами, обусловленными низким содержанием органического вещества (ОВ) в сланце, а существующие схемы обогащения не обеспечивают необходимой глубины разделения ОВ и минеральных компонентов ГС, что связано с характером их взаимосвязи [3].

Современные представления о структуре ОВ горючих сланцев опираются на результаты изучения продуктов их термического разложения [4, 5]. При этом влияние исходного состава ГС и их минеральной части в большинстве случаев не учитывается, хотя известно [6, 7], что характер процесса термической деструкции каустобиолитов в большой степени определяется составом ОВ и минеральных компонентов. В этом смысле изучение характера распределения ОВ в минеральной составляющей и их взаимосвязи выступает как первоочередная задача, решение которой будет способствовать повышению эффективности комплексной переработки высокозольных горючих сланцев.

Исследования ГС Туровского месторождения Белорусской ССР показали, что их ОВ представлено в основном двумя разновидностями, из которых преобладают соединения, равномерно смешанные с глинистыми минералами хлорит-монтмориллонитового состава. ОВ, тяготеющего к минеральной составляющей песчано-алевритовой размерности с преобладанием гидрослюд, меньше.

Минеральная составляющая ГС характеризуется своеобразным комплексом глинистых минералов, которые трудно различить при помощи обычных методов исследования. Поэтому мы попытались использовать различия в кристаллофизических характеристиках основных глинистых минералов (а именно, их сорбционную селективность по отношению к ОВ горючих сланцев) и на этой основе определить специфику их взаимодействия с ОВ при термической деструкции. При этом был использован метод электронографии, который дает возможность изучать взаимодействие веществ в межслоевых пакетах.

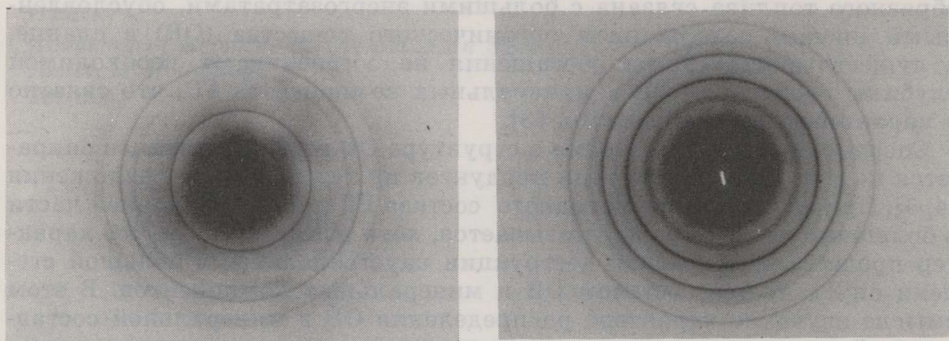
Как известно, электронографический структурный анализ основан на использовании явления рассеяния электронов на твердых телах. Метод позволяет изучать распределение вещества в тонких пленках толщиной до 100 нм. Э. Г. Пинскер [8], Б. К. Вайнштейн [9] и другие исследователи установили, что между дифракционной картиной, полученной при рассеянии электронов, и структурой кристаллической ре-

шетки существует однозначная связь. Пользуясь методом Фурье-анализа, по дифракционной картине можно получить данные о реальном расположении атомов в кристаллической решетке вещества. Такие результаты были многократно подтверждены рентгеноструктурными исследованиями, и поэтому можно считать, что электронографический структурный анализ является достаточно надежным инструментом для исследования тонких слоев вещества, а также мелкокристаллических объектов, к которым можно отнести и объекты, изученные нами.

Исследовали образцы горючих сланцев Туровского месторождения с размером зерен $6,3 \cdot 10^{-5}$ м и содержанием ОВ 16,3 %. Их подвергли высокоскоростной (100 °С/с) термической обработке при различных температурах в интервале от 200 до 750 °С. Для получения электронограмм подготовленные образцы ГС суспендировали до взвешенного состояния в смеси этилового спирта с водой. Затем каплю взвеси наносили на коллодиевую подложку толщиной примерно 10^{-8} м и высушивали при различных режимах для того, чтобы получить определенную ориентацию вещества на подложке. Наилучшие результаты дала естественная сушка в полужакрытой емкости. Приготовленные таким образом препараты исследовали на электронографе «ЭМР-100»; электронограммы фиксировали на фотопластинках методом кратных экспозиций (рисунок).

а

б



Электронограммы горючего сланца: исходного (а) и подвергнутого пиролизу при температуре 750 °С (б)

Межплоскостные расстояния определяли по известной в электронографии формуле

$$d_{hkl} = 2L\lambda / 2r_{hkl}$$

где hkl — индексы плоскости, перпендикулярной вектору, выходящему из начала координат; $L\lambda$ — постоянная прибора, зависящая от типа электронографа и величины ускоряющего напряжения; r_{hkl} — расстояние от центра электронограммы до дифракционного максимума.

Связь между межплоскостными расстояниями и периодами решетки определяется по известной квадратичной формуле для моноклинной решетки

$$1/d_{hkl}^2 = h^2/a\sin^2\beta + k^2/b^2 + l^2/(\cos\beta)^2 - 2hlc\cos\beta/acs\sin^2\beta,$$

где a , b , c — периоды кристаллической решетки; β — угол моноклинности.

Из этой формулы расчетным путем можно определить размер элементарной ячейки кристалла и соответственно присвоить каждому отражению определенный индекс hkl , то есть обозначить их опреде-

ленным образом. После проведения такой же процедуры для всех остальных электронограмм можно сопоставить межплоскостные расстояния, соответствующие строго определенным плоскостям. А это применительно к сланцам дает возможность судить о характере взаимодействия ОВ и минеральной части.

Как видно из электронограмм, большой вклад в картину дают неупругорассеянные электроны, которые обусловлены мелкокристаллическостью образца, его сложным составом, а также неупорядоченностью размещения кристаллов на коллодиевой подложке. Значения межплоскостных расстояний для исходного сланца и при температурах термолиза 200, 260 и 320 °С совпадают, за исключением некоторых отсутствующих дифракционных максимумов, которые маскируются интенсивностями других близкорасположенных рефлексов и значительным фоном. Однако уже для температур 400 °С и выше имеет место значительное изменение межплоскостных расстояний в сторону увеличения (таблица).

Межплоскостные расстояния ГС, исходных и подвергнутых пиролизу

<i>hkl</i>	Исходный сланец	Температура пиролиза, °С					
		200	260	320	400	500	520
Межплоскостные расстояния, нм							
100	—	—	—	—	—	0,5842	—
110	0,4370	0,4406	0,4406	0,4406	—	—	—
120	—	—	—	—	—	0,3420	—
030	—	—	—	—	0,3040	0,2937	0,3058
130	0,2765	—	—	—	—	—	—
200	0,2549	0,2549	0,2549	0,2549	0,2722	0,2736	0,2751
220	—	0,2303	—	—	—	—	—
040	—	—	—	—	0,2157	—	0,2166
230	—	—	—	—	0,1929	0,1977	0,1969
300	0,1688	0,1677	0,1677	—	—	0,1805	—
310	—	—	—	—	—	—	0,1811
320	—	—	—	—	—	0,1672	—
240	—	—	—	—	0,1580	—	—
330	0,1485	0,1477	0,1477	—	—	—	—
400	0,1284	0,1277	0,1281	0,1277	0,1365	—	0,1379
430	—	—	—	—	0,1232	—	—
070	—	—	—	—	—	0,1281	0,1238
350	0,1232	0,1226	0,1226	0,1232	—	—	—
360	—	—	—	—	0,1120	—	—
430	—	—	—	—	—	0,1226	—

Известно, что термические эффекты являются отражением совмещенных процессов пиролиза ОВ и минеральной части. Их появление обусловлено началом разрушения структурной основы сланца и выделением адсорбционной воды при 120—200 °С и конституционной и пиролизной воды при 650 °С. Эти термические превращения совмещаются во времени с эффектом глубокого пиролиза ОВ.

Существующее мнение о двойном характере поглощения ОВ глинистыми минералами базируется в основном на результатах инфракрасной спектроскопии и термического анализа. Обнаруженные два экзотермических эффекта при 340 и 533 °С связываются со специфическим поглощением ОВ, то есть ОВ, поглощенное экстраламеллярно, сгорает при 200—500 °С, а ОВ, поглощенное интерламеллярно, — при 640—850 °С. По нашим данным, в интервале температур 400—520 °С, который соответствует интенсивному термическому разложению, в ГС происходит значительное изменение межплоскостных расстояний по сравнению с этими расстояниями в исходном ГС и в твердом остатке низкотемпературной обработки. Это, по-видимому, обусловлено увели-

чением энергии ОВ, заключенного между слоями глинистого минерала, при разрушении его связей с минеральной частью. Очевидно, при температурах 500—520 °С происходит окончательная деструкция ОВ. Это подтверждается незначительным изменением межплоскостных расстояний по сравнению с изменениями при температуре 400 °С. При температуре 750 °С оставшаяся минеральная часть имеет такие же межплоскостные расстояния, как у глинистых минералов.

Сопоставление полученных данных с кривыми термического анализа и значениями энергии активации, рассчитанными по методу Ван-Кревелена для тех же образцов, показывает удовлетворительное совпадение изгибов кривой ДТА, величин энергии активации и изменений межплоскостных расстояний, полученных методом электронографии.

Таким образом, увеличение температуры пиролиза горючих сланцев приводит к увеличению межплоскостных расстояний за счет изменения энергии ОВ в межпакетном пространстве, а затем к их стабилизации вследствие удаления ОВ. Это служит косвенным доказательством того, что ОВ проникает в межплоскостное пространство глинистых минералов в сланцах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горький Ю. И., Лукьянова З. К., Стельмах Г. П., Яременко И. А. Проблемы комплексного использования горючих сланцев Белорусской ССР. — Минск, 1984. С. 104.
2. Эпик И. Важнейшие опытные, промышленные и демонстрационные установки для переработки горючих сланцев // Изв. АН ЭССР. Хим. 1983. Т. 32. № 2. С. 81—97.
3. Лиштван И. И., Зеньков В. С., Горький Ю. И. Распределение микрокомпонентов горючих сланцев по гранулометрическим фракциям // Вест. АН БССР. Сер. хим. наук. 1983. № 2. С. 86—89.
4. Термическая переработка сланца-кукерсита / Под ред. М. Я. Губергрица. — Таллин, 1966.
5. Гринберг И. В., Стрельникова А. Т. Исследование механизма окислительного превращения карпатских менилитовых сланцев // Химия тв. топлива. 1971. № 5. С. 73—76.
6. Лиштван И. И., Зеньков В. С., Горький Ю. И., Морзак Г. И. Особенности природы органического вещества горючих сланцев Туровского месторождения // Докл. АН БССР. 1984. Т. 28. № 7. С. 632—684.
7. Уров К. Э., Высоцкая В. В. Влияние карбонатной породы на выход и состав продуктов полукоксования диктионемового сланца // Горючие сланцы. 1985. Т. 2. № 2. С. 170—181.
8. Пинскер З. Г. Дифракция электронов. — М., 1949.
9. Вайнштейн Б. К. Структурная электронография. — М., 1956.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию

4. 12. 1986

Повторно 15. 12. 1987

Институт торфа
Академии наук Белорусской ССР
г. Минск

INVESTIGATION OF OIL SHALES BY ELECTRON DIFFRACTOMETRY

This paper considers the application of the electron diffraction method to investigating oil shales. It is shown that the relationship between the organic and mineral matter depends greatly upon temperature. A comparison of interplanar distances during changes in the pyrolysis temperature was carried out by using the electron diffraction method.

The data obtained corroborate the possibility of using this method to investigating complex substances, such as oil shales. It is shown that changes in the interplanar distances correspond to the inflection points in the DTA curves. A specific character of organic matter distribution in the mineral part has been confirmed.

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